

Міністерство освіти і науки України
Уманський національний університет садівництва
Кафедра біології

Н.О. Ляховська, І.Д.Жиляк

Методичні вказівки
до лабораторних занять з аналітичної хімії
для студентів ОР бакалавр спеціальності 181
«Харчові технології»
денної форми навчання

УДК 546 (075.8)

Підготували:

викладач кафедри біології **Н.О. Ляховська, доцент, к.х.н. І.Д. Жилияк**

Затверджено на засіданні кафедри біології (протокол № 8 від 6. 02. 2020 р.)

Методичні вказівки рекомендовані до видання науково-методичною комісією інженерно-технологічного факультету Уманського НУС (протокол № 6 від 29 лютого 2020 р.)

Рецензенти:

В.Ф. Валюк – к.х.н, доцент кафедри хімії, екології та методики їх навчання Уманського державного педагогічного університету ім. П Тичини

Н.М. Осокіна – д.с.-г.н, пофесор кафедри технології зберігання і переробки зерна Уманського національного університету садівництва

Ляховська Н.О. Методичні вказівки до лабораторних занять з аналітичної хімії для студентів ОР бакалавр спеціальності 181 «Харчові технології» денної форми навчання / Н.О. Ляховська, І.Д. Жилияк – Умань : Уманський НУС: Редакційно-видавничий відділ, 2020 – 52 с.

ЗМІСТ

Вступ.....	4
Правила роботи і техніка безпеки в лабораторії хімії.....	5
Вказівки до техніки виконання лабораторних робіт.....	7
Прилади і лабораторний посуд.....	8
Якісний аналіз катіонів.....	12
Лабораторна робота № 1. Якісні реакції катіонів I – II аналітичних груп	14
Лабораторна робота № 2. Якісні реакції катіонів III аналітичної групи.....	19
Лабораторна робота № 3. Аніони I – III аналітичних груп.....	24
Лабораторна робота № 4. Аналіз невідомої речовини.....	39
Лабораторна робота № 5. Титриметричний аналіз. Метод нейтралізації.....	34
Лабораторна робота № 6. Комплексонометрія. Визначення загальної твердості води.....	39
Лабораторна робота № 7. Окисно-відновне титрування. Перманганатометрія	
Лабораторна робота № 8. Рефрактометрія.....	42
Лабораторна робота № 9. Колориметрія.....	49
Додаток. Таблиця розчинності кислот, основ, солей у воді.....	51

ВСТУП

Аналітична хімія – фундаментальна наука, наука про методи аналізу або наука про методи отримання інформації про елементарні об'єкти. На основі фундаментальних законів хімії і фізики вона розробляє принципові методи і прийоми якісного і кількісного аналізу атомного, молекулярного і фазового складу речовини. Аналітична хімія – наукова дисципліна, яка розвиває і застосовує методи, засоби і загальну методологію отримання інформації про склад і природу речовини. Методи аналітичної хімії дають можливість фахівцям у галузі біології проводити аналітичні дослідження сировини і готової продукції з метою покращення її якості.

Перед аналітичною хімією стоїть ряд завдань, викликаних сучасними потребами і проблемами. Серед них є розробка методів якісного виявлення і кількісного визначення багатьох хімічних елементів, вміст яких зараз почав контролюватись, численних органічних речовин, які є біологічно активними або харчовими добавками, речовин із різних груп пестицидів чи інших засобів догляду за рослинами у рослинній та тваринній сировині.

Вивчення теоретичних положень аналітичної хімії, властивостей розчинів і сполук дає можливість студентам проводити якісний і кількісний аналіз. Вивчення методів якісного і кількісного аналізу на лабораторних заняттях формує уміння і навички лабораторного експерименту, необхідні при подальшому вивченні дисциплін фахового спрямування.

Хімія – наука експериментальна, тому вивчити її без практичної роботи у лабораторії неможливо. Для майбутнього біолога дуже важливо здобути практичні навички роботи з хімічними речовинами, спостерегати їх переутворення, досліджувати якісний і кількісний склад речовин і сумішей.

У методичних матеріалах рекомендовано проведення аналізу катіонів дробно-систематичним методом за сульфідною класифікацією. Аналіз аніонів здійснюється дробним методом.

Після вивчення реакцій на йони кожної аналітичної групи студенти виконують контрольні задачі.

Правила роботи і техніка безпеки в хімічній лабораторії

1. Робоче місце тримати в чистоті і порядку, дотримуватися правил техніки безпеки. На столі не тримати зайвих речей.

2. Працювати в хімічній лабораторії в захисному халаті.

3. Під час виконання лабораторних дослідів бути максимально обережним, пам'ятаючи, що неохайність, неуважність, недостатня обізнаність із властивостями речовин може спричинити нещасний випадок.

4. Уважно читати етикетку на посуді з речовиною, яку берете для дослідів.

5. Реактиви, дистильовану воду, електроенергію використовувати економно.

6. Реактиви для дослідів слід брати тільки в тих кількостях, які зазначені в інструкції, або у такій кількості, щоб вона закрила лише дно пробірки, а розчин зайняв не більше $1/6$ об'єму пробірки.

7. Під час користування реактивами дотримуватись правил:

а) склянки загального користування тримати закритими і відкривати тільки під час роботи;

б) невикористані реактиви не висипати і не виливати в ті ж склянки, з яких вони взяті;

в) залишки розчинів, що містять Аргентум, Меркурій, Плюмбум, Бром, Йод виливають в спеціальні зливні склянки у витяжній шафі;

г) при наливанні рідин брати посудину з реактивом так, щоб етикетка знаходилася з боку долоні, краплю рідини слід зняти з краю посудини іншою посудиною, щоб рідина, яка стікатиме по склу, не псувала етикетку і не опекла руку;

д) посудину, з якої взяли реактив, відразу ж закрити пробкою і поставити на місце;

е) не міняти пробки чи кришки від реактивів;

є) піпетки для вимірювання точного об'єму розчину повинні бути сухими.

8. Без дозволу викладача не проводити не заплановані дослідів.

9. Під час нагрівання розчинів у пробірці користуватися пробіркодержачем і стежити за тим, щоб отвір пробірки не був спрямований у бік обличчя та працюючих поряд, бо рідина через перегрівання може викинутися з пробірки.

10. При нагріванні пробірку спочатку прогрівають по всій довжині, а потім там, де речовина.

11. Скляні посудини, які нагрівають на електроплитці, повинні бути зовні сухими і ставати їх необхідно на холодну плитку.

12. Скляний посуд, в якому проводять нагрівання, кип'ятіння, прожарювання, повинен бути термостійким, про що свідчить відповідне маркування.

13. У мірному скляному посуді нагрівати, кип'ятити, прожарювати не бажано, так як він деформується і втрачає точність.

14. Не заглядати в посудину, якій нагрівається речовина чи відбувається реакція, і не нахилитись над посудиною, в яку наливається будь-яка рідина, робити це потрібно на віддалі від себе.

15. Ніякі речовини не пробувати на смак.

16. Для визначення запаху речовини направляти повітря до себе рухом руки. Сильні отрути нюхати не можна!

17. Всі дослідження з отруйними, неприємно пахучими і концентрованими речовинами проводити у витяжній шафі.

18. Розбавлення концентрованих кислот проводять доливанням кислоти у воду (а не навпаки) невеликими порціями при постійному перемішуванні.

19. З концентрованими кислотами (особливо сульфатною) працювати тільки у витяжній шафі, використовувати невеликі порції і тримати на витягнутих руках.

20. Активні метали, такі як натрій, не можна брати незахищеними руками, щоб не отримати опік.

21. Гарячий посуд ставити на керамічну плитку чи спеціальну підставку.

22. Спиртівки з рідким спиртом перед використанням підготувати до роботи – підняти диск з гнітом і випустити пари спирту, які зібралися в резервуарі. Для припинення горіння накрити полум'я, підставивши кришку чи ковпачок збоку, не дмухати на вогонь.

23. Не вживати їжу в хімічній лабораторії.

24. При потраплянні їдких речовин (кислот, лугів) на шкіру потрібно швидко змити їх великою кількістю проточної води. Для нейтралізації залишків кислоти обробити вражену ділянку розчином харчової соди, а залишків лугу – 1%-им розчином оцтової кислоти. Через 1-2 хвилини знову змити проточною водою і накласти суху серветку.

25. Після закінчення роботи прибрати своє робоче місце, ретельно вимити руки, відключити воду, вимкнути електроприлади.

До проведення хімічного експерименту ставляться підвищені вимоги:

1) Теоретична підготовка до лабораторного хімічного експерименту є частиною самостійної домашньої роботи студентів. Вона, як правило, включає елементи теорії та записування методик проведення дослідів у лабораторний зошит.

На обкладинці або першій сторінці зошита слід написати прізвище студента, його ініціали, номер групи, назву предмета, що вивчається. Записи в зошиті включають: назву роботи та дату її виконання, коротке теоретичне обґрунтування експерименту, умови його виконання, рівняння реакцій, розрахунки результатів, висновки та відповіді на поставлені запитання.

2) Під час виконання хімічного експерименту слід дотримуватись правил, перелічених нижче:

1. Перед проведенням дослідів скласти план-конспект експерименту.
2. Дотримуватись запобіжних заходів, перелічених в інструкції з техніки безпеки. Виконувати експеримент лише в захисному одязі.
3. Робоче місце в лабораторії (хімічний стіл з покриттям з лінолеуму або оброблений спеціальними речовинами, які надають стійкості проти дії хімічних реактивів) слід тримати в чистоті та порядку. На лабораторному столі можуть бути лише конспекти, письмове приладдя, прилади для виконання експерименту.
4. При користуванні хімічними реактивами слід дотримуватись таких правил:
 - а) реактиви загального користування не можна довго залишати на своєму робочому місці або перекладати з однієї полиці на іншу;
 - б) всі склянки з розчинами тримати закритими і відкривати їх тільки під час використання;
 - в) сухі реактиви брати лише чистим шпателем, спеціальною ложкою, сухою пробіркою;
 - г) невикористані залишки реактивів забороняється виливати назад у склянки, з яких вони взяті; їх збирають у спеціально призначений для цього посуд;
 - д) при роботі з концентрованими кислотами чи лугами під посудину з ними підкладають пластинки, стійкі проти дії агресивного середовища; якщо розлилася кислота або луг їх потрібно спочатку засипати піском або витерти ганчіркою, а потім змити залишки водою і, в разі потреби, нейтралізувати це місце;

е) для нагрівання розчинів у хімічній лабораторії слід використовувати лише стандартизовані нагрівні прилади: газові пальники, спиртівки, водяні та піщані бані, муфельні печі (рис 1.).

5. Після закінчення роботи кожен студент зобов'язаний прибрати своє робоче місце, вимкнути всі газові та електричні прилади, ретельно вимити посуд і здати його черговому і лаборанту.

6. Зміни при проведенні експерименту без дозволу викладача заборонені.

Прилади і лабораторний посуд

У хімічних лабораторіях використовують різноманітний посуд загального призначення, матеріал та форма якого зумовлені функціональним призначенням. Підготовка посуду до роботи є важливим етапом; від чистоти посуду залежить точність аналізів.

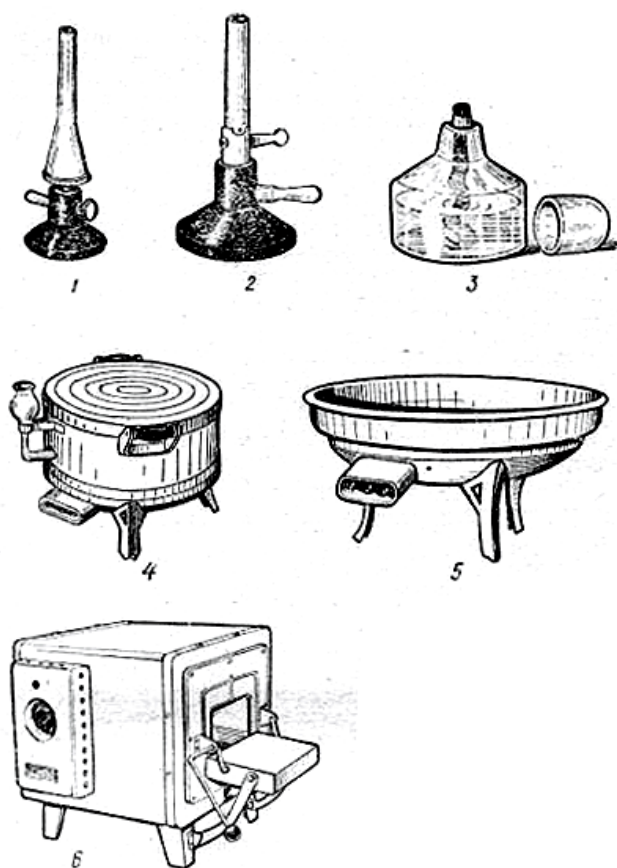


Рис. 1. Нагрівні прилади:

1 – газовий пальник Теклю; 2 – газовий пальник Бунзена; 3 – спиртівка; 4 – водяна баня; 5 – піщана баня; 6 – муфельна піч

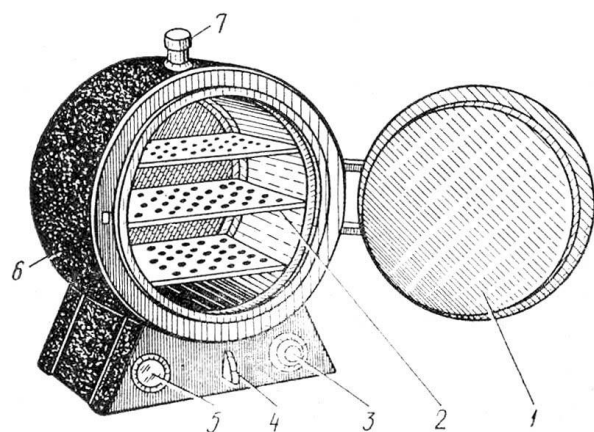


Рис. 2. Електрична сушильна шафа

1 – дверцята; 2 – камера з полицками;
3 – рукоятка терморегулятора;
4 – вимикач;
5 – сигнальна лампа; 6 – ізоляційних кожух;

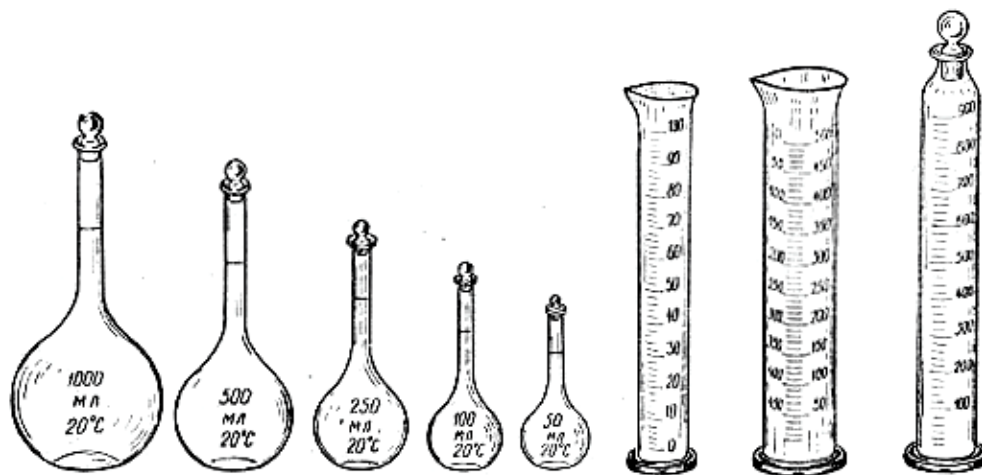


Рис. 3. Мірні колби та мірні циліндри

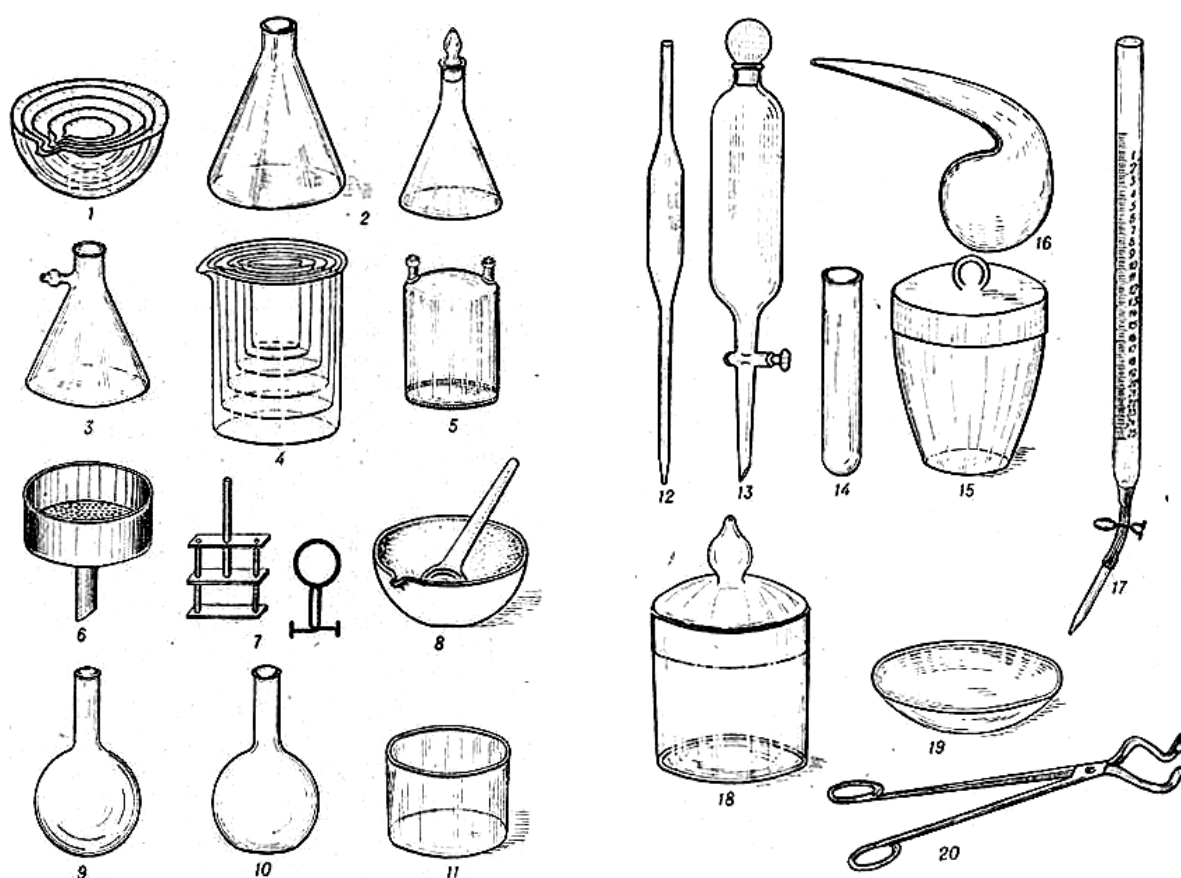


Рис. 4. Хімічний посуд та лабораторні пристосування:

1 – випарювальні чашки; 2 – конічні колби; 3 – колба Бунзена; 4 – хімічні стакани; 5 – склянка Вульфа; 6 – лійка Бюхнера; 7 – затискачі Гофмана та Мора; 8 – фарфорова ступка з товкачем; 9 – круглодонна колба; 10 – плоскодонна колба; 11 – кристалізатор; 12 – піпетка; 13 – ділильна лійка; 14 – пробірка; 15 –

тигель з кришкою; 16 – реторта; 17 – бюретка; 18 – бюкс; 19 – годинникове скельце; 20 – тигельні щипці

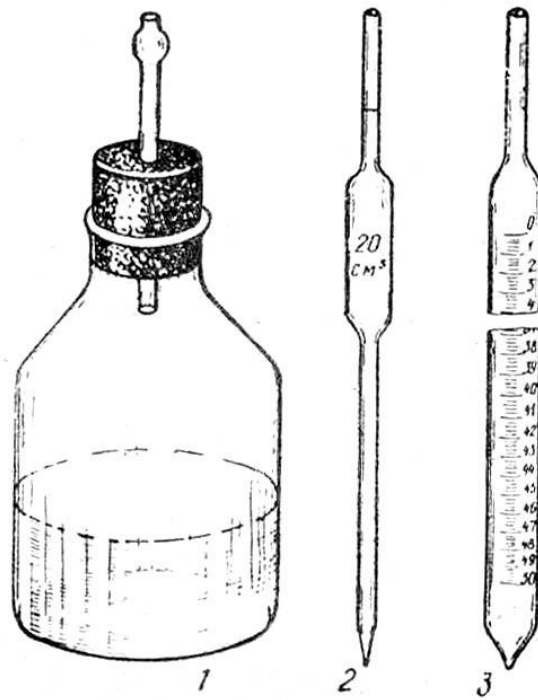


Рис. 5. Піпетки: 1 – автоматична; 2 – Мора; 3 – градуйована

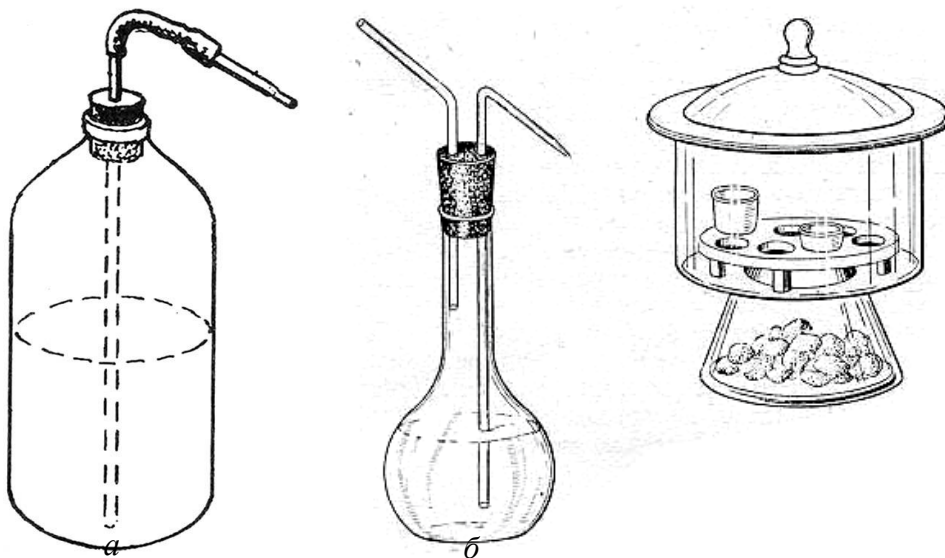


Рис. 6. Промивалки:

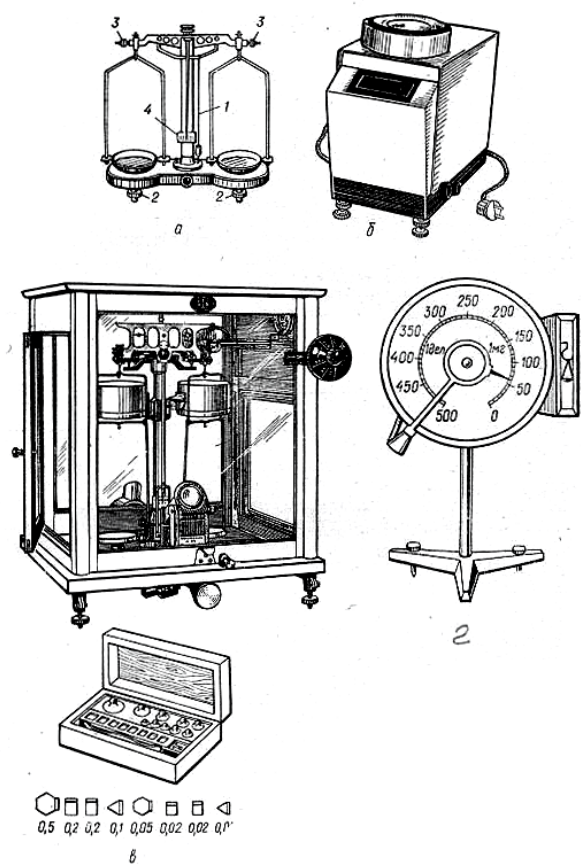
а – поліетиленова, б – скляна

Рис. 7. Ексикатор

Зважування речовин

Для визначення маси речовини в хімічній лабораторії використовують технохімічні, електричні квадрантні, аналітичні та торсійні терези. Якщо зважування проводять з точністю до 0,01г, використовують технохімічні або електричні квадрантні терези. Для зважування з точністю до 0,0001 або 0,00001г слід користуватися аналітичними терезами. За допомогою торсійних терезів зважують з точністю до 0,001г.

Набір різноважок для зважування входить до комплекту терезів. Беруть окремі важки лише пінцетом, зберігають їх у спеціальному футлярі, щоб захистити від бруду та корозії.



Терези бажано встановлювати в окремій кімнаті на рівній поверхні, яка не може вібрувати; їх потрібно захищати від різких коливань температури та дії прямого сонячного проміння.

Рис. 8. Терези:

а – технохімічні; б – квадрантні електричні (ВЛТ-500); в – аналітичні (ВЛА-200) з важками; г – торсійні

ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ КАТІОНІВ

Якісний аналіз неорганічних сполук дозволяє встановити склад як індивідуальних неорганічних сполук, так і їх сумішей.

Більшість неорганічних сполук є електролітами і у водних розчинах знаходяться у вигляді іонів. У зв'язку з цим якісний аналіз неорганічних сполук поділяють на аналіз катіонів і аніонів. У більшості випадків при аналізі катіонів присутність одних іонів заважає визначенню інших тому, що специфічних реакцій на окремі іони мало. У зв'язку з цим виявлення іонів найчастіше проводять за допомогою систематичного ходу аналізу. Якщо в пробі, що аналізується, знаходиться невелика кількість катіонів і усунути їх заважаючий взаємний вплив порівняно нескладно, застосовують дробний аналіз. Аналіз аніонів (за винятком особливих випадків) найчастіше виконують дробним методом.

Існує декілька методів систематичного ходу аналізу катіонів: сульфідний, аміачно-фосфатний, кислотно-основний тощо.

Історично першим був сульфідний метод аналізу, запропонований в 1871 році російським вченим М. О. Меншуткіним. В основі поділу катіонів на аналітичні групи у цьому методі лежить різна розчинність сульфідів катіонів у залежності від рН середовища (табл. 1). Головним недоліком цього методу є застосування високотоксичного сірководню. У зв'язку з цим, останнім часом частіше застосовують аміачно-фосфатний метод, оснований на різній розчинності фосфатів катіонів (табл. 2), і кислотно-основний, оснований на різній розчинності гідроксидів і деяких солей, утворених цими катіонами і сильними кислотами (табл. 3).

У методичних вказівках описано якісний аналіз катіонів сульфідним методом.

Таблиця 1

Класифікація катіонів за сульфідним методом

Група	Катіони	Груповий реагент	Розчинність сполук
1	K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+}	Немає	Сульфіди, карбонати*, хлориди та гідроксиди* розчиняються у воді
2	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}	$(NH_4)_2CO_3$, $NH_3 \cdot H_2O + NH_4Cl$, рН=9,25	Карбонати, не розчиняються у воді
3	Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} ,	$(NH_4)_2S$, $NH_3 \cdot H_2O + NH_4Cl$, рН=9,25	Сульфіди, не розчиняються у воді**, але розчиняються в розведених кислотах
4	Cu^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , $Sn(IV)$, $Sb(III)$, $Sb(V)$, $As(III)$, $As(V)$	H_2S , HCl , рН=0,5	Сульфіди, не розчиняються у воді і розведених кислотах
5	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+}	HCl	Хлориди, не розчиняються у воді і розведених кислотах

Примітка* – за виключенням Mg^{2+} ; ** – сульфіди Cr^{3+} і Al^{3+} розкладаються водою

Класифікація катіонів за аміачно-фосфатним методом

Група	Катіони	Груповий реагент	Розчинність сполук
1	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	Немає	Хлориди, не розчиняються у воді
2	Sn^{2+} , Sn (IV), Sb (III), Sb (V),	HNO_3	Метасурм'яна і метаолов'яні кислоти, не розчиняються у воді
3	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, конц. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Фосфати, не розчиняються у воді і в надлишку аміаку
4	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, конц. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Фосфати, не розчиняються у воді, але розчиняються в надлишку аміаку
5	K^+ , Na^+ , NH_4^+	Немає	Хлориди, нітрати і фосфати, розчиняються у воді

Класифікація катіонів за кислотно-основним методом

Група	Катіони	Груповий реагент	Розчинність сполук
1	K^+ , Na^+ , NH_4^+	Немає	Хлориди, сульфати і гідроксиди, розчиняються у воді
2	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	2М HCl	Хлориди, не розчиняються у воді
3	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}	1М H_2SO_4	Сульфати, не розчиняються у воді
4	Al^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+}	Надлишок 4М NaOH	Гідроксиди не розчиняються у воді, але розчиняються в надлишку лугу
5	Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Bi^{3+}	Надлишок 25% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Гідроксиди, не розчиняються у воді, надлишку лугу і аміаку
6	Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+}	Надлишок 25% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Гідроксиди не розчиняються у воді, надлишку лугу, але розчиняються в надлишку аміаку

Якісні реакції катіонів I – II аналітичних груп

Мета: освоїти якісний аналіз катіонів I – II аналітичних груп, навчитися виявляти катіони груповими та специфічними реактивами, формувати навички хімічного експерименту.

Реактиви та обладнання: 0,1 н розчини досліджуваних солей (солей натрію, калію, амонію, магнію, кальцію, барію), натрій гідроксиду, хлоридної кислоти, сульфатної кислоти, амоній гідроксиду, динатрійгідроген ортофосфату, калій гексагідроксостибіату(V), натрій гексанітрокобальтату(III), реактиву Несслера, магнезону, амоній карбонату, калій дихромату, амоній оксалату, натрій сульфату; універсальний індикатор, штативи з пробірками, скляні палички, тримачі, спиртівки, сірники.

Інформаційна частина

Класифікація катіонів за аналітичними групами полягає в розчинності деяких утворених ними солей. Відповідно до класифікації, яку запропонував Н.А. Меншуткін, всі йони металів (катіони) діляться на великі групи:

а) йони, які осаджуються сірководнем чи сульфідом амонію;

б) йони, які не осаджуються зазначеними реактивами.

Йони металів, сульфідні яких розчиняються у воді, поділяють в свою чергу на йони, осаджувані і неосаджувані карбонатом амонію.

Отже, сірководень, сульфід амонію і карбонат амонію є загальними, чи груповими реактивами, здатними до взаємодії з групою іонів.

Відповідно до сульфідної класифікації до I аналітичної групи катіонів належать: NH_4^+ , K^+ , Na^+ та Mg^{2+} . Сюди також відносять іони Li^+ , Rb^+ , та Cs^+ .

I група катіонів не має групового реактиву. Для відкриття катіонів цієї групи користуються спеціальними реактивами окремо для кожного йона.

До II аналітичної групи катіонів належать Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} . Хлориди та нітрати цих катіонів розчиняються у воді. Розбавлена сульфатна кислота утворює з катіонами II групи осад білого кольору. Розчинність сульфатів зменшується від кальцію до барію. Карбонат амонію (**груповий реактив**) осаджує з нейтральних розчинів катіони Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} у вигляді осадів карбонатів білого кольору, які добре розчиняються в мінеральних кислотах. Основи, утворені цими катіонами, є досить сильними, сила їх зростає від кальцію до барію. Сульфідні катіонів II групи добре розчинні, а карбонати, фосфати і оксалати нерозчинні у воді.

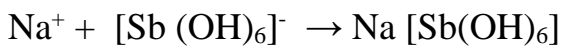
Практична частина

Реакції катіонів I аналітичної групи

Характерні реакції натрій-катіону Na^+

1. Реакція з калію гексагідроксостибіатом (V) $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$

Катіони натрію утворюють з калію гексагідроксостибіатом (V) в нейтральному середовищі білий дрібнокристалічний осад натрію гексагідроксостибіату (V) $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$:



З розведених розчинів осад випадає повільно або взагалі не випадає. В сильно лужному середовищі осад не утворюється, а із сильно кислих розчинів виділяється білий аморфний осад метасурьмяної кислоти HSbO_3 , який помилково можна прийняти за осад натрію гексагідроксостибіату (V) $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Тому за утворенням білого осаду ще не можна зробити висновок про присутність катіонів натрію: необхідно, розглядаючи під мікроскопом, переконатися в тому, що цей осад – кристалічний. Реакцію проводять на холод. Заважають катіони магнію, амонію, літію.

Хід роботи. До 1 мл досліджуваного розчину NaCl у пробірці додати 3–5 крапель розчину реактиву $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Пробірку охолоджують і потирають скляною паличкою по внутрішній поверхні пробірки з розчином. З часом з'являється дрібнокристалічний білий осад.

2. Реакція забарвлення полум'я сполуками натрію

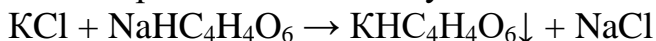
Леткі солі натрію забарвлюють полум'я газового пальника в жовтий колір. Реакція високочутлива. Відкриваний мінімум складає $1 \cdot 10^{-4}$ мкг.

Хід роботи. На кінчику графітового стержня (або ніхромової дротинки) вносять у безбарвну частину полум'я газового пальника кристалики натрію хлориду (або іншої леткої солі натрію). Спостерігається забарвлення полум'я в яскраво-жовтий колір. Забарвлення не щезає протягом декількох секунд.

Характерні реакції калій-катіону

1. Реакція з натрію гідротартратом $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$

Катіони калію при реакції з натрію гідротартратом (або з винною кислотою в присутності натрію ацетату) в нейтральному середовищі утворюють малорозчинний у воді калію гідротартрат $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, який випадає у вигляді білого кристалічного осаду:



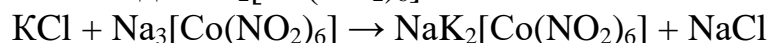
Утворення осаду прискорюється при потиранні стінок пробірки скляною паличкою.

Осад розчиняється в кислотах з утворенням винної кислоти і в лугах – з утворенням середніх тартратів. Заважають катіони амонію (утворюють осад складу $\text{NH}_4\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$), катіони Rb^+, Cs^+ . Реакцію можна проводити мікрокристалоскопічно.

Хід роботи. В пробірку вносять 2-3 краплі розчину солі калію додають, 2 краплі розчину $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ і потирають внутрішні стінки пробірки скляною паличкою. Через деякий час виділяється білий кристалічний осад. Осад, що утворився, скаламучують і за допомогою піпетки переносять у три пробірки. Досліджують відношення осаду до мінеральних кислот, лугів і гарячої дистильованої води.

2. Реакція з натрію гексанітрокобальтатом (III) $\text{Na}_3 [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$

Катіони калію в достатньо концентрованих розчинах в оцтовокислому ($\text{pH}=3$) або нейтральному середовищі утворюють з розчинним у воді $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ жовтий кристалічний осад $\text{NaK}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$:



З розведених розчинів осад випадає повільно, при стоянні розчину. В сильно кислому середовищі утворюється нестійка кислота $\text{H}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, яка швидко розкладається. В лужному середовищі випадає бурий осад кобальту (III) гідроксиду. Для проведення реакції використовують **свіжоприготовлений водний розчин** $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, оскільки з часом цей реагент розкладається. Заважають катіони Li^+ , NH_4^+ , які також утворюють жовті осад.

Хід роботи. В пробірку вносять 2–3 краплі розчину солі калію і 2–3 краплі свіжоприготовленого водного розчину $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Випадає жовтий осад $\text{NaK}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Якщо осад не утворюється, то внутрішні стінки пробірки протирають скляною паличкою.

3. Реакція забарвлення полум'я солями калію

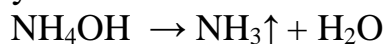
Леткі солі і другі леткі сполуки калію при внесенні їх в полум'я газового пальника забарвлюють його в фіолетовий колір.

Хід роботи. На кінчику графітового стержня (або ніхромової дротинки) вносять у безбарвну частину полум'я газового пальника кристалики калію хлориду (або іншої леткої солі калію). Спостерігається забарвлення полум'я в фіолетовий колір. Забарвлення полум'я солей калію в присутності солей натрію розглядають через синє скло.

Характерні реакції амоній-катіону NH_4^+

1. Реакція розкладу солей амонію лугами

Солі амонію в розчинах лугів розкладаються з виділенням газоподібного аміаку:



Хід роботи. В пробірку вносять 8–10 крапель розчину солі амонію, додають такий же об'єм розчину NaOH або KOH і обережно нагрівають (на водяній бані). До отвору пробірки підносять зволожений універсальний індикаторний папір, не торкаючись стінок пробірки. Пари аміаку, які виділяються, забарвлюють універсальний індикаторний папір в синій колір.

2. Дія реактиву Несслера $\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$

Катіони амонію утворюють з реактивом Несслера червоно-бурій осад:

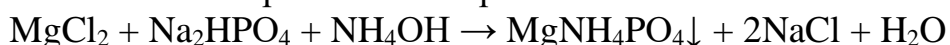


Хід роботи. До кількох крапель розчину хлориду амонію додати 2–3 краплі реактиву Несслера по внутрішній стінці пробірки. Спостерігати утворення буро-коричневого осаду.

Характерні реакції магній-катіону Mg^{2+}

1. Дія розчину натрію гідрофосфату Na_2HPO_4

До 1-2 крапель розчину магнію хлориду додають по 2 краплі розчину NH_4Cl , 2М розчину аміаку і краплю розчину Na_2HPO_4 . Зазначте колір осаду, що утворився, запишіть повне і скорочене йонні рівняння.



2. Реакція з магнезоном-1 (пара нітробензол-азорезорцин)

Лужний розчин магнезону утворює з йонами магнію колоїдний розчин або осад (в залежності від концентрації), який забарвлюється в блакитний колір. Досліджуваний розчин повинен мати лужне середовище.

Хід роботи. До 5 крапель слабо лужного розчину солі магнію додати 2 краплі розчину магнезону. Спостерігайте зміну забарвлення.

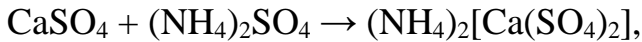
Реакції катіонів II аналітичної групи

1. Реакція із сульфатною кислотою

До 2–3 крапель розчинів солей кальцію, барію, стронцію додають послідовно по 2–3 краплі 1М розчину сульфатної кислоти та по 3–5 крапель етилового спирту. Зазначте колір осадів, що утворилися, та поясніть, чому сульфати катіонів 3-ої групи осаджуються по-різному.

Досліджують відношення осадів до дії розчинів мінеральної та оцтової кислот.

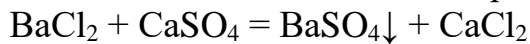
Осад кальцію сульфату розчиняється в насиченому водному розчині амонію сульфату з утворенням комплексу $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$:



що дозволяє відокремити катіони кальцію від катіонів стронцію і барію.

2. Дія гіпсової води (насиченого розчину кальцію сульфату)

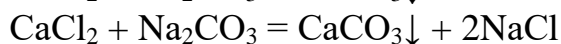
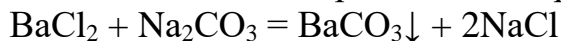
До 2–3 крапель розчину солей барію, стронцію, кальцію додають по 3–4 краплі гіпсової води. Зазначте колір осадів, що утворилися.



Досліджують відношення осадів до дії розчинів мінеральної та оцтової кислот.

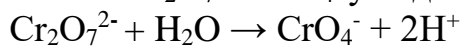
3. Дія розчину натрію карбонату

До 2–3 крапель розчинів солей барію, стронцію, кальцію додають 2–3 краплі розчину натрію карбонату. Зазначте колір осадів, що утворилися. Досліджують відношення осадів до дії розчинів мінеральної та оцтової кислот.

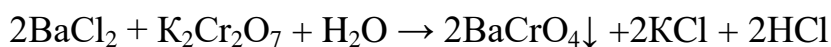


4. Дія розчину калію дихромату $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Дихромат калію з розчинними солями барію утворює жовтий осад BaCrO_4 , так як йони $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ і CrO_4^{2-} у водному розчині знаходяться в рівновазі:



Хід роботи. До 2–3 крапель розчинів солей барію, стронцію, кальцію додають по 2–3 краплі розчину калію дихромату. Зазначте колір осадів, що утворилися. Досліджують відношення осадів до дії розчинів мінеральної та оцтової кислот.

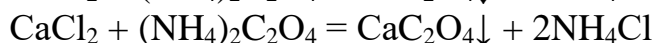
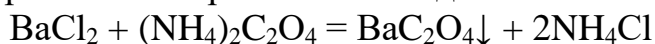


5. Мікрокристалоскопічна реакція на катіони кальцію

На предметне скло наносять краплю розчину солі кальцію, додають 1 краплю 1М розчину сірчаної кислоти, упарюють на водяній бані до появи кромки по краях краплі і розглядають її під мікроскопом. Зазначте колір та форму кристалів, що утворилися.

6. Реакція катіонів кальцію з амонію оксалатом (груповий реактив)

Катіони кальцію з амонію оксалатом утворюють білий кристалічний осад кальцію оксалату. Катіони барію і стронцію також з амонію оксалатом утворюють білі кристалічні осад.



Всі осади розчиняються в мінеральних кислотах. Кальцію оксалат не розчинний в оцтовій кислоті на холоді і при нагріванні, барію оксалат – не розчинний в оцтовій кислоті на холоді і розчинний при нагріванні, стронцію оксалат – частково розчиняється в оцтовій кислоті на холоді і повністю при нагріванні.

Хід роботи. До 2–3 крапель розчину солі кальцію додають 2–3 краплі розчину амонію оксалату. Досліджують відношення одержаного осаду до дії розчинів мінеральної та оцтової кислот на холоді і при нагріванні.

7. Реакція забарвлення полум'я солями барію, стронцію, кальцію

Очищеною розжареною ніхромовою петлею, змоченою розчином HCl, захоплюють кристали солі відповідного катіону або краплину розчину відповідного катіону і вносять у безбарвне полум'я газового пальника. Відмічають колір полум'я.

Контрольні запитання.

1. Які катіони відносяться до I аналітичної групи?
2. Які сполуки катіонів I групи застосовуються у медицині?
3. Якими реакціями відкривають йони Na^+ , K^+ , NH_4^+ ? Написати рівняння відповідних реакцій.
4. Як видаляють солі амоніаку з розчину?
5. Опишіть хід аналізу суміші катіонів I аналітичної групи. Написати рівняння відповідних реакцій.
6. В присутності яких йонів I групи неможливо відкрити K^+ ?
7. Які умови реакції відкриття йону Na^+ ?
8. Який специфічний реактив на магній-йон? Написати рівняння реакції, вказати колір утвореного осаду.
9. Яке середовище повинно бути при відкритті K^+ ?
10. На якій властивості засновано відділення катіону NH_4^+ від Na^+ , K^+ ? Написати рівняння.
11. Чи є групові реактиви на катіони I і II аналітичних груп?
12. За допомогою яких реакцій можна відкрити катіон Na^+ ?
13. Які пірохімічні реакції застосовуються при відкритті K^+ ? Описати.
14. Які катіони входять до складу II аналітичної групи?
15. Якими специфічними реакціями можна відкрити катіони Ca^{2+} , Ba^{2+} ? Написати рівняння відповідних реакцій.

Якісні реакції катіонів III аналітичної групи

Мета: вивчити якісні аналітичні реакції катіонів III аналітичної групи, набути навички хімічного експерименту

Реактиви та обладнання: 0,1 н розчини досліджуваних солей (алюмінію, феруму(II), феруму(III), мангану(II), цинку), натрій гідроксиду, амоній гідроксиду, амоній роданіду, калій гексаціаноферату(II), калій гексаціаноферату(III), амоній сульфід (або натрій сульфід); універсальний індикатор, штативи з пробірками, скляні палички, тримачі, спиртівки, сірники.

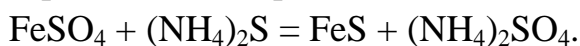
Інформаційна частина

До третьої аналітичної групи належать катіони Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} та Zn^{2+} . До цієї ж групи відносяться іони деяких рідкісних металів – Be^{2+} , $Ce(IV)$, $Ti(IV)$, $Zr(IV)$, $Th(IV)$.

Груповим реагентом цієї групи є сульфід амонію в нейтральному або слабколужному середовищі. Сульфід, що утворюється, нерозчинний у воді. Цим катіони третьої групи відрізняються від катіонів першої та другої груп. На відміну від четвертої та п'ятої аналітичних груп сульфід катіонів третьої групи розчиняються в розведених кислотах. Катіони третьої групи не осаджуються сірководнем, тому що H_2S – дуже слабка кислота і концентрація сульфід-іонів в розчині недостатня для досягнення добуток розчинності сульфідів катіонів третьої групи (за винятком ZnS).

При дії групового реагента – сульфід амонію – на катіони третьої аналітичної групи в нейтральному або слабколужному середовищі утворюються сульфід FeS , Fe_2S_3 , NiS , CoS , ZnS , MnS та гідроксиди $Al(OH)_3$ та $Cr(OH)_3$.

Сульфід катіонів третьої групи мають різне забарвлення: FeS , Fe_2S_3 , NiS та CoS – чорного кольору, ZnS – білого, MnS – тілесного. Вони осаджуються при дії $(NH_4)_2S$ на розчинні солі металів в нейтральному або слабколужному середовищі. Наприклад:



Al^{3+} та Cr^{3+} , на відміну від інших катіонів цієї групи, при дії $(NH_4)_2S$ утворюють не сульфід, а гідроксид: $Al(OH)_3$ – білого кольору та $Cr(OH)_3$ – сірозеленого або сірофіолетового кольору. Це пояснюється тим, що сульфід алюмінію та хрому миттєво гідролізують.



Практична частина

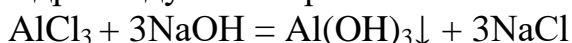
Характерні реакції алюміній-катиону Al^{3+}

1. Реакція з лугами

Луги KOH, NaOH виділяють з розчинів солей алюмінію аморфний білий осад.

Хід роботи. До 3–4 крапель розчину солі алюмінію додають по 3–4 краплі розчину натрію гідроксиду. Зазначте колір осаду, що утворився.

Досліджують відношення одержаних осадів до дії надлишку розчинів натрію гідроксиду та мінеральних кислот.



2. Реакція з гідроксидом амонію NH_4OH

Гідроксид амонію осаджує йон алюмінію у вигляді гідроксиду, який нерозчинний в надлишку гідроксиду амонію.

Хід роботи. До 4–5 крапель розчину солі алюмінію додають по 3–4 краплі розчину гідроксиду амонію. Перевірити розчинність осаду в надлишку NH_4OH .

3. Утворення алізаринового лаку

Алізарин утворює в аміачному середовищі з $Al(OH)_3$ важкорозчинну сполуку яскраво-червоного кольору (алюмінієвий лак), нерозчинну в оцтовій кислоті.

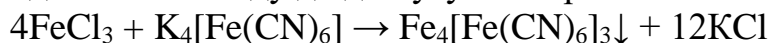
Хід роботи. На фільтрувальний папір нанесіть 2–3 краплі розчину, що містить Al^{3+} , потім потримайте над склянкою з концентрованим розчином аміаку. Катион Al^{3+} осаджується у вигляді алюмінію гідроксиду. На одержану вологу пляму помістіть краплину спиртового розчину алізарину і знову потримайте в парах аміаку, при цьому алізарин забарвлюється в червоно-фіолетовий колір, оскільки утворюється алізаринат амонію. Для руйнування маскуючого забарвлення обережно підсушіть фільтрувальний папір над полум'ям пальника (або обробіть 1M розчином оцтової кислоти), забарвлення стане блідно-жовтим, а пляма алізаринового лаку набуде рожево-червоного забарвлення. Присутність катіонів Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{3+} та ін. заважають відкриттю катиону Al^{3+} таким способом, тому визначення катиону Al^{3+} в цьому випадку проводять таким чином: на фільтрувальний папір наносять краплину розчину $K_4[Fe(CN)_6]$, а потім в центр плями вносять краплину досліджуваного розчину, що містить Al^{3+} . Після цього одержують пляму, яка складається із забарвленої центральної частини і водяного безбарвного кільця. Осад містить катіони Zn^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{2+} та ін. і частково Cr^{3+} , а катион Al^{3+} міститься в периферійній частині. Цю пляму витримують над парами аміаку, який осаджує катион Al^{3+} в вигляді алюмінію гідроксиду. Потім цю пляму перекреслюють капіляром, який містить алізарин, знову обробляють парами аміаку і висушують, тримаючи папір високо над полум'ям пальника, або обробляють 1M розчином оцтової кислоти. При

наявності катіону Al^{3+} зовнішня частина кільця в тих місцях, які перекреслені алізарином, забарвлюється в оранжево-червоний колір.

Характерні реакції ферум(III)-катіону

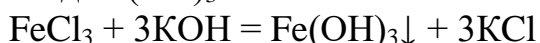
1. Дія розчину калію гексаціаноферату (II) $K_4[Fe(CN)_6]$

Хід роботи. До 2–3 крапель розчину солі феруму (III) додають 2 краплі розчину $K_4[Fe(CN)_6]$. Зазначте колір осаду, що утворився. Дослідіть відношення осаду до дії лугу і мінеральної кислоти.



2. Взаємодія з лугами

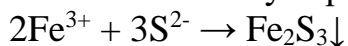
Їдкі ліги та гідроксид амонію з йонами феруму(III) утворюють червоно-бурий осад $Fe(OH)_3$:



Хід роботи. До 3–5 крапель розчину $FeCl_3$ додати 2–3 краплі розчину лугу. Дослідити відношення утвореного осаду до кислот і лугів.

3. Реакція з сульфід-іонами

Катіони Fe^{3+} утворюють з сульфід-іонами в нейтральному або слабкоаміачному середовищі чорний осад феруму (III) сульфідіду:



Осад розчиняється в мінеральних кислотах.

Хід роботи. В пробірку вносять 3–4 краплі розчину солі феруму (III) і доливають 2-3 краплі Na_2S або $(NH_4)_2S$, або сірководневої води. Випадає чорний осад феруму(III) сульфідіду.

4. Реакція з роданідом амонію

Роданіди з солями тривалентного феруму утворюють розчинні комплекси криваво-червоного кольору. Ця реакція специфічна і дуже чутлива.



Хід роботи. До кількох крапель розчину солі феруму(III) додати 2-3 краплі розчину роданіду амонію. Спостерігати утворення осаду.

5. Реакція з сульфосаліциловою кислотою

Катіон Fe^{3+} реагує в водних розчинах із сульфосаліциловою кислотою з утворенням забарвлених комплексів. В залежності від рН середовища і співвідношення реагуючих компонентів склад і забарвлення комплексів, що утворюються, можуть бути різними. Так, при рН~(2-2,5) домінують комплекси червоного кольору, при рН~(4-8) – бурого і при рН~(9-11,5) – жовтого. Найбільш стійкий комплекс жовтого кольору, що містить ферум (III) і аніони сульфосаліцилової кислоти в мольному співвідношенні ферум (III) : сульфосаліцилат-аніон = 1 : 3, тобто на один атом феруму приходить три сульфосаліцилатних ліганди. Цей комплекс домінує в аміачному розчині. Точна будова комплексів невідома.

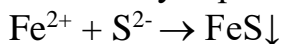
Хід роботи. В пробірку вносять ~5 краплин розчину солі феруму (III), доливають ~10 краплин розчину сульфосаліцилової кислоти і ~0,5мл концентрованого розчину аміаку. Розчин набуває жовтого забарвлення.

Якщо замість розчину аміаку долити ~1 мл розчину HCl (1:1), то одержуємо не жовтий, а червоний розчин.

Характерні реакції ферум(II)-катиону

1. Реакція з сульфід-іонами

Катіони Fe^{2+} утворюють з сульфід-іонами в нейтральному або аміачному середовищі чорний осад феруму(II) сульфід:

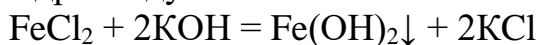


Осад розчиняється в розведених мінеральних кислотах і в оцтовій кислоті.

Хід роботи. В пробірку вносять 3-4 кр. розчину солі феруму (II) і доливають 2-3 кр. Na_2S або $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Випадає чорний осад феруму (II) сульфід.

2. Реакція з лугами

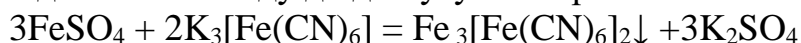
З їдкими лугами йони Fe^{2+} утворюють брудно-зелений осад ферум(II) гідроксиду, який поступово буріє, окислюючись киснем повітря до ферум(III) гідроксиду:



Хід роботи. До кількох крапель досліджуваного розчину додати 2 краплі лугу (KOH, NaOH). Спостерігати утворення осаду і зміну його кольору. Вивчити відношення осаду до кислот і лугів.

3. Дія розчину калію гексаціаноферату (III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

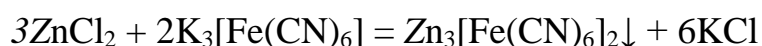
Хід роботи. До 2-3 крапель розчину солі феруму(II) додають 2 краплі розчину $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Зазначте колір осаду, що утворився. Дослідіть відношення осаду до дії лугу і мінеральної кислоти.



Характерні реакції цинк-катиону Zn^{2+}

1. Гексаціано(III)феррат калію $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ утворює з іонами Zn^{2+} буро-жовтий осад.

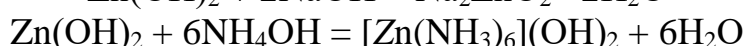
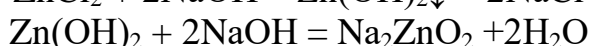
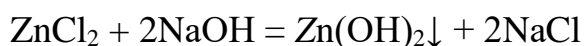
Хід роботи. До 2-3 крапель досліджуваного розчину ZnCl_2 добавляють 3 краплі розчину $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. У присутності іонів Zn^{2+} випадає буро-жовтий осад:



2. Реакція з лугами та гідроксидом амонію NH_4OH

Луги та гідроксид амонію осаджують йон Zn^{2+} у вигляді білого осаду цинк гідроксиду, який розчинний в надлишку осаджувачів.

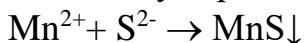
Хід роботи. До 5 крапель розчину солі цинку обережно лолати краплями розчин NH_4OH . Спочатку утворюється осад, який при подальшому додаванні NH_4OH розчиняється.



Характерні реакції манган(II)-катіону Mn^{2+}

1. Реакція з сульфід-іонами

Катіони Mn^{2+} утворюють з сульфід-іонами в нейтральному або аміачному середовищі тілесний осад мангану (II) сульфід:



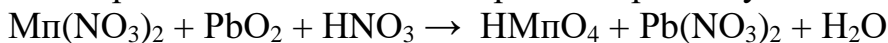
Осад розчиняється в розведених кислотах.

Хід роботи. В пробірку вносять 3-4 краплі розчину солі мангану(II) і доливають 1-2 краплі Na_2S , або $(NH_4)_2S$, або сірководневої води. Випадає тілесний осад мангану(II) сульфід.

2. Окислення Mn^{2+} до MnO_4^-

Сильні окисники при нагріванні окислюють йони Mn^{2+} до MnO_4^- малиново-фіолетового кольору. Йони хлору та відновники заважають проведенню реакції.

Хід роботи. У суху пробірку поміщають трішки PbO_2 , додають 2-3 мл HNO_3 (1:1), суміш нагрівають до кипіння і зразу ж додають 1 краплю (не більше) розчину солі мангану(II) і ще раз нагрівають до кипіння. Після відстоювання спостерігається малинове забарвлення розчину.



3. Реакція з гексаціано-(III)ферратом калію $K_3[Fe(CN)_6]$

Хід роботи. До 3-4 крапель розчину солі мангану(II) додати 2-3 краплі реактиву $K_3[Fe(CN)_6]$. Спостерігати за утворенням бурого осаду.

Контрольні питання

1. Які катіони належать до III аналітичної групи?
2. Назвати груповий реактив і умови проведення реакції.
3. Яким реактивом можна відкрити катіон Fe^{3+} в присутності інших катіонів III групи? Напишіть рівняння відповідної реакції.
4. За допомогою якого реактиву можна відокремити катіон Zn^{2+} від катіону Mn^{2+} ? Складіть молекулярне та йонні рівняння реакції.
5. Як розрізнити катіони Fe^{2+} і Fe^{3+} ? Напишіть рівняння відповідних реакцій в молекулярній та йонній формі.
6. Які йони утворюються в результаті окиснення солей мангану(II)? Як змінюється колір розчину в результаті реакції?
7. Осад якого складу утворюється при взаємодії солей алюмінію з розчином сульфід амонію?
6. Складіть хід аналізу катіонів III аналітичної груп. Запишіть рівняння реакцій катіонів з груповим реактивом.

Лабораторна робота № 3

Аніони I – III аналітичних груп

Мета: освоїти якісні реакції на аніони I – III аналітичних груп, умови проведення реакцій, групові реактиви на аніони I – III аналітичних груп.

Реактиви та обладнання: 0,1 н розчини досліджуваних солей (сульфатів, карбонатів, ортофосфатів, хлоридів, йодидів, нітратів, нітритів), барій хлориду або нітрату, аргентум нітрату, молібденової рідини, силікатного клею, калій йодиду, антипірину, дифеніламіну, калій перманганату, натрій хлориду; магнезіальна суміш, мідь, сульфатна кислота (конц.), йод-крохмальний папір, штативи з пробірками, скляні палички, тримачі, спиртівки, сірники.

Інформаційна частина

Незважаючи на те, що багато аніонів можна знайти дробним шляхом, для спрощення аналізу їх все ж таки прийнято ділити на групи. Єдиного принципу розподілу аніонів на групи немає. Різні автори в основу розподілу аніонів на групи беруть різні властивості. Проте в більшості випадків класифікація аніонів ґрунтується на відмінності в розчинності солей барію і аргентуму відповідних аніонів. Цей спосіб класифікації запропонований німецьким вченим Бунзенем у 1878 р. Відповідно до класифікації у такий спосіб всі аніони ділять на наступні групи:

I група аніонів: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, SiO_3^{2-} , BO_3^{2-}

II група аніонів: Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}

III група аніонів: NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-

Груповим реагентом аніонів I групи є барій хлорид у нейтральному або слаболужному середовищі. В цих умовах всі аніони I групи утворюють з катіонами Ba^{2+} важкорозчинні у воді солі, які, за винятком BaSO_4 , розчиняються в розведеній хлоридній кислоті. Аніони I групи (окрім F^- і SO_4^{2-}) дають осади також з йонами Ag^+ , які проте, розчиняються в розведеній нітратній кислоті.

Аніони II групи, на відміну від аніонів I групи, утворюють з катіонами Ag^+ осади, нерозчинні у розведеній нітратній кислоті (Ag_2S розчиняється в розведеній нітратній кислоті лише під час нагрівання). Тому груповим реагентом аніонів II групи є аргентум нітрат (AgNO_3) у присутності розведеної нітратної кислоти.

Практична частина

Характерні реакції аніонів 1-ої аналітичної групи, умови їх виконання

Характерні реакції сульфат-аніону SO_4^{2-}

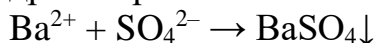
Сульфат-іон – аніон сильної двохосновної сульфатної кислоти H_2SO_4 ($\text{p}K_2 = 1,94$). У водних розчинах безбарвний, практично не гідролізується, має окисні властивості, що, однак, у розведених розчинах звичайно не

реалізується. Сульфат-йон як ліганд утворює порівняно малостійкі сульфатні комплекси металів.

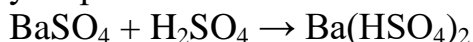
Сульфати амонію і багатьох металів добре розчиняються у воді. Сульфати кальцію, стронцію, барію, п्लумбуму (II) малорозчинні у воді, що широко використовується в хімічному аналізі.

1. Дія розчинів солей барію

Сульфат-іони при взаємодії з катіонами Ba^{2+} утворюють білий дрібнокристалічний осад барію сульфату:



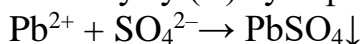
Осад не розчиняється в лугах і мінеральних кислотах, за винятком концентрованої сульфатної кислоти, в якій він частково розчиняється з утворенням кислотої солі:



Хід роботи. В пробірку вносять 3–4 краплі розчину сульфату, додають краплю розведеного розчину HCl і 2–3 краплі розчину $BaCl_2$. Випадає білий осад сульфату барію.

2. Реакція з катіонами п्लумбуму (II)

Сульфат-іони утворюють з катіонами Pb^{2+} білий дрібнокристалічний осад п्लумбуму (II) сульфату $PbSO_4$:



Осад частково розчиняється в мінеральних кислотах, розчиняється в лугах і у водних розчинах CH_3COONa чи CH_3COONH_4 з утворенням комплексних сполук.

Характерні реакції сульфит-аніону SO_3^{2-}

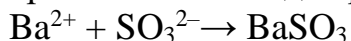
Сульфит-йон SO_3^{2-} і гідросульфит-йон HSO_3^- – аніони двохосновної нестабільної у водних розчинах сірчистої кислоти H_2SO_3 .

У водних розчинах сульфит-йони безбарвні, піддаються гідролізу, є сильними відновниками (вже у водних розчинах вони повільно окислюються киснем повітря до сульфатів). Однак деякі сильні відновники, наприклад, металевий цинк у кислому середовищі, можуть відновлювати сульфіти до сірководню H_2S . Сульфит-йон володіє досить ефективними комплексоутворювальними властивостями як ліганд.

Середні натрію і калію сульфіти добре розчиняються у воді, середні сульфіти інших металів, як правило, малорозчинні у воді. При дії кислот на сульфіти вони розкладаються.

1. Реакція з барію хлоридом

Сульфит-йони при взаємодії з катіонами барію утворюють білий кристалічний осад барію сульфіту $BaSO_3$:



Осад розчиняється в розведених HCl і HNO_3 з виділенням газоподібного диоксиду сульфуру SO_2 :



Аналогічно протікає реакція сульфит-йонів і з стронцію хлоридом $SrCl_2$.

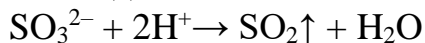
Хід роботи. У пробірку вносять 2–3 краплі розчину натрію сульфіту

Na_2SO_3 і додають 2–3 краплі розчину BaCl_2 . Випадає білий осад барію сульфіту.

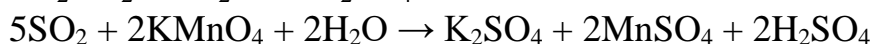
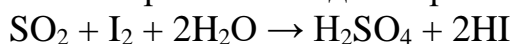
До отриманої суміші додають по краплях розчин HCl . Осад розчиняється.

2. Реакція розкладання сульфідів кислотами

Усі сульфідні розкладаються мінеральними кислотами з виділенням газоподібного SO_2 :



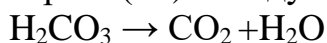
Диоксид сірки, що виділяється, виявляють по характерному запаху, а також по знебарвленню водного розчину йоду чи калію перманганату:



Розкладання сульфідів під дією кислот прискорюється при нагріванні і при зниженні рН середовища

Характерні реакції карбонат-аніону CO_3^{2-}

Карбонати – солі нестабільної дуже слабкої карбонатної кислоти H_2CO_3 , що у вільному стані у водних розчинах нестійка і розкладається з виділенням карбон(IV) оксиду CO_2 :



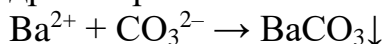
Карбонатна кислота утворює два ряди солей: середні карбонати, що містять аніон CO_3^{2-} , і гідрогенкарбонати, що містять аніон HCO_3^- . Амонію, натрію, калію, рубідію, цезію карбонати розчинні у воді. Літію карбонат у воді малорозчинний. Карбонати інших металів, як правило, також малорозчинні у воді. Гідрогенкарбонати розчиняються у воді.

Карбонат-йони у водних розчинах безбарвні, не володіють ні окисними, ні відновними властивостями і здатні як ліганди до утворення різних за стійкістю карбонатних комплексів з катіонами ряду металів.

Карбонат-йони у водних розчинах піддаються гідролізу. Водні розчини гідрогенкарбонатів лужних металів не забарвлюються при додаванні до них краплі розчину фенолфталеїну, що дозволяє відрізнити розчини карбонатів від розчинів гідрогенкарбонатів.

1. Реакція з барію хлоридом

Карбонат-йон при взаємодії з катіонами барію утворює білий дрібнокристалічний осад барію карбонату BaCO_3 :



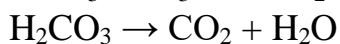
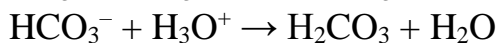
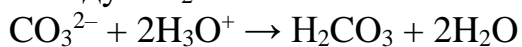
Осад розчиняється в мінеральних кислотах (у розчині H_2SO_4 утвориться білий осад BaSO_4) і в оцтовій кислоті.

Аналогічні осади карбонатів дають катіони кальцію (CaCO_3) і стронцію (SrCO_3).

Хід роботи. У пробірку вносять 2–3 краплі розчину натрію карбонату Na_2CO_3 і додають 2–3 краплі розчину барію хлориду. Випадає білий осад барію карбонату. До осаду повільно, по краплях додають розчин хлоридної кислоти до повного розчинення осаду. Опишіть спостереження, складіть рівняння реакції.

2. Реакція з мінеральними кислотами

Карбонат-йони і гідрогенкарбонат-йони при взаємодії з кислотами утворюють слабку нестабільну карбонатну кислоту, що швидко розкладається в кислому середовищі з виділенням газоподібного карбон(IV) оксиду CO_2 :



Карбон(IV) оксид, що виділяється, виявляють за помутнінням баритової чи вапняної води.

Хід роботи. У пробірку 1 вносять 8–10 краплин розчину натрію карбонату Na_2CO_3 чи натрію гідрогенкарбонату NaHCO_3 , додають стільки ж краплин розчину HCl чи H_2SO_4 і відразу ж закривають пробірку 1 пробкою з газовідвідною трубкою, вільний кінець якої швидко занурюють у баритову чи вапняну воду, що знаходиться в пробірці–приймачі. У першій пробірці спостерігається виділення бульбашок газу (CO_2), у пробірці-приймачі – помутніння розчину.

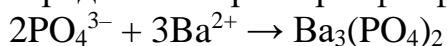
Характерні реакції ортофосфат–аніону PO_4^{3-}

Фосфат-йон PO_4^{3-} , гідрофосфат-йон HPO_4^{2-} , дигідрофосфат-йон H_2PO_4^- –аніони трьохосновної ортофосфорної кислоти H_3PO_4 .

Амонію ортофосфати і лужних металів, а також дигідрофосфати лужноземельних металів розчинні у воді. Ортофосфати і інших металів, як правило, малорозчинні у воді, але розчиняються в мінеральних кислотах і в оцтовій кислоті (крім FePO_4 , AlPO_4 , CrPO_4 , $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, які в оцтовій кислоті не розчиняються).

1. Реакція з барію хлоридом

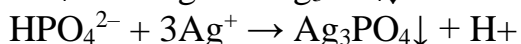
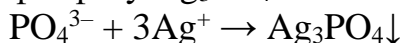
Середній ортофосфат–йон PO_4^{3-} з катіонами барію утворює білий осад середнього барію ортофосфату $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$:



Хід роботи. В пробірку вносять 4–6 крапель розчину натрію гідрофосфату Na_2HPO_4 , 2–3 краплі розчину аміаку і додають по краплям розчин барію хлориду до припинення утворення білого осаду середнього барію ортофосфату.

2. Реакція з аргентуму (I) нітратом

Середній ортофосфат–йон PO_4^{3-} або гідрофосфат–йон HPO_4^{2-} утворює з катіонами аргентум (I) в нейтральному середовищі жовтий осад аргентуму (I) фосфату Ag_3PO_4 :



Осад розчиняється в нітратній кислоті, в концентрованому розчині аміаку.

Хід роботи. В пробірку вносять 4–5 крапель розчину натрію фосфату або гідрофосфату і додають по краплям розчин аргентуму (I) нітрату до

припинення утворення жовтого осаду аргентуму (I) фосфату. Складіть рівняння реакції.

3. Реакція з магnezіальною сумішшю

Гідрофосфат-йон HPO_4^{2-} при взаємодії з магnezіальною сумішшю ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$), яку одержують змішуванням водних розчинів магнію хлориду, амонію хлориду і аміаку, утворюється білий дрібнокристалічний осад магнійамонійфосфату NH_4MgPO_4 :



Осад магнійамонійфосфату розчиняється в кислотах.

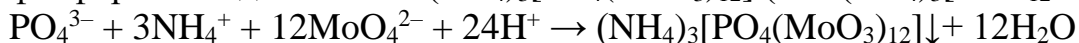
Хід роботи.

а) В пробірку вносять 3–4 краплі розчину Na_2HPO_4 , додають стільки ж краплин розчину магnezіальної суміші, вміст пробірки перемішують. Утворюється білий кристалічний осад магнійамонійфосфату.

б) В пробірку вносять 2–3 краплини розчину Na_2HPO_4 , додають по 2 краплини розчинів NH_4Cl і NH_3 , 1 краплину розчину MgSO_4 . Утворюється білий кристалічний осад магнійамонійфосфату.

4. Реакція з амоній молібдатом (молібденовою рідиною)

Ортофосфат-йони при взаємодії з амоній молібдатом $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в нітратнокислому середовищі при нагріванні утворює жовтий кристалічний осад комплексної амонійної солі фосфоромолібденової гетерополікислоти — фосфоромолібдат амонію $(\text{NH}_4)_3[\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_2]$ (або $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$):



Чутливість реакції підвищується при додаванні в розчин кристалічного амонію нітрату NH_4NO_3 .

Хід роботи.

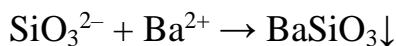
а) В пробірку вносять 1–2 краплини натрію гідрофосфату Na_2HPO_4 , додають 6–7 краплин концентрованої HNO_3 і 9–10 краплин концентрованого розчину амоній молібдату. При нагріванні розчину $\approx 40\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$ він набуває жовтого забарвлення і при цьому утворюється жовтий осад амонію фосфоромолібдату.

б) Іноді реакцію з амоній молібдатом проводять в присутності бензидину — з'являється синє забарвлення. Присутність бензидину підвищує чутливість реакції (відкриваний мінімум $0,05\text{мкг}$, граничне розведення = 106мл/г).

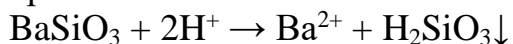
Характерні реакції силікат-аніону SiO_3^{2-}

1. Дія солей барію

Силікат-йони з іонами барію утворюють білий осад BaSiO_3 :



Осад при дії кислот розкладається з утворенням желеподібного осаду кремнієвих кислот змінного складу:



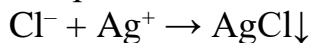
Хід роботи. В пробірку вносимо 4–5 крапель розчину натрію силікату додаємо 2–3 краплі розчину барію хлориду. Утворюється білий осад. До

утвореної суміші додаємо декілька крапель розчину нітратної кислоти. Утворюється желеподібний осад.

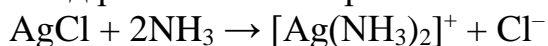
Характерні реакції аніонів 2-ої аналітичної групи, умови їх виконання **Характерні реакції хлорид-аніону Cl⁻**

1. Дія розчину аргентуму (I) нітрату

Хлорид-іони з йонами аргентуму (I) утворюють білий сирнистий осад AgCl:



Осад розчиняється в розчинах аміаку та амоній карбонату:

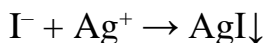


Хід роботи. В пробірку вносять 3–4 краплини розчину HCl, NaCl або KCl і додають по краплинам розчин аргентуму (I) нітрату до припинення утворення білого осаду аргентуму (I) хлориду. До отриманої суміші додають по краплях розчин аміаку. Осад розчиняється.

Характерні реакції йодид-аніону I⁻

1. Дія розчину аргентуму (I) нітрату

Йодид-іони з йонами аргентуму (I) утворюють жовтий осад AgI:



Хід роботи. В пробірку вносять 3–4 краплини розчину KI, додають 4–5 краплин розчину аргентуму (I) нітрату. Випадає жовтий осад AgI.

2. Дія розчину солей плюмбуму (II) (утворення «золотого дощу»)

Йодид-іони з іонами плюмбуму (II) утворюють жовтий осад PbI₂, який розчиняється у воді при нагріванні, при охолодженні він випадає у вигляді золотистих лусочок: $2\text{I}^- + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{PbI}_2\downarrow$

Хід роботи. В пробірку вносять 3–4 краплини розчину плюмбуму (II) нітрату, додають 3 краплини розчину калію йодиду. Випадає жовтий осад плюмбуму (II) йодиду. До суміші додають декілька краплин води, підкисленої оцтовою кислотою, і нагрівають до повного розчинення осаду. Пробірку вносять в склянку з холодною водою при цьому спостерігають виділення осаду PbI₂ у вигляді блискучих золотисто-жовтих кристалів.

Характерні реакції нітрат-аніону NO₃⁻

1. Дія солей феруму (II)

Нітрат-іони з йонами Fe²⁺ в присутності концентрованої сульфатної кислоти утворюють буре кільце [Fe(NO)]SO₄

Хід роботи.

а) на поверхню скляної пластинки наносять краплину розчину натрію або калію нітрату, додають кристалик феруму(II) сульфату і краплину конц. сульфатної кислоти. Навколо кристалу утворюється буре кільце.

б) В пробірку вносять 4–6 краплин розчину натрію нітрату або калію нітрату, 6–8 краплин насиченого розчину феруму (II) сульфату і обережно по стінці пробірки приливають по краплинах концентровану сульфатну кислоту. З'являється буре забарвлення.

2. Дія розчину дифеніламіну

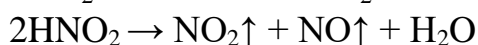
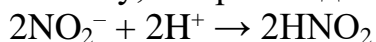
Нітрат-іони окислюють дифеніламін, при цьому утворюється сполука синього кольору.

Хід роботи. В фарфорову чашку або на чисту суху скляну пластинку наносять 3–4 краплини розчину дифеніламіну в концентрованій сульфатній кислоті і краплину (кристалик) натрію нітрату. Суміш забарвлюється в яскраво-синій колір, який через деякий час переходить в бурий.

Характерні реакції нітрит-аніону NO_2^-

1. Дія кислоти

Нітрит-йони при дії сильних кислот утворюють нестійку азотисту кислоту, яка розкладається на оксиди нітрогену (II) і (IV) та воду:



Хід роботи. В пробірку вносять 2–3 краплини розчину натрію нітриту і додають 2–3 краплини розведеної сульфатної кислоти. Спостерігаємовиділення жовто-бурих парів оксидів нітрогену.

2. Дія розчинів калію йодиду

Нітрит-йони в присутності розбавленої мінеральної кислоти окислюють йодид-йони до вільного йоду, хлороформний шар при цьому забарвлюється в червоно-фіолетовий колір.

Хід роботи. В пробірку вносять 2–3 краплини розчину калію йодиду, додають 3–4 краплини розчину сульфатної кислоти 3–4 краплини хлороформу і 2–3 краплини розчину натрію нітриту. Суміш збовтують. Органічний шар забарвлюється в фіолетовий колір за рахунок вільного йоду.

3. Дія розчину антипірину

Нітрит-йони реагують з антипірином у кислому середовищі з утворенням

Хід роботи нітрозантипірину смарагдово-зеленого кольору.

В пробірку вносять 4–5 краплин розчину натрію нітриту, додають 4–5 краплин розчину антипірину і краплину розчину сульфатної або хлоридної кислоти. Збовтують вміст пробірки. Розчин забарвлюється в смарагдово-зелений колір.

Характерні реакції ацетат-аніону CH_3COO^-

1. Дія кислот

Хід роботи. В пробірку вносять 5–6 краплин розчину натрію ацетату і додають 2–3 краплини розчину сульфатної кислоти і обережно нагрівають. Відчуваємо характерний запах оцтової кислоти.

2. Реакція етерифікації

Хід роботи. В пробірку вносять 4–5 краплин концентрованого розчину натрію ацетату, додають 4–5 краплин концентрованої сульфатної кислоти, 4–5 краплин етилового спирту і обережно нагрівають суміш. Відчувається характерний запах етилацетату.

3. Дія розчину феруму(III) хлориду

Хід роботи. В пробірку вносять 6–7 краплин розчину натрію ацетату і додають 2–3 краплини розчину феруму (III) хлориду. Розчин забарвлюється в червоно–бурий колір. Обережно нагрівають вміст пробірки до кипіння. При кип'ятінні утворюється червоно–бурий осад основного феруму (III) ацетату.

Лабораторна робота № 4

Аналіз невідомої речовини

Мета: встановити склад невідомої речовини за допомогою якісного аналізу.

У даному випадку пропонується найпростіший варіант аналізу невідомої речовини - солі, розчинної у воді, що складається з одного катіону і одного аніону. Пошук катіона і аніона ведуть до першої позитивної реакції.

Немає потреби використовувати систематичний хід аналізу для розділення та визначення катіонів та аніонів, оскільки в задачі є один катіон і один аніон. Слід тільки дотримуватись певної послідовності у порядку виконання якісних реакцій відкриття катіонів і аніонів, яка подається нижче.

Якісний аналіз невідомої речовини складається з ряду операцій:

- а) попередні дослідження;
- б) відкриття катіонів;
- в) відкриття аніонів.

А. Попередні дослідження

Зверніть увагу на колір, форму і розмір частинок. При наявності в зразку синіх кристалів можливо передбачити присутність солей купруму, зелених – солей Ni^{2+} , рожевих – присутність Mn^{2+} чи Co^{2+} . А якщо невідома речовина – розчин, то зверніть увагу на забарвлення розчину.

Розчинення невідомої речовини

Проби на розчинність речовини починають з обробки незначної кількості її крупинок дистильованою водою спочатку на холоді, а якщо потрібно, то і при нагріванні. Якщо речовина не розчиняється у воді (або розчиняється погано), досліджують її розчинність на холоді і при нагріванні спочатку в оцтовій кислоті, а потім в розведеній і концентрованій соляній кислоті, в розведеній і концентрованій нітратній кислоті і, на кінець, в “царській горілці”.

Більшість речовин, що пропонуються для аналізу, легко розчиняються у воді або в розведеній хлоридній кислоті.

У нашому випадку невідома речовина розчинна у воді або вже у вигляді розчину.

а) якщо отриманий зразок – тверда речовина, то 0,15 - 0,2 г речовини розчиняють в 6-8 мл дистильованої води (при необхідності розчин нагрівають на водяній бані);

б) якщо отриманий зразок – розчин, то його треба розбавити: до 1 мл розчину додають 3-4 мл дистильованої води.

Визначають рН отриманого розчину. Кисла реакція розчину вказує, що зразок може бути сіллю слабкої основи і сильної кислоти (AlCl_3 , NH_4Cl , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$). Лужна реакція розчину – сіль слабкої кислоти і сильної основи (Na_2CO_3 , K_3PO_4 , CH_3COONa). Нейтральна реакція розчину вказує, що речовина є сіллю сильної кислоти і сильної основи або слабкої кислоти і слабкої основи (KCl , Na_2SO_4 , CaCl_2 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$).

Після визначення реакції середовища приступають до відкриття катіонів і аніонів. Аналіз проводять до першої позитивної реакції.

Б. Відкриття катіонів

1. Проба на присутність катіонів III та II груп.

До окремої порції розчину додати груповий реактив $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Якщо утворився осад, то катіон може належати до III чи II групи. Тоді, до одержаного осаду додати декілька крапель конц. NH_4OH (або надлишок 10% NH_4OH). Якщо при цьому: а) осад розчинився, то катіон належить до III групи; б) якщо осад не розчинився – то до II групи.

а) осад розчинився - катіон III групи: в окремих порціях розчину проводять реакції відкриття:

Визначення Cu^{2+} – з NH_4OH . надлишок.

Визначення Zn^{2+} – з $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

б) якщо осад не розчинився – II група катіонів:

Визначення Fe^{2+} – з $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Визначення Fe^{3+} – з $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ або KSCN .

Визначення Mn^{2+} – з $\text{PbO}_2 + \text{HNO}_3$ розв.

Визначення Al^{3+} – з NaOH та крист. NH_4Cl при нагріванні.

Визначення Ba^{2+} – з $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Визначення Ca^{2+} – з $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.

2. Відкриття катіонів I групи

Дотримуватись послідовності і умов проведення реакції.

Визначення NH_4^+ – з NaOH при нагріванні.

Визначення Mg^{2+} – з Na_2HPO_4 в присутності $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ або магнезоном

Визначення K^+ – з $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ чи $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

Визначення Na^+ – з $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$.

В. Відкриття аніонів

Після визначення катіона, враховуючи те, що невідома речовина, розчинна у воді, роблять висновок про можливість присутності в розчині задачі ряду аніонів (див. таблицю розчинності солей).

1. Відкриття аніонів I групи

До окремої порції вихідного розчину додати груповий реактив BaCl_2 . Якщо утворився осад, то аніон відноситься до I групи.

Визначення SO_4^{2-} – на осад діють 2н. HCl , якщо осад не розчинився, йон SO_4^{2-} - присутній.

Перевірка – розчин + $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Визначення SO_3^{2-} – до частини осаду, одержаного при дії BaCl_2 , додати 2н. HCl і швидко закрити корком з газовивідною трубкою, на кінці якої надіта пробірка з підкисленим розчином KMnO_4 . Розчин KMnO_4 знебарвився – є SO_3^{2-} .

Визначення CO_3^{2-} – при дії 2н. HCl осад розчинився з виділенням бульбашок газу. CO_3^{2-} присутній.

Перевірка – виконується аналогічно до проби на SO_3^{2-} , тільки в пробірку замість KMnO_4 наливають розчин $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Помутніння розчину $\text{Ba}(\text{OH})_2$ вказує на присутність CO_3^{2-} .

Визначення PO_4^{3-} – при дії 2н. HCl осад розчинився без виділення газу. Можна передбачити, що це PO_4^{3-} . Тоді, в окремій порції вихідного розчину виконати реакцію відкриття PO_4^{3-} з молібденовою рідиною при нагріванні.

Якщо при дії BaCl_2 осад не випав – I група аніонів відсутня, пошук продовжують у II групі аніонів.

2. Відкриття аніонів II групи.

До окремої порції вихідного розчину додати груповий реактив AgNO_3 в присутності 2н. HNO_3 . Якщо утворився білий (жовтувато-білий) осад, то в розчині присутній аніон II групи.

Визначення Cl^- – якщо осад після дії групового реактиву розчиняється в NH_4OH , а при додаванні 2н. HNO_3 – мутніє, є Cl^- йон.

Визначення Br^- та I^- – до розчину задачі додати хлорну воду і бензол. Якщо шар бензолу забарвився в жовтий колір – є Br^- якщо в фіалковий – є I^- .

Якщо при дії групового реактиву осад не випав (II група аніонів відсутня), пошук продовжують у III групі аніонів.

3. Відкриття аніонів III групи

В окремих порціях вихідного розчину проробити реакції відкриття:

Визначення NO_3^- – з насиченим $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ конц. (або $\text{Si} + \text{HNO}_3$ конц.)

Визначення NO_2^- – з $\text{KI} + \text{CH}_3\text{COOH} +$ крохмаль.

На основі одержаних результатів складають звіт по ходу аналізу невідомої речовини і приводять формулу солі.

Титриметричний аналіз. Метод нейтралізації

Мета: освоїти кількісні реакції кислотно-основного титрування

Приготування стандартних (титрованих) розчинів лугів і кислот.

Вихідні речовини і визначення титру кислот і лугів

Приготування точних розчинів у методі нейтралізації. Робочими розчинами в методі нейтралізації є 0,1 н розчин хлоридної кислоти концентрацією якого встановлюють по бурі і 0,1 н розчин NaOH концентрацією якого встановлюють по хлоридній кислоті.

Інформаційна частина

Кисотно – основне титрування (метод нейтралізації) – титриметричний метод аналізу, в основі якого (у водному середовищі) лежить реакція нейтралізації: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$.

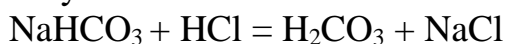
Стандартними розчинами методу є 0,1 М...0,001 М розчини HCl, H₂SO₄, NaOH, KOH. Якщо як титранти використовують розчини кислот, то метод називають *ацидиметрією*, а якщо основи — *алкаліметрією*. Готують вторинні стандартні розчини; їх точну молярну концентрацію встановлюють за стандартними речовинами або при їх титруванні розчинами відомої концентрації. Стандартизацію розчинів кислот проводять за стандартними речовинами: натрію тетраборатом (Na₂B₄O₇·10H₂O), натрію карбонатом (Na₂CO₃), трис-(оксиметил)-амінометаном або за стандартними розчинами лугів (NaOH та KOH). Стандартизацію розчинів лугів проводять за стандартними речовинами: оксалатною кислотою (H₂C₂O₄), бурштиною кислотою (H₂C₄H₄O₄), калію гідрофталатом (KHC₈H₄O₄), калію гідройодатом (KH(IO₃)₂), за стандартними розчинами HCl, H₂SO₄.

Залежно від досліджуваного об'єкта використовують різні способи кислотно-основного титрування: пряме, зворотне, замісникове.

Кінцеву точку титрування в методі нейтралізації визначають за допомогою кислотно-основних (рН) індикаторів, а також без індикатора — за зміною рН-середовища (потенціометрично) або електропровідності розчину (кондуктометрично).

Вибір рН-індикаторів проводять двома способами: за продуктами реакції та за кривими титрування. Обираючи індикатор за продуктами реакції, враховують рН-середовища розчину в кінцевій точці титрування. Якщо рН-середовища >7, то придатним є індикатор, інтервал переходу якого лежить у лужній області значень рН. Наприклад: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (продукт реакції натрій оксалат гідролізує і створює лужне середовище). Для даного визначення використовують фенолфталеїн (інтервал переходу 8,2–10,0 рН). Якщо продукт реакції в кінцевій точці титрування створює кисле

середовище ($\text{pH} < 7$), то придатним є індикатор, інтервал переходу якого лежить у кислотній області значень рН. Наприклад:



Для визначення кінцевої точки титрування в цьому випадку можна скористатись метиловим помаранчевим (інтервал переходу 3,1–4,0 рН). Найбільш придатним є вибір індикатора за кривими титрування. Для цього будують криву титрування, що графічно відображає зміну рН розчину в процесі титрування, для чого придатні індикатори, інтервал переходу яких повністю або частково знаходиться в межах стрибка титрування, тобто індикатори, рН яких входить в межі стрибка титрування.

Цим методом можна визначати: сильні кислоти та основи; слабкі кислоти та основи (K_i не менше ніж $5 \cdot 10^{-7}$); солі, утворені слабкою основою з $K_b \leq 5 \cdot 10^{-7}$ або слабкою кислотою з $K_a \leq 5 \cdot 10^{-7}$; органічні сполуки з кислотними або основними властивостями. Кислоти з $\text{p}K_a > 7$ та основи з $\text{p}K_b < 7$ титрують з використанням неводних розчинників. Методом кислотно-основного титрування можна визначити не тільки індивідуальні речовини, а й суміш різних за силою кислот (основ), суміш солей, що гідролізують, а також суміші солей і кислот (основ).

Виготовлення робочого розчину бури

Бура кристалізується з водою. Під час зберігання вона може втрачати певну кількість води. Тому перед виготовленням робочого розчину буру треба перекристалізувати. Для добування бури $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ препарат розчиняють за температури $50^\circ\text{--}60^\circ\text{C}$ до насичення, розчин фільтрують і охолоджують. Для прискорення кристалізації розчин помішують скляною паличкою.

Кристали бури відфільтровують, промивають холодною водою і висушують на повітрі. Висушування вважається закінченим якщо дрібні кристали не пристають до скляної палички. Суху речовину зберігають у склянках з притертими пробками. Бура взаємодіє з хлоридною кислотою за таким рівнянням:



Згідно з цим рівнянням молярна маса еквівалента бури дорівнює:

$$M_{\text{ек}} = M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) / 2$$

Готують 0,1 н розчину бури, розчиняючи розраховану наважку в 1 л води. У холодній воді бура розчиняється погано, тому її розчиняють у гарячій воді. В міру розчинення бури воду доливають до мітки і охолоджують до кімнатної температури.

Виготовлений розчин бури використовують для встановлення концентрації робочого розчину хлоридної кислоти.

Вихідні речовини треба зважувати з точністю до 0,0001 г, а концентрацію розчину обчислювати з точністю до четвертого знаку.

Виготовлення робочого розчину хлоридної кислоти

Розчин хлоридної кислоти готують приблизно 0,1 н із концентрованої HCl ($\rho = 1,19$; 37,2 % хлороводню). Для виготовлення 1 л 0,1 н розчину HCl

треба взяти такий об'єм концентрованої кислоти, який би містив 3,65 г хлороводню. Знаходимо скільки грамів концентрованої HCl треба взяти, щоб вміст хлороводню був 3,65:

$$100 \text{ г} - 37,2 \text{ г}$$

$$X \text{ г} - 3,65 \text{ г}$$

$$X = 100 * 3,65 / 37,2 = 9,81 \text{ г}$$

Знаходимо об'єм HCl виходячи з її густини:

$$V = 9,81 \text{ г} / 1,19 \text{ г/мл} = 8,25 \text{ мл}$$

Відміряють циліндром 8,25 мл концентрованої HCl, розводять до 1 л водою і встановлюють концентрацію цього розчину за розчином бури. Щоб установити концентрацію HCl, вміщують по 25 мл виготовленого розчину бури в три конічні колби на 150-200 мл, додають 1-2 краплі метилового червоного чи метилового оранжевого і титрують робочим розчином HCl. У точці еквівалентності розчин повинен містити лише хлорид натрію та борну кислоту, яка зумовлює слабо кислу реакцію розчину. Титрування буде точним, якщо взяти індикатор з інтервалом рН переходу кольору близьким до точки еквівалентності при титруванні. У даному випадку найкраще підходить метиловий червоний чи метиловий оранжевий. З трьох результатів беруть середній, якщо вони різняться між собою не більше як на 0,1 мл. Припустимо, що на титрування 25 мл розчину бури ($C_{\text{екв}} = 0,1082 \text{ н}$) пішло 24,72 мл HCl (24,72 мл - середній результат трьох титрувань). Концентрацію HCl знаходять за формулою:

$$C_{\text{екв(бури)}} * V_{\text{бури}} = C_{\text{екв(HCl)}} * V_{\text{(HCl)}}$$

$$C_{\text{екв(HCl)}} = C_{\text{екв(бури)}} * V_{\text{(бури)}} / V_{\text{(HCl)}} = 25 * 0,1082 \text{ н} / 24,72 = 0,1094 \text{ н}$$

Отже, концентрація виготовленого розчину HCl дорівнює 0,1094 н.

Виготовлення і встановлення концентрації робочого розчину лугу

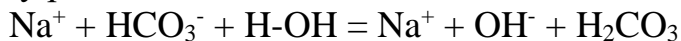
Виготовити розчин лугу з точним його вмістом наважки не можна тому, що і гідроксид натрію і гідроксид калію містить домішки води і карбонату. Готують розчин лугу приблизного вмісту, а потім встановлюють його точну концентрацію. На технічних вагах зважують 4,5-4 г гідроксиду натрію (4 г становить 0,1 молярної маси еквівалента NaOH). Щоб відмити від соди, наважку обмивають спочатку простою, а потім дистильованою водою і розчиняють в 1 л дистильованої води. Дистильована вода повинна бути очищена від вуглекислого газу кип'ятінням.

Для встановлення концентрації лугу можна використовувати титрований розчин хлоридної кислоти. В цьому випадку, як зазначалось раніше, можна використати сильні і слабкі індикатори. Але у зв'язку з тим, що луги завжди містять домішки соди краще використовувати сильний індикатор (метиловий оранжевий). У конічну колбу на 150-200 мл відбирають 25 мл титрованого розчину HCl, добавляють 1-2 краплі метилового оранжевого і титрують лугом. Обчислюють концентрацію лугу за формулою:

$$C_{\text{екв(NaOH)}} = C_{\text{екв(HCl)}} * V_{\text{(HCl)}} / V_{\text{(NaOH)}}$$

Дослід 1. Визначення вмісту гідрогенкарбонату натрію в питній соді

Питна сода може містити різні домішки (хлориди, сульфати натрію). Тому при встановленні препаратів соди визначають вміст гідрогенкарбонату натрію. Визначення вмісту гідроген карбонату натрію в питній соді базується на тому, що в водному розчині гідроген карбонат натрію гідролізує і має лужну реакцію:



Під час титрування такого розчину робочим розчином хлоридної кислоти в точці еквівалентності в ньому залишається в карбонатна кислота:



Тому в цьому випадку використовують індикатор метиловий оранжевий.

Прилади та матеріали: бюретки, конічні колби на 250 мл, технічні та аналітичні терези, питна сода, розчин бури, розчин HCl 0,1н, метиловий оранжевий.

Хід роботи. Для аналізу беруть питну соду, що є у продажу. Обчислюють, яка наважка необхідна для виготовлення 250 мл 0,1н розчину. Молярна маса еквіваленту карбонату натрію дорівнює його молярній масі, тобто 84,02 г/моль. Отже, для виготовлення 0,1н розчину соди об'ємом 250 мл зважують 2,1005 г:

$$(84,02 * 0,1 * 250)/1000 = 2,1005 \text{ г (NaHCO}_3\text{)}$$

На практиці роблять так: спочатку зважують на технічних терезах 2,1 г соди, а потім на аналітичних терезах з точністю до 0,0001 г. Наважку переносять у мірну колбу на 250 мл і розчиняють у дистильованій воді, доводячи до риски рівень рідини у колбі. Відбирають у конічну колбу місткістю 150-200 мл 25 мл виготовленого розчину питної соди, додають 1-2 краплі метилового оранжевого і титрують робочим розчином хлоридної кислоти. З трьох титрувань беруть середній результат і роблять обчислення.

Обрахунок результатів досліджень.

1) Обчислюють концентрацію виготовленого розчину соди:

$$\text{Сек (NaHCO}_3\text{)} = V(\text{HCl}) * \text{Сек}(\text{HCl}) / V(\text{NaHCO}_3)$$

2) Обчислюють титр розчину соди, тобто масу соди у гамах у розчині об'ємом 1 л:

$$T (\text{NaHCO}_3) = \text{Сек} (\text{NaHCO}_3) * \text{Мекв} / 1000 \text{ г/мл}$$

Мекв – молярна маса еквівалента NaHCO₃, яка дорівнює його молярній масі 84,02 г/моль

3) Обчислюють масу соди в грамах у 250 мл виготовленого розчину:

$$m = T (\text{NaHCO}_3) * 250$$

4) Обчислюють масову частку NaHCO₃ у питній соді, виходячи з наважки:

$$W(\text{NaHCO}_3) = m/g * 100\%$$

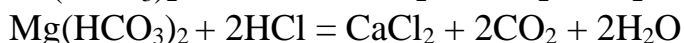
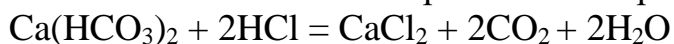
Дослід 2. Визначення тимчасової (усувної) твердості води

Твердість води зумовлена наявністю розчинних солей Ca і Mg. Розрізняють тимчасову (усувну) і постійну твердість води. Тимчасова, або карбонатна твердість, залежить від наявності гідрогенкарбонатів Ca і Mg. Цю

твердість можна усувати кип'ятінням. Під час кип'ятіння гідрокарбонати розкладаються і випадають в осад у вигляді карбонатів:



Постійна твердість води зумовлена наявністю хлоридів та сульфатів Ca і Mg, ці солі під час кип'ятіння залишаються у розчині. Щоб визначити тимчасову твердість води, певний об'єм води титрують робочим розчином HCl за наявності метилового оранжевого. При цьому відбувається реакція:



Наявність гідроген карбонатів інших металів (гідроген карбонатів натрію) впливає на результати аналізу.

Прилади та матеріали: бюретки, мірний циліндр на 100 мл, конічні колби на 250 мл, робочий розчин HCl 0,1 н, метиловий оранжевий, зразки води з різних джерел походження.

Хід роботи. Для визначення відбирають піпеткою, або мірним циліндром, 100 мл досліджуваної води, додають 2-3 краплі індикатора і титрують 0,1 н розчином HCl до зміни кольору індикатора від жовтого до рожевого.

Обрахунок результатів досліджень. Твердість води виражають в одиницях твердості, що дорівнює кількості міліеквівалентів йонів Mg^{2+} і Ca^{2+} , що містяться в 1 л води (1 мекв дорівнює 20,04 мг/л Ca^{2+} , або 12,16 мг/л Mg^{2+}).

Отже, щоб виразити карбонатну твердість води в одиницях твердості обчислюють концентрацію Сек розчину солей Ca і Mg в 1 л води і множимо на 1000:

$$T_v = \text{Сек} * 1000 = V(\text{HCl}) * \text{Сек}(\text{HCl}) / V(\text{води}) = V(\text{HCl}) * \text{Сек}(\text{HCl}) * 1000 / 100 = V(\text{HCl}) * \text{Сек}(\text{HCl}) * 10 \text{ мекв, де:}$$

Сек(HCl) – концентрація хлоридної кислоти;

V(HCl) – об'єм хлоридної кислоти, витрачений на титрування досліджуваної води об'ємом 100 мл.

Контрольні питання

1. На яких законах хімії ґрунтується метод об'ємного аналізу речовин?
2. Які види об'ємного аналізу вам відомі?
3. Які вихідні речовини використовуються в кислотно-основному титруванні?
4. Як готуються розчини речовин для кислотно-основного титрування?
5. Як обраховуються результати вимірювань в об'ємному аналізі?
6. В чому полягає суть титриметричного аналізу?
7. Який розчин називається робочим?
8. Що таке точка еквівалентності?
9. Що називають індикаторами і які вони бувають?
10. Що таке кінцева точка титрування?
11. Що таке вихідні речовини і які вимоги до них?

Лабораторна робота № 6

Комплексонометрія

Мета: освоїти комплексонометричний метод аналізу, навчитись визначати постійну твердість води

Реактиви та обладнання: розчин трилону Б 0,1н, індикатор еріохром чорний Т, аміачний буферний розчин, бюретки, конічні колби на 250 мл, мірний циліндр на 100 мл, піпетки на 5 мл.

Інформаційна частина

Комплексонометрія (трилонометрія, хелатометрія) — титриметричний метод аналізу, що базується на реакціях утворення розчинних, дуже міцних комплексів полідентатних лігандів-комплексонів із катіонами лужноземельних та важких металів. Як титранти застосовують амінодіоцтову, нітрилодіоцтову (комплексон I, трилон А), етилендіамінтетраоцтову кислоти (комплексон II) і динатрієву сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти (комплексон III, трилон Б, ЕДТА, який використовують найчастіше). Титранти утворюють з катіонами ряду металів (Ca, Sr, Ba, Mg, Al, Cu, Zn та ін.) комплексні сполуки.

Кінцеву точку титрування визначають візуально з використанням металохромних індикаторів, а також потенціометрично, фотометрично та іншими методами. Металохромні індикатори утворюють у водних розчинах з іонами металу забарвлені комплекси, менш міцні, ніж комплекс металу з трилоном Б. Стійкість комплексів катіонів металів з трилоном Б значною мірою залежить від рН-середовища. Більшість катіонів у кислому середовищі не утворює стійких комплексів, тому визначення проводять у присутності аміачного буферного розчину (рН 8–9). За методом прямого титрування досліджувані іони у присутності металохромного індикатора та буферного розчину титрують розчином трилону Б. Цим способом визначають іони Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} та ін. У разі зворотного титрування до розчину з іоном, що визначають, додають точний надлишковий об'єм розчину трилону Б, буферний розчин, індикатор, нагрівають суміш до завершення реакції, охолоджують, а надлишок комплексону відтитровують стандартним розчином магнію сульфату або цинку сульфату.

Комплексонометрію широко використовують для аналітичного визначення фармацевтичних препаратів, природних та промислових об'єктів. Метод дозволяє визначати речовини з концентрацією 10^{-1} – 10^{-4} М.

Практична частина

Приготування робочих розчинів трилону Б та індикатора

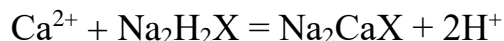
Трилон Б відповідає вимогам, які ставлять до вихідних речовин. 0,1н розчин трилону Б готується безпосередньо з наважки ($M_r=372$). З рівняння

взаємодії трилону Б із солями кальцію, магнію, видно, що Мекв трилону Б дорівнює $\frac{1}{2}$ молярній масі. Для виготовлення 0,1н розчину на аналітичних вагах зважують з точністю до 0,0001 г 18,6 г трилону Б, переносять у мірну колбу на 1 л, розчиняють в дистильованій воді, доводимо об'єм до мітки.

Розчин індикатору готують з еріохрому чорного Т масою 0,5 г розчиняючи в суміші буферного розчину об'ємом 20 мл і етилового спирту об'ємом 80 мл. Індикатор у лужному середовищі має синій колір.

Дослід 1. Визначення загальної твердості води

Визначення твердості води має велике практичне значення в техніці та побуті. Оцінюючи питну воду, доводиться визначати тимчасову і постійну твердість. Комплексонометричне визначення загальної твердості води полягає в титруванні відміряного об'єму води 0,1 н розчином трилону Б за наявності металіндикатору еріохром чорного Т. Реакція відбувається за рівнянням:



Хід роботи. Для визначення загальної твердості води відбирають такий її об'єм, щоб загальний вміст солей кальцію і магнію не перевищував 0,5 мекв (на титрування повинно витрачатись не більше 5 мл 0,1 н розчину трилону Б). Пробу досліджуваної води розводять дистильованою водою до об'єму 100 мл, доливають аміачний буферний розчин об'ємом 5 мл і краплями аміачний розчин індикатору до утворення винно-червоного забарвлення. Титрують робочим розчином трилону Б до переходу червоного кольору в синій.

Обрахунок результатів досліджень. Твердість води в одиницях твердості обчислюють за формулою:

$$\text{Тв} = \text{Сек}_{(\text{тр})} * \text{V}_{(\text{тр})} / \text{V}_{(\text{H}_2\text{O})},$$

де: $\text{Сек}_{(\text{тр})}$ і $\text{V}_{(\text{тр})}$ - концентрація і об'єм робочого розчину трилону Б, витраченого на титрування, в мл; $\text{V}_{(\text{H}_2\text{O})}$ - об'єм проби води, в мл.

Контрольні питання

1. На чому заснований метод комплексометрії?
2. Які речовини використовуються як комплекси в комплексометрії?
3. Які йони можна визначити, використовуючи комплексон – трилон Б?
4. З якою метою застосовують аміачний буферний розчин під час титрування трилоном Б?
5. Які речовини використовують як індикатори в комплексометрії?
6. Який порядок обрахунку результатів комплексонометричних визначень?

Окисно-відновне титрування. Перманганатометрія

Мета: ознайомитися з методами окисно-відновного титрування, навчитися визначати вміст феруму в солі Мора методом перманганатометрії, вдосконалювати навички хімічного експерименту

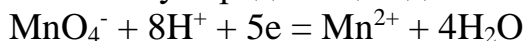
Обладнання та реактиви: бюретки, конічні колби на 150 мл, 200 мл, 250 мл, піпетки на 25 мл, 0,1 н KMnO_4 , 0,1 н розчин оксалатної кислоти, H_2SO_4 (1:4), захисна суміш (до розчину 70 г MnSO_4 у 500 мл води додають 125 мл 85% -ої ортофосфатної кислоти і доводять водою до 1 л)

Інформаційна частина

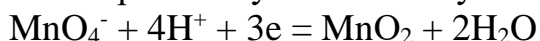
Перманганатометрія – метод об'ємного аналізу, в якому речовину кількісно визначають титруванням калій перманганатом, який є сильним окисником.

Цей метод застосовується для визначення багатьох відновників: солей феруму(II), стануму(II), ванадію(IV), мангану(II) тощо. Перманганат калію може окиснювати деякі органічні речовини – спирти, альдегіди, оксикислоти та ін. при цьому в залежності від кислотності розчину перманганат може відновлюватися до мангану(II) або мангану(VI).

В кислому середовищі відновлення відбувається за таким рівнянням:



У нейтральному та слабо лужному середовищі реакція іде за схемою:



Індикатором у перманганатометрії є сам робочий розчин реактиву. Точку еквівалентності встановлюють за рожевим забарвленням, яке виникає від зайвої краплі робочого розчину перманганату калію.

Практична частина

Дослід 1. Встановлення концентрації розчину калій перманганату за оксалатною кислотою

У конічну колбу місткістю 150 – 200 мл відбирають піпеткою 25 мл 0,1 Н розчину оксалатної (щавлевої) кислоти, додають до нього 15 – 29 мл розчину сульфатної кислоти (1:4) і нагрівають до температури 80 - 90°C. нагрівання прискорює реакцію, а з часом швидкість реакції зростає внаслідок утворення йонів мангану(II), які є каталізатором.

Замість нагрівання можна до розчину оксалатної кислоти долити гарячої дистильованої води до температури 80 °С.

До гарячого розчину оксалатної кислоти з бюретки добавляють кілька крапель перманганату калію і чекають, поки зникне рожеве забарвлення. При додаванні наступних порцій перманганату щоразу чекають знебарвлення розчину, після додавання 2 – 3 мл розчину калій перманганату титрування

можна прискорити. Закінчують титрування коли рожевий колір розчину не зникає тривалий час.

Визначення повторюють 2 – 3 рази, розходження між окремими пробами не повинно бути більше, ніж 0,02 – 0,03 мл. Концентрацію $C_{\text{екв}(\text{KMnO}_4)}$ розчину калій перманганату обчислюють за формулою:

$C_{\text{екв}(\text{KMnO}_4)} \cdot V_{\text{екв}(\text{KMnO}_4)} = C_{\text{екв}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} \cdot V_{\text{екв}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}$, звідси:

$$C_{\text{екв}(\text{KMnO}_4)} = C_{\text{екв}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} \cdot V_{\text{екв}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} / V_{\text{екв}(\text{KMnO}_4)}$$

Дослід 2. Визначення феруму(II) методом перманганометрії

Метод ґрунтується на взаємодії солей феруму(II) у кислому середовищі з робочим розчином калій перманганату за таким рівнянням:



Під час титрування солі феруму(II) розчином калій перманганату у точці еквівалентності забарвлення змінюється від жовтого до рожевого. Цей перехід оком сприймається нечітко, тому перед титруванням до розчину додають ортофосфатну кислоту, яка з йонами Fe^{2+} утворює безбарвний фосфатний комплекс.

Відбирають приготований розчин солі Мора об'ємом 25 мл у конічну колбу місткістю 250 мл, додають до нього захисну суміш об'ємом 15 мл. Досліджуваний розчин розводять у два рази водою і титрують робочим розчином калій перманганату, поки не з'явиться рожеве забарвлення, яке не зникає протягом 2 – 3 хв. Визначення повторюють тричі. Масову частку феруму в солі Мора обчислюють за формулою:

$$\% \text{Fe} = C_{\text{екв}(\text{KMnO}_4)} \cdot V_{\text{екв}(\text{KMnO}_4)} \cdot M_{\text{Fe}} / 10 \cdot q * V_{\text{к}} / V_{\text{п}}, \text{ де:}$$

C і V – відповідно концентрація й об'єм розчину перманганату, витраченого на титрування;

M – молекулярна маса феруму

q – наважка досліджуваного зразку (солі Мора), г.

Контрольні питання

1. Чому потрібно встановлювати концентрацію приготовленого розчину калій перманганату перед застосуванням у перманганометрії?
2. Які продукти відновлення калій перманганату в різних середовищах: нейтральному, кислому, лужному?
3. Концентрацію яких речовин можна визначати таким способом?
4. За якою речовиною можна встановити концентрацію калій перманганату? Чому?
5. Записати рівняння окисно-відновної реакції між калій перманганатом та оксалатною кислотою, урівняти.
6. Скласти рівняння окиснення солі Мора калій перманганатом, урівняти електронним балансом, вказати окисник і відновник.

Лабораторна робота 8

Рефрактометрія

Мета: ознайомитися з методом рефрактометрії, навчитися визначати концентрацію цукру та сухих розчинних речовин в досліджуваних об'єктах

Інформаційна частина

Рефрактометрія (лат. refractus — переломлений + грец. Metreo — виміряю) – оптичний метод аналізу, заснований на вимірюванні показника заломлення (n) досліджуваної речовини за допомогою рефрактометра.

Абсолютним показником заломлення називають відношення швидкості проходження світла у вакуумі до швидкості проходження світла в речовині, що досліджується. На практиці визначають відносний показник заломлення – відношення швидкості проходження світла в повітрі до швидкості проходження світла в речовині або відношення синуса кута падіння до синуса кута заломлення $n = v_1/v_2 = \sin \alpha / \sin \beta$, де v_1 — швидкість проходження світла в повітрі; v_2 – швидкість проходження світла в речовині; α – кут падіння; β – кут заломлення. Показник заломлення залежить від довжини хвилі світла, температури, агрегатного стану, а також від концентрації речовини і природи розчинника, якщо визначають розчини.

Рефрактометрію використовується для ідентифікації речовини; для кількісного визначення одно-, дво- та багатокомпонентних сумішей; для визначення якості розчинів речовин та термінів їх зберігання. Прилади, що використовують для визначення показника заломлення, називають рефрактометрами. Визначення найчастіше проводять при температурі 20°C і довжині хвилі D лінії спектра атома натрію ($\lambda = 589,3$ нм).

Практична частина

Підготовка рефрактометра до роботи. Для одержання в приладі чіткого поля зору прямокутний отвір призми спрямовують у бік, протилежний падінню світла. Падаючі промені розсіяного світла спрямовують в отвір призми відповідною установкою дзеркала. Для перевірки правильності показань приладу і встановлення нульової точки на призму приладу скляною паличкою наносять краплю дистильованої води і при температурі 20°C дивляться в окуляр, відмічаючи забіг пунктирної лінії або центру межі темного і світлого поля з нульовою поділкою шкали. Якщо ці показники не збігаються, відхиляються від нуля більше як на 0,2%, то спеціальним ключем шкалу встановлюють на нульову поділку. Усунення світлорозсіювання та встановлення чіткої межі світлої і темної половини поля зору досягають обертанням компенсатора. Визначення концентрації речовин в розчині ведуть за графіком, який будують визначаючи показники заломлення для серії стандартних розчинів. Крім графіків для розрахунку концентрації можна використовувати формулу:

$$X = n - n_0 / F \quad \text{де: } n - \text{показник заломлення розчину;}$$

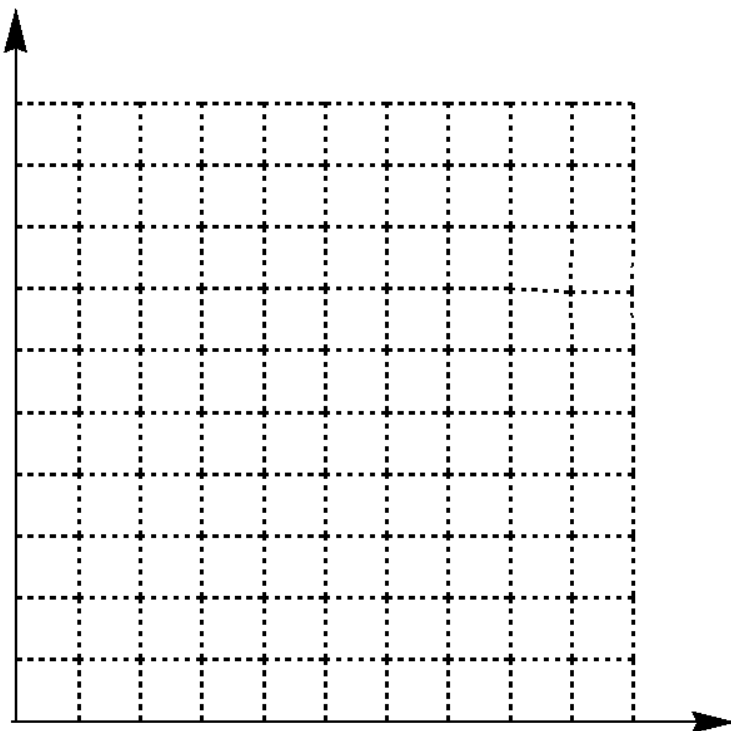
n_0 – показник заломлення розчинника; F – фактор, що показує збільшення показника заломлення при рості концентрації на 1%; X – концентрація розчину %.

Поверхні призм потрібно акуратно чистити після кожного виміру чистою м'якою серветкою типу «Kleenex». Перед тим, як зняти зразок, на поверхню призми нанести краплю води, щоб порушити контакт між зразком і призмою. Поліровану грань призми слід витирати без натиску, щоб не пошкодити полірування. Після цього призми протирати сухою м'якою серветкою до тих пір, поки поверхня призми не стане блискучою. Рефрактометричний блок після чищення потримати деякий час відкритим для випаровування рідини. Величину показника заломлення визначають після перевірки приладу за дистильованою водою ($n_{\text{води}}=1,3330$).

Дослід 1. Визначення вмісту цукру в сиропі

Прилади та матеріали: рефрактометр, термометр, цукор-пісок, водяна баня, пробірки, градуйовані піпетки на 5 мл, 10 мл розчину цукру невідомої концентрації, вага, скляні палички, вологі серветки.

Хід аналізу. Приготувати в 5 пробірках по 5 мл розчину цукру з масовою часткою 5, 15, 25, 35, 45 відсотків. Визначити показник заломлення на рефрактометрі приготвлених розчинів та побудувати графік залежності показника заломлення від концентрації розчину.



Отримати у викладача розчин цукру невідомої концентрації та визначити в ньому вміст цукру.

Дослід 2. Визначення вмісту води в медові

Прилади та матеріали: рефрактометр, термометр, мед, водяна баня, пробірки, скляні палички, вологі серветки.

Хід аналізу. Для проведення визначення використовують рідкий мед. В разі, якщо мед закристалізований, поміщають 1 см його в пробірку, щільно закривають гумовим корком і нагрівають на водяній бані при температурі 60°C до повного розчинення кристалів. Тоді охолоджують до кімнатної температури, інтенсивно розмішують скляною паличкою. Першу краплю меду наносять на призму рефрактометра і вимірюють показник заломлення. За отриманим показником заломлення визначають вологість меду, користуючись таблицею. Допустимі розходження між результатами контрольних визначень не повинні перевищувати 0,1 %. Згідно стандарту масова частка води в медові повинна становити 19-21%. Якщо мед досліджується при іншій температурі, ніж зазначена стандартна, то треба використати загальну температурну поправку. Останню отримують шляхом множення різниці між температурою меду в момент дослідження і стандартною температурою на одноградусну температурну поправку. Температурна поправка складає для показника заломлення 0,00029 на 1°.

Таблиця 1

Вміст води в медові за певного показника заломлення

Вологість, %	Показник заломлення при 20° С
18.01	1.4915
18.2	1.4910
18.4	1.4905
18.6	1.4900
18.8	1.4895
19.0	1.4890
19.2	1.4885
19.4	1.4880
19.6	1.4875
19.8	1.4871
20.0	1.4866
20.2	1.4862
20.4	1.4858
20.6	1.4853
20.8	1.4849

Дослід 3. Визначення масової частки сухих розчинних речовин в соках плодів і овочів, концентрованих томат-продуктів, тощо

Сухі речовини в даних продуктах в основному представлені розчиненими цурками. Визначення масової частки сухих розчинних речовин в них можна проводити рефрактометром, використавши шкалу залежності показника заломлення від концентрації сахарози в розчині.

Прилади та матеріали: рефрактометр, термометр, свіжі плоди та овочі, пробірки, скляні палички, порцелянова ступка з товкачиком, чистий пісок, марля, фільтрувальний папір, вологі серветки.

Хід аналізу. На поверхню нижньої нерухомої призми оплавленою скляною паличкою (не торкаючись призми) наносять краплю досліджуваної рідини. Опускають верхню частину призми і щільно притискають її до нижньої частини. Якщо досліджуваний продукт являє собою масу, яка має тверді часточки, то невелику кількість його кладуть у складену вдвоє марлю, повільним натисканням видавлюють 2-3 краплі соку, відкидають їх, а на ступну краплю наносять на грань призми. Верхню призму опускають і закріплюють, окуляр пересувають до збігу з найбільш чіткою межею світлої та темної половини поля зору.

Якщо визначення проводилось при температурі вище або нижче 20°C, вносять відповідну поправку (таблиця додається до інструкції приладу).

При дослідженні темнозабарвлених продуктів, або таких у яких важко відокремити рідку фазу, впроваджують такий захід: на технічних вагах у порцелянову чашечку беруть наважку 5... 10 г середньої проби зразка (з точністю до 0,01 г). До неї міркою додають завжди однакоvu кількість очищеного піску (близько 4 г) і дистильованої води об'ємом, рівним масі взятої наважки (5 г наважки + 5 мл води і т.і.). Суміш швидко і ретельно розтирають порцеляновим товкачиком, потім одержану масу переносять на подвійно складену марлю, негайно видавлюють вбік 2...3 краплі, а на призму наносять наступну. Знімають показники рефрактометра.

Обрахунок результатів досліджень. Масову частку сухих речовин визначають за графіком залежності показника заломлення від концентрації розчину сахарози.

Різниця між паралельними визначеннями не повинна перевищувати 0,02%. За остаточний результат дослідження беруть середнє арифметичне двох паралельних визначень, вирахованих з точністю до 0,01%.

Контрольні питання

1. Які електромагнітні хвилі відносяться до оптичного діапазону?
2. Як поділяють оптичні методи в залежності від характеру взаємодії речовини з електромагнітними випромінюванням?
3. Як поділяють методи, пов'язані із взаємодією світлового випромінювання із суспензіями?

Лабораторна робота 9

Колориметрія

Мета: ознайомитися з колориметричним методом кількісного аналізу речовин і галузями його застосування

Інформаційна частина

Колориметрія – метод кількісного визначення вмісту речовин у розчинах за інтенсивністю їх забарвлення. В основі колориметрії лежить закон Бугера-Ламберта-Бера, згідно з яким інтенсивність забарвлення пропорційна концентрації забарвленої речовини в розчині і товщині його шару.

Колориметрію можна проводити візуальними і фотоелектричними способами за допомогою колориметрів. До візуальних способів колориметрії належать: визначення за допомогою стандартних серій (колірної шкали) і способу врівноваження. При використанні стандартних серій порівнюють інтенсивність забарвлення досліджуваного розчину із забарвленнями стандартних розчинів, відповідних різним відомим концентраціям досліджуваної речовини. У колориметрах, використовуваних при способі врівноваження, інтенсивність світла, що проходить через випробуваний і стандартний розчини, зрівнюється зміною товщини шару одного з розчинів.

Принцип фотоелектричної колориметрії полягає в реєстрації фотоелементом інтенсивності монохроматичного світла (виділеного світлофільтром), що пройшов через забарвлений розчин. Колориметрія широко застосовується в санітарно-гігієнічних лабораторіях і при клінічних дослідженнях, зокрема при аналізі крові, на підприємствах харчової промисловості, хімічних лабораторіях.

Практична частина

Підготовка до роботи та проведення вимірювань на фотоелектроколориметрі КФК-2

Однопроменевий фотоелектроколориметр КФК-2 (рис. 4) призначений для вимірювання світлопропускання розчинів при λ від 315 до 980 нм. Необхідно прогріти прилад протягом 20 хв до початку вимірювань. Для цього відкрити кришку 3, включити прилад поворотом тумблера на задній стінці. Встановити потрібний світлофільтр поворотом ручки 2. Після прогріву встановити в кюветотримач дві кювети рівної довжини з розчином порівняння навпроти віконця фотоелемента і досліджуваним розчином. Закрити кришку кюветного блоку. За допомогою ручок 5 і 6 встановити стрілку міліамперметра 7 на 100% пропускання (оптична щільність при цьому дорівнює нулю). Потім ручкою 4 поміняти місцями кювети, і після заспокоєння стрілки записати результати.

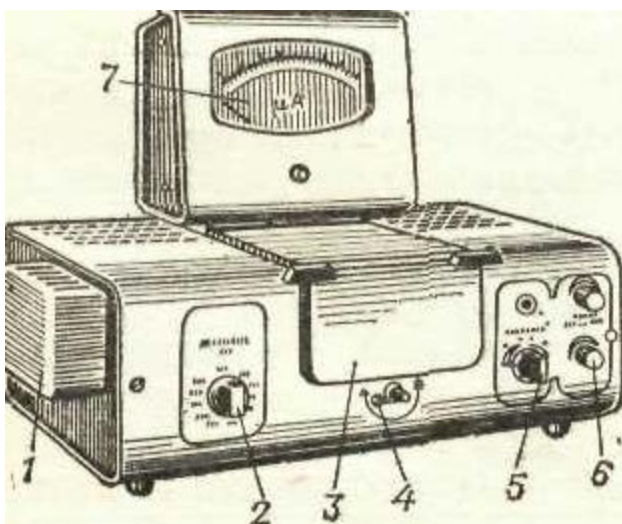


Рис. 3.1.2.3. Фотоколориметр КФК-2:

1 - освітлювач, 2 - рукоятка зміни світлофільтрів; 3 - кришка кюветного відділення; 4 - рукоятка переміщення кювет; 5 - рукоятка «Чутливість», 6 - рукоятка налаштування приладу на 100%- пропускання; 7 - мікроамперметр
 Щоб визначити концентрацію речовин користуються калібрувальним графіком, який будують так: готують серію стандартних розчинів для кожного з них знімають оптичну густину, наносять на графік точки, які з'єднують і одержують градувальний графік.

Дослід 1. Визначення розчиненого у воді феруму (II і III) за амоній тіоціанатом

Теоретичні відомості. У підземних водах (міжпластових, тріщинних, карстових, артезіанських та ін.) за відсутності розчиненого кисню залізо звичайно знаходиться у вигляді двовалентних солей. Форма, в якій присутні у природних водах сполуки заліза, залежить від величини рН та вмісту кисню.

Вміст заліза у підземних водах може досягати 10 – 20 мг/дм³. Така вода для питних, промислових та господарських цілей непридатна. Вона має неприємний чорнильний, або залізистий присмак. При тривалому введенні до організму людини з питною водою залізо накопичується у печінці у вигляді колоїдних оксидів заліза, що отримали назву гемосидирину, який шкідливо впливає на клітини печінки, викликаючи їхнє руйнування.

Більше половини всіх джерел підземних вод України мають підвищений вміст заліза, яке присутнє у воді у різних формах. За вітчизняним стандартом "Вода питна" допускається використовувати воду, в якій загальний вміст заліза не перевищує 0,3 мг/дм³.

Визначення загального заліза в природних водах звичайно роблять фотометрично з застосуванням ортофенантроліну, сульфосаліцилату натрію, або ж роданіду. Можлива й візуальна оцінка концентрації заліза шляхом порівняння інтенсивності забарвлень.

Усі форми заліза у не фільтрованій пробі води розчиняють і окисненням переводять в Fe^{3+} . У цій формі залізо у кислому середовищі реагує з тіоціанат-іонами з утворенням комплексів червоного кольору. Інтенсивність забарвлення пропорційна концентрації заліза (III) в інтервалі концентрацій 0,05-4,0 мг/л. Тіоціанатні комплекси заліза нестійкі і тому їх інтенсивність забарвлення сильно залежить від концентрації іонів SCN^- . Через те при побудові градуовального графіка та визначенні заліза треба дотримуватися точно однакової концентрації тіоціанат-іонів. Чутливість методу становить 0,05 мг Fe /л.

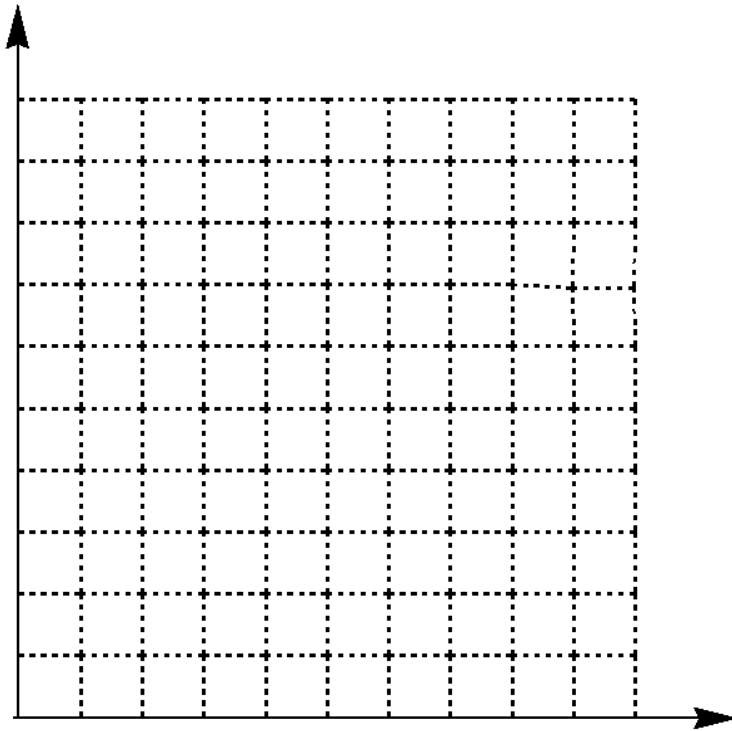
Визначенню заважають ряд катіонів металів (мідь, вісмут, кобальт), однак їх концентрація у водах природного походження незначна і не зумовлює істотного впливу на результат дослідження.

Органічні речовини та стійкі комплекси заліза розкладають випарюванням проби води з нітратною та сульфатною кислотами. Для цього 50 мл проби води випарюють з 1 мл концентрованої сульфатної і 1 мл концентрованої нітратної кислот до появи густих білих парів (у випарювальній чашці). Пробу переносять у мірну колбу на 50 мл, доводять до риски дистильованою водою і аналізують, як вказано нижче.

Прилади та реактиви: колби мірні місткістю 50 см³ – 7 шт.; колби місткістю 250 см³ – 3 шт.; циліндри мірні місткістю 50 та 100 см³; лійки; шпатель; піпетки місткістю 1, 2, 10 см³; фотоелектроколориметр, стандартний розчин заліза (III) 0,005 мг/см³, 20% розчин тіоціанату амонію чи калію, концентровані сульфатна та нітратна кислоти, сульфатна кислота (1:2), 0,02 моль/л розчин перманганату калію, хлоридна кислота (1:1), розчин щавлевої кислоти.

Хід роботи: У колбу на 200 мл переносять 50 мл добре перемішаної проби води (з мірної колби). Додають 2,5 мл розбавленої сульфатної кислоти (1:2), 2,5 мл 0,02 моль/л розчину перманганату калію і кип'ятять суміш протягом 3-5 хв., поки не випарується біля 5 мл рідини. Гарячий розчин знебарвлюють щавлевою кислотою і обережно приливають розчин перманганату калію до повторної появи рожевого забарвлення. Якщо окиснений розчин каламутний, його фільтрують після охолодження і об'єм доводять до 50 мл. Потім приливають 2,5 мл хлоридної кислоти (1:1) і перемішують, додають 5 мл 20%-ного розчину тіоціанату амонію чи калію, знову перемішують і одразу ж вимірюють оптичну густину при світлофільтрі 500 нм. Вводять поправку на оптичну густину холостої проби, яку готують таким же чином, але з дистильованою водою, і за градуовальним графіком знаходять вміст заліза.

Для побудови градуовального графіка в ряд колб для кип'ятіння вносять 0; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 мл стандартного розчину солі заліза (III) з концентрацією 0,005 мг Fe /мл і доводять об'єм до 50 мл дистильованою водою. Далі роблять так, як описано вище. Віднімають оптичну густину холостого розчину і будують градуовальний графік.



Концентрацію заліза, мг/л (C_x) обчислюють за формулою:

$$C_x = a \times 50 / v$$

де: a – кількість заліза, знайдена за градувальник графіком, мг/л;

v – об'єм проби, мл.

Контрольні питання

1. Які явища лежать в основі колориметричного методу аналізу?
2. Що таке оптична густина розчину (A)?
3. Сформулюйте закон Ламберта-Бугера-Бера і запишіть його математичний вираз:
4. Як порівнюють два світлових потоки?
5. Яка будова фотоколориметра?

Таблиця розчинності солей, кислот та основ у воді

Аніони	Катіони											
	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺
OH ⁻	P	P	P	P	P	BP	P	H	H	H	H	H
F ⁻	P	P	P	BP	BP	BP	BP	BP	H	BP	BP	BP
Cl ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	BP	P	P	P
Br ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	BP	P	P	P
I ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
S ²⁻	P	P	P	P	P	P	BP	-	-	H	H	H
SO ₃ ²⁻	P	P	P	H	H	H	BP	-	-	-	H	-
SO ₄ ²⁻	P	P	P	H	BP	BP	P	P	P	P	P	P
PO ₄ ³⁻	P	P	P	H	H	H	H	H	BP	H	H	H
CrO ₄ ²⁻	P	P	P	H	BP	P	P	-	-	-	-	H
CO ₃ ²⁻	P	P	P	H	H	H	H	-	-	-	H	H
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
NO ₂ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
CH ₃ ⁻ COO ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P

Примітка: P - розчинні у воді; BP - важкорозчинні (малорозчинні); H - практично нерозчинні; риска означає, що речовина не існує або розкладається водою

Аніони	Катіони									
	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺	Sn ²⁺
OH ⁻	Н	Н	Н	ВР	Н	Н	Н	Н	Н	Н
F ⁻	ВР	Р	Р	Р	-	ВР	ВР	Н	Н	Р
Cl ⁻	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	ВР	-	Р
Br ⁻	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	ВР	-	Р
J ⁻	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Р	ВР	Н	Р
S ²⁻	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
SO ₃ ²⁻	Н	Н	-	Н	-	-	Н	Н	-	-
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	ВР	-	Р	Р	ВР	Р	Р
PO ₄ ³⁻	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-
CrO ₄ ²⁻	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
CO ₃ ²⁻	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-
NO ₂ ⁻	Р	Р	Р	ВР	-	Р	Р	Р	Н	-
CH ₃ ⁻ COO ⁻	Р	Р	Р	ВР	Р	Р	Р	Р	-	-