

ЯДЛОШ О.М.

**КУРС ЛЕКЦІЙ
З АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ**

ІВАНО-ФРАНКІВСЬК-2011

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ПРИКАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ
ім. Василя Стефаника
ІНСТИТУТ ПРИРОДНИЧИХ НАУК
КАФЕДРА ТЕОРЕТИЧНОЇ І ПРИКЛАДНОЇ ХІМІЇ**

ВЕРСТА О.М. ЯДЛОШ О.М.

КУРС ЛЕКЦІЙ ЗАНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

Навчально-методичний посібник

Івано-Франківськ
2011

УДК 543 (07)

Верста (Ядлош) Оксана Михайлівна

Курс лекцій з аналітичної хімії : Навчальний посібник для студентів Інституту природничих наук . – Івано-Франківськ : « ПЛАЙ », 2006.- 258 с.

Друкується за ухвалою Вченої ради Інституту природничих наук Прикарпатського національного університету ім. Василя Стефаника (протокол №4 від 24 травня 2004 р.)

Рецензенти: доктор хімічних наук О.В. Шийчук,
кандидат хімічних наук Литвин Б.Л.

У підручнику узагальнено і систематизовано численні відомості з курсу якісного та певних глав кількісного аналізу. Розглянуто кислотно-основний спосіб якісного аналізу катіонів та аніонів , техніку виконання основних аналітичних операцій та аналіз невідомого зразка речовини . В першій главі – якісний аналіз розглянуто аналіз методом кислотно-основного титрування, тобто методом нейтралізації виявлення катіонів та аніонів за допомогою дробного та систематичного аналізу . Охарактеризовано методики проведення якісних реакцій за допомогою загальних. Групових, характеристичних та вибіркового реагентів, за допомогою реакцій забарвлення полум'я . Так як цей курс слухають студенти-біологи то в першій главі розглядаються реакції виявлення деяких біологічних компонентів та вітамінів, і власне ці теми з особливою увагою вивчаються студентами. В главі «Кількісний аналіз » розглядається іонна рівновага в розчинах електролітів , активність та активна концентрація йонів , теорія сильних і слабких електролітів, Ваговий та електрогравіметричний спосіб аналізу , титриметричні способи аналізу, включаючи електрохімію титрування , об'ємний аналіз. Такий посібник повинен

допомогти студентам засвоїти основи аналітичної хімії , завдяки їх узагальненню та систематизації. В першій частині підручника розглянуто теоретичну основу якісного аналізу розглянуто кислотно-основний метод класифікації і аналіз кожного окремо взятого йону, методи проведення аналізу , використовувані реагенти, реакції забарвлення полум'я, крапельний метод аналізу, систематичний та дробний аналіз, типи використовуваних реагентів. Так як цей курс лекцій слухають біологи та біохіміки а також агрохіміки , то в ньому розглянуто аналіз вітаміну В та його аналогів, вітаміну РР, вітаміну С, А, Д та інших . Цю главу студенти вивчають із особливим захопленням.

Кількісний аналіз розглядає методи гравіметрії та титриметрії а також електрохімічний , потенціометричний та інші методи аналізу. В главі кількісний аналіз розглянуто йонний рівновагу в розчинах електролітів та закон діючих мас, активність та активну концентрацію та приклади розв'язування задач з цієї теми, основи теорії електролітичної дисоціації, задачі з теми визначення концентрації йону водню в розчинах кислот і основ, слабких кислот, слабких основ, сильних основ та сильних кислот. Також пояснено процес гідролізу та визначення концентрації водню під час гідролізу, ступінь електролітичної дисоціації, буферні розчини та буферна ємність а також графічний метод визначення рН.

Ваговий гравіметричний аналіз вміщає розгляд методів осадження, типи розв'язування задач з цієї теми, добуток розчинності, співосадження, оклюзію, після осадження, умови осадження, переосадження, прожарювання, переведення осаду у вагову форму.

У четвертій главі розглянуто електрогравіметричний аналіз, метод внутрішнього електролізу, хімічна поляризація, концентраційна поляризація, розглянуто

методи визначення металів купрум і плюмбум у латуні та інших. У главі титриметричний електрохімічний аналіз розглянуто кондуктометричний метод титрування, високочастотне титрування. Роз'яснено метод полярографічного аналізу, дифузійний струм, полярографічна крива, полярографічний фон. Методику полярографічного методу та визначення деяких йонів цим методом. Глава амперметричний метод титрування розглядає основи методу, криві амперметричного титрування, визначення точки еквівалентності та кінцевої точки титрування, типи індикаторів ; типи реакцій . що використовуються в титриметричному аналізі, пряме, заміщу вальне та реверсивне титрування. Також проаналізовані типи індикаторів які використовуються в методі нейтралізації , показник титрування і показник переходу індикатора, приклади приготування розчинів стандартних і робочих, визначення точки еквівалентності та інше. Після цієї глави розглянуто індикатори способу окиснення відновлення, титранти що використовуються в цих методах, конкретні методи титрування з методикою перманганатометрії, хроматометрії, йодатометрії, броматометрії., церієметрії та інші, пояснюється також комплексонометричний метод аналізу та визначення деяких йонів у їх спільній присутності. У додатку представляється якісний аналіз у формі табличного варіанту, що легший для засвоювання цієї теми..

@ Ядлош Верста Оксана Михайлівна
доцент, кандидат хімічних наук

ЗМІСТ

Вступ

Завдання і методи аналітичної хімії.

Предмет аналітичної хімії.....11

Сучасні завдання аналітичної хімії.....11

Короткі відомості з історії розвитку аналітичної хімії...14

Розділ I

1.Якісний аналіз.Характеристика методів якісного аналізу.19

2.Характеристика аналітичних реакцій.....21

2.1.Аналітична класифікація катіонів.....25

2.2.Аналітична класифікація аніонів.....27

2.3.Техніка виконання головних аналітичних реакцій.....28

2.4.Мета вивчення реакцій на йони.....36

2.5. Рекомендації до виконання контрольного аналізу

..аналітичних

модулів.....38

3.Аналіз невідомої речовини.

3.1.Попередні дослідження.....

3.2.Розчинення речовини.....

3.3.Виявлення катіонів.....

3.4.Виявлення аніонів.....

Розділ II

1. Завдання, значення та класифікація методів аналізу:.....

1.1.Предмет і значення кількісного аналізу.....

1.2. Класифікація хімічних методів кількісного аналізу.

2. Йонна рівновага в розчинах електролітів. Закон діючих мас.....

3. Активність і активна концентрація.

4. Теорія електролітичної дисоціації.

5. Концентрація водневих йонів, поняття про водневий показник рН.
 - 5.1. Концентрація воднево - йонних розчинів кислот і основ:
 - 5.1.1. Сильні кислоти.
 - 5.1.2. Сильні основи
 - 5.1.3. Слабкі кислоти.
 - 5.1.4. Слабкі основи.
 - 5.1.5. Багатоосновні кислоти.
6. Гідроліз. Концентрація водневих йонів розчинів солей.
7. Буферні розчини.
8. Графічний метод обчислення рН розчину.
9. Ваговий метод аналізу.
 - 9.1. Суть методу.
 - 9.2. Вимоги до осадів у ваговому аналізі.
 - 9.3. Співосадження.
 - 9.4. Умови осаждения.
 - 9.5. Відокремлення осаду від маточного розчину.
 - 9.6. Переведення осаду у вагову форму.

Розділ III.....

1. Електрохімічний аналіз

- 1.1. Характеристика методів електроаналізу.
- 1.2. Хімічні процеси, що протікають при електролізі.
- 1.3. Методи електроаналізу.
- 1.4. Електрогравіметричний аналіз.....
- 1.5. Метод внутрішнього електролізу.....50
- 1.6. Визначення міді в розчині сульфату міді з застосуванням платинових сітчастих електродів.
- 1.7. Визначення міді і свинцю в латуні з застосуванням платинових сітчастих електродів.....55

- 1.8.Визначення малих кількостей міді методом внутрішнього електролізу.....57
- 2. Електрохімічне титрування**
- 2.1.Особливості титриметричних електрохімічних методів аналізу.....59
- 2.2.Кондуктометричне титрування.....
- 2.3.Високочастотне титрування.....
- 2.4.Полярографічний метод аналізу.....
- 2.5.Амперометричне титрування.....

Розділ IV

1. Об'ємний аналіз.....
- Характеристика титриметричного аналізу
- Точка еквівалентності і кінцева точка титрування.
- Титрування кислотами та основами.
- Константи дисоціації та кольори молекулярної та йонної форм деяких індикаторів.
- Помилки кислотно – основного титрування
- Приготування робочого титрованого розчину соляної кислоти.
- Приготування робочого титрованого розчину лугу.
2. Метод окислення – відновлення
- 2.1.Значення методів окислення – відновлення, їх характеристика та класифікація.
- Індикатори методів окислення – відновлення.
- Способи титрування.
- Титранти, що використовуються в методах окислення – відновлення
- Титрування перманганатом калію.
- Йодметрія. Титрування йодом.
- Титрування біхроматами, броматами та ванадатами
3. Методи осадження та комплексоутворення.
- Загальна характеристика методів.

Титрування солями срібла (метод осадження).

Визначення хлору в органічних сполуках.

Використання комплексонів

Індикатори комплексонометрії.

Список використаних джерел.

ВСТУП

ЗАВДАННЯ І МЕТОДИ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

Предмет аналітичної хімії

Предмет аналітичної хімії—це методи визначення хімічного складу речовин. Аналітична хімія має два основних розділи: якісний аналіз і кількісний аналіз. Мета якісного аналізу — виявити, які елементи, йони або хімічні сполуки містяться в досліджуваній речовині. Завдання кількісного аналізу — визначити кількісні співвідношення між складовими частинами речовини, тобто визначити процентний вміст кожного елемента в ній. Результати аналізу дають можливість встановити хімічні формули синтетичних і природних сполук, оцінити відповідність різноманітних матеріалів вимогам виробництва. [7]

Якісний та кількісний методи аналізу тісно пов'язані між собою. Вони мають спільну теорію, в них часто використовуються однакові схеми попереднього розділення елементів, а для виявлення і кількісного визначення окремих іонів застосовуються одні й ті самі хімічні реакції. Проте якісний і кількісний аналізи мають і певні відміни, тому їх вивчають окремо.

За характером досліджуваного матеріалу розрізняють аналіз органічних і неорганічних речовин. Виділення аналізу органічних речовин в окремий розділ аналітичної хімії зумовлено деякими особливостями цих речовин порівняно з неорганічними. У більшості випадків хімічний зв'язок у молекулах органічних сполук ковалентний, тому ці сполуки, як правило, не дисоціюють на іони. Багато органічних речовин не розчиняється у воді, і для їх аналізу

доводиться використовувати різні органічні розчинники. На відміну від розчинів неорганічних сполук, хімічні реакції між органічними речовинами відбуваються звичайно дуже повільно і часто не доходять до кінця. Аналіз органічних речовин і їх сумішей має специфічні особливості і потребує застосування спеціальних методів. У цьому підручнику розглядаються тільки методи аналізу неорганічних речовин. [3]

Сучасна аналітична хімія має на своєму озброєнні понад 50 різних методів аналізу, їх можна поділити на дві великі групи. Перша група — хімічні й фізико-хімічні методи аналізу. Головним етапом визначення за цими методами є проведення хімічної реакції: досліджувану речовину спочатку переводять у розчин, а потім діють певним хімічним реактивом, внаслідок чого відбувається хімічне перетворення. Кінцевий етап визначення полягає в спостереженні зовнішнього ефекту хімічної реакції (якісний аналіз) або кількісному вимірюванні однієї з фізичних властивостей реактиву чи продукту реакції: ваги, інтенсивності забарвлення, об'єму тощо (кількісний аналіз).

Друга група — фізичні методи аналізу. Специфічним для цієї групи методів є те, що якісне виявлення або кількісне визначення складових частин проводять спостереженням або вимірюванням певних фізичних властивостей речовини; хімічні реакції не проводять, або вони мають другорядне значення.

Сучасні завдання аналітичної хімії

Аналітична хімія є науковою дисципліною, яка тісно пов'язана з різними галузями хімічної науки і виробництва. Методами аналітичної хімії користуються також у геології, біохімії, медицині, фізиці, сільськогосподарських та інших

науках. Хімічний аналіз застосовується також для контролю якості сировини, напівфабрикатів і готової продукції. З цього випливає, що кожна галузь науки і виробництва ставить перед аналітичною хімією свої специфічні завдання. Так, для медичної науки велике значення має якісне виявлення й кількісне визначення окремих елементів, які входять до складу тканин живих організмів і обумовлюють їх нормальну фізіологічну діяльність. Методами аналітичної хімії доведено, наприклад, що тяжка хвороба людини — зоб зумовлюється недостатністю в харчовому раціоні елементу йоду. Врожайність сільськогосподарських культур значною мірою залежить від наявності в ґрунтах і добривах багатьох мікроелементів.

Виплавляючи чавун або сталь, металург повинен знати процентний вміст заліза в руді, а також кількість шкідливих домішок—сульфуру(сірки), фосфору, сіліцію(кремнію) — в готовому продукті. Ці відомості йому дає аналітична лабораторія заводу. Польові аналізи корисних копалин дають геологові можливість оцінити загальні запаси елементів і зробити висновок про економічну доцільність розробки відкритого ним родовища. Санітарна служба вимагає від хіміка-аналітика оцінки якості питної води; в харчовій промисловості треба контролювати доброякісність продуктів; для судового експерта важливо встановити характер отрути, яка спричинила смерть, і т. д. [10]

У наш час перед аналітичною хімією поставили дві нові важливі проблеми. Перша проблема полягає в розробці методів якісного виявлення і кількісного визначення ряду елементів, що почали використовуватися в широких масштабах не так давно. До таких елементів належать, наприклад, ніобій, тантал, цирконій, титан, гафній, молібден, вольфрам, рідкісноземельні елементи тощо. Вони використовуються в сучасній техніці як складові

компоненти жаростійких сплавів, як конструкційні матеріали в атомній енергетиці, входять до складу багатьох спеціальних магнієвих та інших сплавів. Застосування названих елементів весь час розширюється. Тому перед аналітичною хімією поставлене завдання розробити методи визначення цих елементів у нових поєднаннях і комбінаціях з різноманітними елементами.

Другою важливою загальною проблемою є розробка методів виявлення і визначення мікрокількостей елементів. За останні десятиріччя було з'ясовано, що незначні кількості елементів, наявні в основному матеріалі, відіграють важливу роль. Виявилось, наприклад, що фізичні й хімічні властивості матеріалів часто обумовлюються саме наявністю мікрокомпонентів. Титан і хром довгий час вважали крихкими металами, які не можна кувати й прокатувати, але недавно було встановлено, що ці метали в очищеному стані пластичні і що їх крихкість зумовлена незначними домішками сторонніх елементів. Германій є одним з основних матеріалів для виготовлення напівпровідникових приладів у радіотехнічній промисловості, але він втрачає свої напівпровідникові властивості, коли на десять мільйонів атомів германію припадає більше як один атом фосфору, арсену чи стибію. Найменша домішка гафнію в металічному цирконії робить останній непридатним для використання в атомній промисловості. Найменші домішки титану, ванадію, вісмуту та інших металів у сталях значно змінюють їх механічні й електричні властивості. Майже всі елементи періодичної системи входять у дуже малих кількостях до складу тваринних і рослинних тканин, причому кожний елемент відіграє певну фізіологічну роль. Вимоги науки і техніки щодо визначення мікрокількостей безперервно зростають. У 1947р. хіміки-аналітики визначали домішки, які становлять

тисячні частки проценту в основному матеріалі; тепер від хіміків-аналітиків вимагають методів, за допомогою яких можна було б визначити $10^{-10\%}$ домішок, тобто знайти один атом одного елемента в присутності 10 або 100 млрд. атомів іншого елемента.

Короткі відомості з історії розвитку аналітичної хімії

Виникнення і становлення хімії як науки тісно пов'язані з методами аналітичного дослідження. Одним з основних завдань хімії у XVII—XVIII ст. було визначення хімічного складу речовин, і тому в той час дуже розвинулись методи хімічного аналізу. Уперше термін «хімічний аналіз» ввів у хімію один із засновників систематичного якісного аналізу видатний англійський хімік Роберт Бойль для позначення способів виявлення однієї речовини в присутності інших. Він розкритикував застарілі алхімічні погляди і запровадив експериментальні методи дослідження речовин; розробив так званий аналіз мокрим способом, тобто аналіз у розчинах; запропонував застосовувати для визначення кислот і лугів індикатори — відвари з квітів; описав реакції виявлення сірчаної і соляної кислот за допомогою солей кальцію й срібла. Велике значення мали праці шведського хіміка Т. Бергмана, який у XVIII ст. детально розробив основні положення систематичного ходу якісного аналізу. Виникнення спектрального аналізу пов'язано з іменами німецьких хіміків Р. Бунзена і Г. Кірхгофа. За цим методом у XIX ст. було відкрито ряд нових елементів і встановлено якісний склад багатьох природних матеріалів. М. В. Ломоносов і Т. Е. Ловіц досліджували кристали хімічних сполук під

мікроскопом, їх праці поклали початок мікрокристалоскопічному якісному аналізу. Важливу роль у дальшому розвитку цього методу відіграли дослідження Є. С. Федорова, І. М. Коренмана та інших учених. [11]

Велике значення для хіміків-аналітиків мала видана в 1871 р. книжка М. О. Меншуткіна «Аналітична хімія». Протягом півстоліття її видавали 16 раз. Вона була перекладена багатьма іноземними мовами. У книжці М. О. Меншуткіна дано аналітичну класифікацію катіонів, якою користуються і тепер. Ґрунтується вона на різній розчинності сульфідів металів. М. О. Меншуткін розглянув також теоретичні положення методів кількісного аналізу. У 20-х роках ХХ ст. Н. А. Тананаєв та Ф. Файгель створили краплинний аналіз; цей метод дав можливість виявляти найменші кількості іонів дрібним методом, без застосування систематичного ходу аналізу. [12]

Зародження кількісного аналізу бере початок у глибокій давнині. Ранньою різновидністю кількісного аналізу був пробний аналіз — сукупність способів визначення процентного вмісту так званих «благородних» металів (золота, срібла, платини) в рудах і сплавах. Срібло визначали методом пробного аналізу ще в Київській Русі в ІХ ст. У ХVІ ст. німецький лікар і металург Агрикола дав систематичний виклад прийомів пробного мистецтва. Пробний аналіз був відомий у Росії ще за Петра І, який власноручно досліджував руди і сплави на вміст дорогоцінних металів. Але в ті часи кількісні дослідження були більше мистецтвом, ніж наукою, бо вони не мали під собою міцної теоретичної бази. М. В. Ломоносов організував першу в Росії хімічну лабораторію, в якій провів багато найрізноманітніших дослідів, систематично запроваджуючи зважування як метод кількісного дослідження. Одним з основних завдань організованої ним

лабораторії Ломоносов вважав проведення аналітичних робіт. У плані робіт лабораторії він відзначав потребу «вычищенные материи разделять, сколько можно, на те, из которых они натурально сложены».

Основоположником кількісного аналізу вважають великого французького вченого Лавуазьє. Важливу роль у розвитку методів кількісного аналізу відіграли праці відомого французького хіміка Лавуазьє. Він систематично запроваджував кількісні методи, зокрема точне зважування, для дослідження хімічних перетворень. На підставі цих експериментів Лавуазьє спростував помилкову теорію флогістону і розробив основні положення своєї теорії горіння як сполучення речовин з киснем. Лавуазьє перший показав складність атмосфери і довів хімічним аналізом, що вода складається з кисню і водню; створив основи елементарного аналізу органічних речовин; запропонував визначати кількість водню і вуглецю в органічних сполуках за кількістю утворених під час спалювання сполуки води і вуглекислого газу.

Визначні аналітичні роботи виконав у першій половині XIX ст. шведський хімік Берцеліус. Він встановив хімічний склад багатьох окислів і дав нові аналітичні підтвердження правильності закону кратних відношень. Берцеліус розробив багато аналітичних методик, особисто проаналізував і визначив процентний склад близько 2000 хімічних сполук, установив величини, атомної ваги багатьох елементів і опублікував їх у вигляді таблиць.

У ряді випадків він і помилявся — неправильно записував формули багатьох сполук. Так, для закису заліза FeO він запропонував формулу FeO_2 , тобто атомну вагу заліза вважав удвічі більшою. Берцеліусу належить також заслуга відкриття нових хімічних елементів—церію, селену і торію. Значне місце в розвитку аналітичної хімії належить

також німецькому вченому Фрезеніусу, який був організатором аналітичної лабораторії, однієї з найкращих на той час (середина XIX ст.), автором фундаментального посібника з кількісного аналізу, засновником і редактором першого журналу аналітичної хімії — «Zeitschrift für analytische Chemie».

Відкриття і розробка нового на той час об'ємного методу кількісного аналізу зв'язані з ім'ям видатного французького хіміка Гей-Люссака, який ввів у практику кількісне визначення складу речовин титруванням. Гей-Люссак запропонував визначати солі срібла титруванням розчином хлоридів, кислоти і основи — титруванням розчинами лугів і кислот (аргентометрія, ацидиметрія і алкаліметрія). Пізніше були розроблені інші методи об'ємного аналізу, зв'язані з реакціями окислення-відновлення. Перший короткий посібник з об'ємного аналізу був складений Мором.

Велике значення мали аналітичні роботи російського хіміка Клауса, який, аналізуючи зразки уральської платини, прийшов до висновку, що, крім платини, вони містять невідомий досі хімічний елемент; Клаусу вдалося виділити цей елемент у чистому вигляді. Він був названий на честь Росії рутенієм.

У 1905 р. Л. О. Чугаєв встановив здатність органічного реактиву диметилгліоксиму утворювати з іонами нікелю малорозчинну сполуку червоного кольору, яку можна використовувати для якісного відкриття і кількісного визначення нікелю. Ці роботи поклали початок новому напрямку в розвитку аналітичної хімії — застосуванню органічних реактивів для аналізу неорганічних речовин.

Тепер уже важко перелічити імена хіміків, які працюють над розв'язанням актуальних проблем аналітичної хімії. Можна назвати лише окремі великі

колективи, зусилля яких спрямовані на розв'язання завдань, поставлених перед аналітичною хімією промисловістю. [1]

Великий внесок в історію аналітичної хімії зробили українські вчені Конюшко А.М., Пилипенко А.Т., П'ятницький І.В., Бабко А.К., Корнілов М.Ю. та Туров А.В.

В.Рибаченко, О.Шендрик, Л.Опейда, Г.Шредер, А.Ніколаєвський – вчені Донецького національного університету детально охарактеризували стан довкілля найбільш забрудненого Донецького регіону.

Бабко А.К., Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Калабіна описали стан навколишнього природного середовища України.

РОЗДІЛ I

1. Якісний аналіз.

Характеристика методів якісного аналізу.

Методи якісного аналізу сучасної аналітичної хімії поділяють на хімічні, фізико-хімічні та фізичні. Головний етап визначення складу речовин за хімічними та фізико-хімічними методами – це проведення хімічної реакції.

У загальному випадку хімічний аналіз складається з таких етапів:

- а) переведення досліджуваної речовини в розчин;
- б) розділення йонів;
- в) відокремлення йонів;
- г) їх концентрування;
- д) якісне виявлення;
- е) кількісне визначення.

В основі методів розділення і концентрування лежать реакції осадження, комплексоутворення та окислювально-відновні реакції. Так, розділення йонів на окремі групи в якісному аналізі ґрунтується на реакціях осадження. До методів розділення належить також хроматографічний аналіз, який ґрунтується на тому, що різні компоненти суміші неоднаково адсорбуються твердою речовиною - адсорбентом. Явище співосадження використовують для концентрування, тобто для вилучення з великого об'єму розчину малих кількостей іонів елементів, що визначаються. Цей метод концентрування називається осадженням з колектором. Використовуючи реакції комплексоутворення, залізо відокремлюють від алюмінію, хрому, цинку, кадмію, маргану, осаджуючи його купфероном, з яким залізо утворює нерозчинну комплексну сполуку.

Екстракцію використовують у методі концентрування і розділення. Екстракційний метод розділення полягає в тому, що комплексну сполуку елемента переводять з водного розчину в органічний розчинник, у якому розчинність цієї комплексної сполуки значно більша. Реакції осадження, комплексоутворення та окислення-відновлення використовують для виявлення і визначення окремих йонів.

Аналіз складних сумішей йонів здійснюють систематичним або дробовим методами. При систематичному ході аналізу дотримуються певної послідовності виконання аналітичних операцій. Кожний іон виявляють після того, як вилучені інші йони, присутність яких заважає виявленню визначуваного йона. Реакції виявлення окремих йонів чергуються з реакціями їх розділення. [3]

Дробовий метод за принципом відрізняється від систематичного методу. Він базується на різноманітності хімічних властивостей як самих йонів, так і використовуваних реактивів. В дробовому методі використовуються специфічні реактиви, які дозволяють виявляти будь-який іон в присутності інших йонів. Виявлення йону дробовим методом складається з двох стадій. Спочатку виконують такі реакції, які усувають вплив заважаючих йонів, а потім, використовуючи характерну реакцію, виявляють визначуваний йон. Для дробового методу характерні такі особливості:

1. Визначуваний йон виявляють у будь-якій послідовності в окремих пробах;
2. Вилучаються процеси випаровування і прожарювання;
3. Вилучається промивання осаду, оскільки аналізують фільтрат.

Систематичний та дробовий аналіз взаємно доповнюють один одного. Якщо ж неможливо усунути заважаючу дію певних йонів, то дробовий аналіз не використовують, а переходять до систематичного аналізу. [13]

2. Характеристика аналітичних реакцій

Із різноманітних фізичних, хімічних та біологічних процесів, в яких може брати участь хімічний елемент, для аналітичних цілей використовується лише ті, які супроводжуються аналітичним сигналом. При цьому отримують інформацію про наявність та кількість відповідного компоненту. Такі процеси називаються аналітичними. Аналітичним сигналом може служити: випадання осаду, утворення забарвленої сполуки, поява в спектрі спектральної лінії певної довжини хвилі, виділення газоподібної речовини із специфічним запахом, поглинання та виділення енергії і т.п. Аналітичний сигнал (зовнішній ефект), який виникає при взаємодії визначуваного йону з реагентом, реєструють візуально (хімічні методи) чи за допомогою приладу (фізико-хімічні методи). В багатьох фізичних методах використовуються властивості елементів, які залежать від розміщення електронів на внутрішніх орбіталах атома. В цих методах відповідні прилади реєструють такі сигнали, які залежать від індивідуальних властивостей досліджуваних речовин (лінії спектра, показник заломлення розчину і ін.)

Якщо реакції виявлення йону проводять у розчині його чистої золи, то їх називають *частинними (індивідуальними) реакціями*. Індивідуальні реакції поділяють на загальні та характерні. До загальних реакцій відносять ті, в яких беруть участь лише деякі йони з певним

реактивом. Чіткої межі між загальними і характерними реакціями не існує. Реактиви, з якими дають загальні реакції певне число йонів, можуть бути груповими і використовуватися для відділення однієї групи йонів від іншої. Груповими реактивами в певних умовах, є карбонат амонію, сульфід амонію, сірководень. Групові реактиви повинні відповідати таким вимогам:

1) практично повністю осаджувати всі катіони даної групи;

2) отриманий осад легко розчиняється, що дає можливість продовжити аналіз;

3) надлишок доданого реактиву не заважає подальшому аналізу.

Селективними реактивами є такі, які взаємодіють з невеликим числом йонів.

Специфічний реактив взаємодіє лише з одним йоном. Такі реактиви дозволяють виявити визначуваний йон в присутності будь-яких інших йонів. [2]

Аналітичні реакції можна проводити "сухим" способом, тоді вони являють собою реакції, в яких досліджувана речовина береться в твердому стані.

Головну роль в якісному аналізі відіграють реакції, які проводять у розчинах, тому аналіз завжди розпочинають з переведення досліджуваної речовини в розчин.

Аналітичні реакції можна проводити і "мокрим" способом, який вперше ввів у практику англійський хімік Р.Бойль. Речовину, яку аналізують, розчиняють у воді, кислотах, лугах, амоняку, органічних розчинниках чи сплавають з різними плавнями (лужними, чи кислими) з подальшим розчиненням у воді, кислотах або лугах. [7]

Аналітичні реакції необхідно проводити, обов'язково створюючи певні умови, інакше вони, не дадуть

достовірної інформації, і при виконанні аналітичних реакцій надзвичайно важливо забезпечити такі умови їх проведення:

1. Створення необхідного середовища;
2. Дотримання температурних умов;
3. Використання відповідних каталізаторів;
4. Дотримання певної послідовності додавання хімічних реактивів;
5. Обов'язковою умовою проведення аналітичної реакції є достатня концентрація визначуваного йону;
6. Відтворення специфічної дії характерних чинників при виконанні аналітичних реакцій. [3]

Аналітичні реакції повинні мати достатню чутливість. Чутливість аналітичної реакції характеризується визначуваним мінімумом - мінімальною (граничною) концентрацією (граничним розведенням). Визначуваний мінімум вказує на найменшу кількість речовини, яку можна виявити за допомогою даного реактиву при певних умовах. Визначуваний мінімум виражають числом мікрограмів (1 мг -10^{-6} г $- 1$ т). Але оскільки в цьому випадку має значення і концентрація речовини, то одночасно вказують граничне розведення $1 : G$, де G - число одиниць маси розчинника, яке приходить на одиницю маси визначуваної речовини. Аналітична реакція тим чутливіша, чим менші визначуваний мінімум і гранична концентрація, чим більше граничне розведення. У якісному аналізі головним чином використовують реакції при граничному розведенні 1 г речовини в об'ємі $10^3 - 5 \cdot 10^7$ мл. [6]

В залежності від кількості досліджуваної речовини і техніки виконання, аналітичні методи поділяються на такі типи (табл.1):

Таблиця 1

Назва методу	Кількість досліджуваної речовини	
	Маса, г	Об'єм, мл
Макроаналіз	1-10	10 - 100
Напівмікроаналіз	0.05 - 0.6	1 - 10
Мікроаналіз	$10^{-3} - 10^{-6}$	$0.1 - 10^{-4}$
Ультрамікроаналіз	$10^{-6} - 10^{-9}$	$10^{-4} - 10^{-6}$
Субмікроаналіз	$10^{-9} - 10^{-12}$	$10^{-7} - 10^{-10}$
Субультрамікроаналіз	$< 10^{-12}$	$< 10^{-10}$

Різкої межі між методами не існує, всі вони засновані на одних і тих же теоретичних основах, хоч і мають свої особливості. [9]

Розроблено крапельний метод аналізу, в якому використовують всього кілька крапель реагентів. Реакції виконують на фільтрувальному папері або крапельній пластинці, нанесенням однієї краплі досліджуваної речовини і однієї краплі реактиву. З'явлення осаду спостерігають на скляній пластинці, а утворення кольору – на білій пластинці, чи на полосці паперу. Кольорові реакції проводять на фільтрувальному папері, використовуючи різні адсорбційні властивості визначаючих йонів, при яких одночасно можна помітити два, три йони по з'явленню двох, трьох кільцевих зон, замальованих в різні кольори. [6] Цей метод розроблений у 1920 році Н.А.Тананаєвим і дуже зручний для польового аналізу руд, мінералів, ґрунту. Його широко використовують у технічному, біохімічному й агрохімічному аналізах. [2]

2.1. Аналітична класифікація катіонів

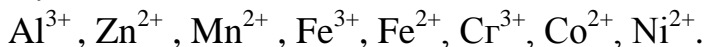
В якісному аналізі використовують невелике число групових реактивів. Груповий реактив може перевести в осад або виділити певну групу йонів. Використання групових реактивів спрощує аналіз складних багатокомпонентних сумішей. Коли ж при дії групового реактиву осад не утворюється, то це свідчить про відсутність усієї групи. В класичному сірководневому методі груповими реактивами є: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, HCl , H_2S відповідно в лужному та кислому середовищі.

Класифікація катіонів у цьому методі заснована на розчинності солей катіонів: хлоридів, сульфідів, сірчистих сполук, гідроксидів та карбонатів.

Катіони I-ої групи характеризуються тим, що їх солі - хлориди, сульфіди, сірчисті сполуки, карбонати - розчинні у воді. Вона включає катіони; NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ .

Для катіонів II-ї групи хлориди, сульфіди, та гідроксиди теж розчинні, але їх карбонати, сульфати і оксалати не розчинні у воді. До цієї групи відносять катіони: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , а груповий реактив - $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в присутності амонійного буферу.

Сульфіди катіонів III-ї групи не розчинні у воді, але розчинні в розведених кислотах. При дії групового реактиву - $(\text{NH}_2)_2\text{S}$ в присутності амонійного буфера утворюються нерозчинні сульфіди та гідроксиди. У цю групу входять катіони:



Для катіонів IV-ї групи сульфіді і сірчисті сполуки нерозчинні у воді та розведених кислотах. Груповий реактив – H_2S в присутності 0.3 м HCl . Йони цієї групи розподіляються на дві підгрупи. Катіони першої не утворюють тіосолей при дії полісульфіду амонію $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$. До цієї підгрупи належать Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} .

Сірчисті сполуки (тіоангідриди) другої підгрупи розчинні у розчині $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ й утворюють при цьому тіосоли, їх відносять до V аналітичної групи: As(III) , As(V) , Sb(III) , Sb(V) , Sn(II) , Sn(IV) , Mo(VI) , W(VI) . Вони при дії H_2S у кислому середовищі утворюють нерозчинні сульфіді. До катіонів IV-ї групи відносять також катіони, хлориди яких не розчинні у воді і розведених кислотах. Груповий реактив на ці катіони - HCl . До підгрупи срібла IV групи відносять: Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} .

Виходячи із наведеної вище класифікації, загальна схема аналізу суміші катіонів I - V груп виглядає так:

1. До аналітичної проби додають 2н HCl . Осаджують катіони підгрупи срібла IV групи. Відділяють осад від розчину. В осаді буде підгрупа срібла. У розчині I-V групи і частково Pb^{2+} - йони.

2. На солянокислий розчин діють H_2S . В осаді будуть сульфіді катіонів IV і V груп, які розділяють за допомогою сульфідів лужних металів або полісульфіду амонію. Відділивши осад від розчину, мають у розчині катіони I-III груп.

3. На розчин солей катіонів I-III груп діють $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в присутності амонійного буферного розчину при $\text{pH} = 9$. В осад перейдуть катіони III групи у вигляді сульфідів і гідроксидів. В розчині залишаються катіони I-II груп.

4. На розчин катіонів I-II груп діють $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в присутності амонійного буферного розчину при $\text{pH} = 9$. В осад перейдуть карбонати катіонів II групи.

5. У розчині залишаються тільки катіони I групи. Оскільки при виконанні аналізу ми систематично вводимо іони NH_4^+ , то їх наявність встановлюється дробовим шляхом перед початком аналізу.

2.2. Аналітична класифікація аніонів

Аніони в меншій мірі заважають один одному при їх виявленні. При їх аналізі частіше використовується дробовий метод і тільки в окремих випадках - систематичний аналіз.

Обґрунтовано декілька принципів поділу аніонів на три аналітичні групи, в основу яких покладено відмінність розчинності солей барію та срібла з відповідними аніонами.

Перша аналітична група аніонів: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , PO_3^{-3} , SiO_3^{2-} і $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, VO_3^{-3} , SiO_3 , F^- . Перша група аніонів утворює з йонами Ba^{2+} малорозчинні у воді; але розчинні в кислотах, соді (за винятком BaSO_4). Тому аніони першої групи з кислих розчинів не осаджуються у вигляді солей барію. З аніонами Ag^+ вони утворюють солі, розчинні у воді або розведених кислотах. Як груповий реагент використовують BaCl_2 в нейтральному або помірно лужному середовищі.

Друга аналітична група аніонів: Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} . Названі аніони утворюють з Ag^+ солі, малорозчинні у воді і в розведеній азотній кислоті. Завдяки ньому аніони другої групи осаджуються у вигляді солей срібла з азотнокислого розчину. З йонами Ba^{2+} аніони другої групи не утворюють важкорозчинних сполук. Груповим реактивом на II групу аніонів є AgNO_3 в присутності розведеної HNO_3 .

Третя аналітична група аніонів: NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- .
, Ця група аніонів не утворює важкорозчинних сполук з

йонами Ba^{2+} та Ag^+ і внаслідок цього $BaCl_2$ і $AgNO_3$ не осаджують аніонів III групи. Аніони третьої групи не мають групового реактива.

Вивчення аналітичних реакцій йонів створює базу знань для проведення аналізу невідомих речовин або їх суміші. [8]

2.3. Техніка виконання головних аналітичних операцій

1. Підготовку аналізу розпочинають з підготовки посуду і речовини, аналіз якої необхідно здійснити. Перед початком аналізу, познайомившись з методикою його проведення і підбравши необхідний посуд, його старанно мють. Ознакою достатньої чистоти посуду є рівномірне збігання води з його стінок. Для досягнення цього використовують різноманітні засоби миття посуду.

2. Підготовка речовини до аналізу проводиться з метою визначення її складу. Якщо речовина є індивідуальною хімічною сполукою, то її додатково очищають перекристалізацією, відгонкою або перегонкою. Коли ж проводять аналіз неоднорідної суміші, що має місце в переважній більшості випадків, то проводять надзвичайно важливу аналітичну операцію - відбирають середню пробу.

3. Відбір середньої проби. Беруть невеликі порції так, щоб співвідношення між великими частинками і маленькими відповідало би співвідношенню цих частинок у всій партії. Відібрані порції подрібнюють, ретельно перемішують, розсипають рівним шаром у вигляді квадрата, ділять його діагоналями на трикутники, два протилежних викидають (квартують), а інші змішують та знову квартують, поки проба не досягне певної маси.

4. Наважка. Для проведення аналізу напівмікрометодом невідомої речовини в твердому стані

наважка повинна бути в межах 0,05 – 0,5 г, а для розчинів та рідин - 1-10 мл.

5. Взятю наважку розчиняють, в залежності від природи досліджуваної речовини, у воді, кислотах або лугах. Розчиняють у мінімальній кількості розчинника і при нагріванні, якщо воно сприяє розчиненню.

6. Нагрівати розчин у пробірках на відкритому полум'ї пальника не можна. Розчин у пробірці нагрівають на водяній або піщаній бані.

7. Випаровування розчинів для їх концентрування або випаровування і прожарювання сухого залишку проводять у фарфорових чашечках на піщаних банях у витяжній шафі.

8. Осадження. Для проведення осадження в пробірці вихідний об'єм розчину не повинен перевищувати 2 мл. Після створення необхідних умов (кислотність, маскуючі реагенти, температура) осаджувач вводять по краплях й перемішують вміст пробірки скляною паличкою. Якщо осадження використовують для розділення або вилучення іонів, то необхідно обов'язково перевірити повноту осадження. Для цього після відстоювання осаду до прозорого розчину над осадом обережно додають 1-2 краплі осаджувача. Якщо розчин залишається прозорим, то осадження повне, якщо ж розчин мутніє, то проводять повторне додавання осаджувача і повторно перевіряють повноту осадження. Коли ж реакцію осадження використовують для виявлення йона, то про його присутність свідчить поява осаду.

9. Для відділення осаду від розчину використовують фільтрування і центрифугування. Фільтрують через різні пористі матеріали, які розміщують у лійку, В лабораторіях у більшості випадків використовують фільтрувальний папір та спеціальні фільтри, які в залежності від діаметру пор

позначають стрічками; синя, зелена, червона, біла, чорна. При фільтруванні тверді частинки затримуються на фільтрі, а розчин проходить крізь пори фільтру і називається фільтратом. Для фільтрування користуються простими і складчастими фільтрами. Прості використовують лише тоді, коли осад, відділений від розчину, необхідний для подальшої роботи. Складчасті фільтри - тоді, коли розчин не потрібний для подальшої роботи. При фільтруванні лійку вставляють у кільце штатива так, щоб її кінчик дотикався до стінок стакана, у який фільтрують. Фільтрувальний розчин зливають на фільтр по скляній паличці, слідкуючи за тим, щоб рівень розчину був на 5-10 мм нижче краю фільтра.

В сучасних лабораторіях для відділення осаду від розчину використовують центрифуги. При швидкому обертанні центрифуги відцентрова сила відкидає частинки осаду на дно горизонтально розміщеної пробірки. При цьому розчин над осадом став прозорим. Розчин, який відділяють від осаду на центрифугі, називають центрифугатом.

10. Промивання осаду. Осад адсорбує на своїй поверхні речовини, які знаходяться у розчині, що може привести до похибок аналізу як розчину, так і осаду. Для очищення від адсорбованих домішок використовують промивання кристалічних осадів водою, а аморфних – розчином електроліту-коагулянту (частіше всього NH_4NO_3). Промивають до тих пір, поки промивні води не дадуть від'ємної реакції на йони, від яких відмивають осад.

11. Розчинення осаду. Розчинення осаду проводять для подальшого аналізу твердої фази або вивчення властивостей малорозчинних сполук. Для розчинення осаду додають кислоту (луг, аміак) невеликим порціями і злегка перемішують суміш скляною паличкою. Треба уникати великого надлишку вибраного розчинника, бо це приводить

до збільшення об'єму (розведення), так і до зміни рН розчину.

12. Проведення визначень у пробірках

Для цього необхідно попередньо відлити у чисту пробірку, від загального об'єму 2-3 краплини розчинної солі відповідного йону (хлориду, чи нітрату певного катіона, або натрієвих, чи калієвих солей відповідних аніонів). Створюють відповідні для кожної аналітичної реакції умови і вводять 2-3 краплини реагенту з крапельниці, не дотикаючись носиком піпетки стінок пробірки, перемішують склянною паличкою і через 2-3 хв. спостерігають ефект реакції. Далі вивчають властивості осаду. Для цієї мети розчин з осадом збовтують і переносять у кілька пробірок, (або наносять у вигляді крапель на предметне скло і за формою, розмірами і кольором кристалів осаду спостерігають під мікроскопом), де і обробляють сильною чи слабкою кислотою, лугом, надлишком осаджувача .

13. Використання мікрокристалоскопічних реакцій

Проведення мікрокристалоскопічних реакцій вимагає особливої охайності. Предметне скло, на якому проводять реакції повинно бути чистим та сухим. На нього наносять склянною паличкою краплини реактиву та досліджуваного розчину. Після цього склянною паличкою з'єднують обидві краплини. Кристали будуть мати правильну форму, коли процес їх росту проходить повільно, тому нагрівання краплі для випаровування розчину (якщо рекомендується) необхідно проводити обережно тільки до утворення

мережива кристалів по периметру розчину. Кристали розглядають під мікроскопом через 2-3хв. і тільки після повного охолодження предметного скла. Тубус мікроскопа треба опустити так, щоб об'єктив знаходився на віддалі 0,5 см від предметного скла, але не торкався краплі і дивлячись в окуляр, повільно піднімають тубус до одержання чіткого зображення.

14. Використання хроматографії

Хроматографічні методи поділяють на групи в залежності від типу сорбційного процесу. Наприклад, для газоадсорбційної хроматографії переважаючим є процес адсорбції, для хроматографії на папері - процес капілярної конденсації, а для іонообмінної хроматографії - процес хемоадсорбції. В якісному аналізі дуже широко використовують хроматографію на папері. Вона заснована на використанні капілярно-поверхневих властивостей пористого паперу. Різна капілярна активність і сорбованість йонів обумовлює їх розподіл на папері згідно з певними законами, що приводить до розділення сполук чи йонів. Підвищенню селективності реакції сприяє й використання "підстилки" - допоміжного реагента-осаджувача, який утворює з визначуваними йонами малорозчинні сполуки. В залежності від величини ДР ці сполуки також розподіляються відповідно до законів розподілу, що дозволяє в подальшому проводити виявлення йонів без попереднього їх розділення. В усіх цих випадках при нанесенні реагенту на папір з'являється забарвлене у відповідний колір кільце, а у випадку сумішей декілька концентрично розміщених кілець, які забарвлені в різні кольори. Адсорбція йонів на папері приводить одночасно до їх концентрування, що дозволяє проводити, виявлення

малої кількості речовини. Для проведення крапельних реакцій використовують піпетку з капіляром, її занурюють у досліджуваний розчин, дають рідині піднятися на 1-2 мм. Тримаючи піпетку вертикально, щільно притискують капіляр до хроматографічного паперу, при цьому утворюється волога пляма. Якщо рідина розтікається на папері, то це означає, що внесено багато рідини і дослід необхідно повторити. [15]

15. Використання екстракції

Екстракція - це вилучення певних речовин із водного розчину органічним розчинником, який обмежено розчинний у воді (хлороформ, тетрахлорид вуглецю, бензол). При цьому речовина повинна краще розчинятись в органічному розчиннику, ніж у воді. Екстракція складається з таких головних операцій: переведення вихідної суміші речовин в контакт з екореагентом, механічне розділення утворених фаз (здійснюють за допомогою ділильних лійок), вилучення і регенерація екстрагента з кожної фази. Регенерацію здійснюють за допомогою випаровування, дистиляції, кристалізації. В якісному аналізі найбільш поширене екстраційне концентрування і розділення сумішей йонів металів у вигляді хелатів. Для одержання хелатів використовують такі полідентатні реагенти як дитизон, купферен, 8-оксихінолін. При цьому утворюються координаційно насичені нейтральні хелати, які екстрагують різними органічними розчинниками, збільшуючи при цьому чутливість аналітичних реакцій. Наприклад, йони Co^{2+} з роданід-йонами дають комплексну сполуку $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$, яка краще розчинна в ізоаміловому спирті, ніж у воді. Додавання цього спирту до водного розчину, в якому

проводять згадану реакцію, приводить до появи синього кільця, що свідчить про наявність іонів Co^{2+} . [6]

16. Використання люмінесценції

Люмінесценцією називають свічення атомів, молекул та інших частинок, яке виникає в результаті електронного переходу при поверненні зі збудженого в основний стан. Види люмінесценції розрізняються в залежності від способу збудження частинок. Найчастіше в якісному вигляді використовують фотолюмінесценцію. В якості джерела ультрафіолетового світла (збуджувача) можна використовувати лабораторний флуориметр будь-якої марки, освітлювач ВІО-1, ртутні лампи. Для виявлення органічних і неорганічних речовин в якісному аналізі використовують власну люмінесценцію. Із неорганічних СПЛУК в розчині люмінесціюють в ультрафіолетовому світлі солі важких металів: Tl^+ , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , In^{3+} і інші. Органічні речовини також мають власну люмінесценцію, наприклад, вазелін, парафін, каніфоль, соснова смола, вітаміни, порфірини, адреналін і т.п. В якісному аналізі використовують також згасання або зміну кольору люмінесценції реагента під впливом визначуваної речовини. Крім того, при введенні в кристалічну речовину домішок атомів інших елементів виникає характерна люмінесценція - люмінесценція кристалофосфору, яку теж використовують в якісному аналізі.

17. Реакція на йони цинку: Спиртовий 0,0047 розчин 8-оксихіноліну додають до водно-спиртового розчину солі цинку. Утворений осад дає яскраву люмінесценцію жовто-зеленого кольору. Цю реакцію можна виконати і на фільтрувальному папері. На смужку паперу наносять краплю розчину солі цинку і додають краплями розчин 8-оксихіноліну. З'являється яскрава люмінесценція жовто-зеленого забарвлення.

18. Аналітичні реакції між твердими речовинами

Речовини, аналіз яких необхідно провести, можуть знаходитися в різних агрегатних станах (твердому, рідкому, газоподібному). [10]

Аналіз "сухим шляхом" здійснюють за допомогою таких прийомів:

- 1) проба на забарвлення полум'я;
- 2) одержання кольорового скла (перлин);
- 3) вивчення металевих "корольків".

Виконуючи пробу на забарвлення полум'я, досліджувану речовину на петлі платинової або ніхромової дротинки вносять у безбарвне полум'я газового пальника. Характерне забарвлення полум'я свідчить про наявність того чи іншого елемента. Забарвлення скла або перлини готують оплавленням досліджуваної речовини із бурою $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (або гідрофосфатом натрію-амонію $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) у петлі платинової чи ніхромової дротини над полум'ям. Забарвлення перлини вказує на наявність того чи іншого йона. Наприклад, йон хрому забарвлює перлину бури в зелене забарвлення, кобальту - в синє, марганцю - в фіолетове.

Металеві корольки отримують при прожарюванні досліджуваних мінералів на деревному вугіллі за

допомогою паяльної лампи. Вивчаючи вид і колір королька, можна говорити про склад досліджуваного матеріалу.

Ф.М. Флавицький запропонував метод розтирання твердої досліджуваної речовини з твердим реактивом. Метод використовують у тих випадках, коли при розтиранні порошків утворюються забарвлені сполуки або виділяються газоподібні речовини. Наприклад, при розтиранні кристаликів NaHSO_4 з солями оцтової кислоти появляється характерний запах оцту. [5]

19. Використання досліду порівняння

При використанні реакцій виявлення за допомогою хімічних і фізико-хімічних методів аналізу (пробіркових, мікрокристалоскопічних, люмінесцентних і т.п.) корисно порівнювати виявлений ефект з результатом досліду порівняння, в якому використовують всі ті ж реагенти і в тих же умовах, що і в основному досліді, але при відсутності визначуваного йона. Висновок про наявність йону в досліджуваному розчині можна зробити лише в тому випадку, коли ефект аналітичної реакції (випадання осаду, поява або зміна кольору, люмінесценсія, виділення газу та інші) значно інтенсивніший, ніж у досліді порівняння. [1]

2.4. Мета вивчення якісних реакцій на йони

Опановуючи якісний аналіз, необхідно з'ясувати за допомогою аналітичних реакцій подібність та відмінність хіміко-аналітичних властивостей катіонів і аніонів, засвоїти методи аналізу різних сумішей йонів, попередньо розібравшись в основах теорії. Необхідно усвідомити, що

аналітичну групу складають йони, які схожі за хіміко-аналітичними властивостями. Треба знати, що схожість хіміко-аналітичних властивостей йонів характеризують, головним чином, спільні реакції, а відмінність - специфічні реакції.

Хіміко-аналітичні властивості йону залежать від атомного номеру елемента, який утворює даний йон, від його підгрупи, ряду та сімейства. Як правило, йони з подібною електронною структурою проявляють подібність хіміко-аналітичних властивостей.

Для ефективного засвоєння хіміко-аналітичних характеристик йонів необхідно завести лабораторний журнал. У робочому журналі запис якісних реакцій на йони краще всього вести у вигляді таблиці з графами: йон (катіон або аніон), реактив, умови проведення реакцій, рівняння реакції, аналітичний сигнал, характеристики і властивості отриманих сполук. Така форма запису дає можливість порівнювати хіміко-аналітичні властивості йонів тієї або іншої групи і характеризувати як групу в цілому, так і особливості кожного йона.

Вивчення якісних реакцій на аніони необхідно проводити в такій же послідовності. При цьому важливо відзначити, що при аналізі аніонів групові реагенти відіграють іншу роль, ніж при визначенні катіонів. При виявленні катіонів їх використовують для відділення однієї групи від іншої. В аналізі аніонів за допомогою групових реагентів встановлюють лише наявність у досліджуваному розчині певних аналітичних груп. Це дозволяє спростити і значно прискорити виявлення аніонів. Аналіз задачі на суміш аніонів, як правило, виконують дробовим методом, дотримуючись лише певної послідовності виявлення аніонів. [11]

2.5. Рекомендації до виконання контрольних аналізів аналітичних модулів

Перш ніж приступити до аналізу твердого зразка або розчину необхідно провести візуальні спостереження, відмітивши його колір, однорідність, характерний запах і т.п. У випадку розчину визначають величину рН. Після цього проводять попередні дослідження, спостерігаючи за забарвленням полум'я при введенні крупинки твердого зразка або при випаровуванні розчину на ніхромовій дротині.

Якщо зразок твердий, його переводять у розчин повністю або використовуючи метод витяжки (водної, содової, солянокислої і т.п.). Аналіз розпочинають з проведення дробових реакцій.

Приступаючи до систематичного аналізу, за вибраною схемою беруть для роботи не більше третини отриманого розчину, щоб мати можливість при необхідності повторити аналіз. Усі розділення на основі осадження повинні бути проведені дуже старанно з дотриманням вказаних умов і контролю повноти осадження. Відділені від розчину осадки перед розчиненням для подальшого аналізу необхідно промити, промивні води з'єднати з фільтратом. Якщо фільтрат або розчин, який отримали після розчинення осаду, розведений, то його концентрують випаровуванням.

На кожній стадії розділення сумішей на групи та підгрупи, як і на початку аналізу, рекомендують брати не весь отриманий розчин, а лише частину, залишаючи частину на випадок повторної роботи. Це дозволяє економити час при перевірці аналізу, оскільки виключає

етапи повторного розділення. Виявлення йонів бажано підтвердити кількома аналітичними реакціями. [12]

3. Аналіз невідомої речовини

Речовина, яку необхідно досліджувати, може знаходитись у розчині або бути твердою. Невідому речовину аналізують у такому порядку:

1. Попередні дослідження
2. Розчинення твердої речовини
3. Виявлення катіонів
4. Виявлення аніонів
5. Складання хімічних формул речовин

3.1. Попередні дослідження

Попередні дослідження дають можливість правильно визначити напрям подальшої роботи. Візуально оцінюють агрегатний стан досліджуваної речовини. Приступаючи до аналізу речовини, необхідно звернути увагу на її колір. За кольором, можна передбачити присутність деяких катіонів. Синє або блакитне забарвлення кристалів зразка дає підставу думати, що в останньому міститься мідь; зелене забарвлення може вказувати на присутність солей нікелю, рожеве - солей кобальту і т.д.

Розглядаючи зразок під мікроскопом, можна встановити його однорідність або неоднорідність, а також зробити попередні висновки про те, чим є досліджуваний об'єкт - індивідуальною хімічною сполукою чи сумішшю кількох речовин.

Відбір середньої проби: Для подальшої роботи досліджуваний матеріал треба старанно подрібнити і перемішати, відібрати для аналізу однорідну середню пробу, яка би відображала справжній хімічний склад усього матеріалу.

Підготовлений зразок ділять на три частини: Одну частину використовують для попередніх дослідів, другу - для проведення основного аналізу, третю - для повторного дослідження. [14]

3.2. Розчинення речовини

За розчинністю всі неорганічні речовини поділяють на чотири групи:

- 1) розчинні у воді;
- 2) розчинні у кислотах;
- 3) розчинні у лугах;
- 4) нерозчинні або малорозчинні а хлоридній, нітратній кислотах, чи їх суміші ("царській горілці") та лугах.

Поведінка досліджуваної речовини по відношенню до різних розчинників може дати дуже важливі відомості про її склад. Для проведення дослідження у шість пробірок насипають невеликі кількості (по 0.01 г) добре подрібненої проби 1 додають; в першу - 1 мл води; в другу – 1 мл 2н розчину HCl; в третю - 1 мл концентрованої HCl; в четверту - 1 мл 2н розчину HNO₃; в п'яту - 5 краплин концентрованої HNO₃ і 5 краплин води; в шосту - 1 мл 6 н лугу. Кожну пробірку нагрівають на водяній бані або обережно на невеликому полум'ї газового пальника, щоб не допустити перегріву рідини. Нагрівають протягом 5-хв., час від часу, збовтуючи вміст пробірки. Відзначають, в якій із шести пробірок проба розчинилася повністю.

Спостерігаючи за результатами розчинення проб у вказаних розчинниках, необхідно пам'ятати, що у воді розчинні майже всі сполуки лужних металів, усі нітрати,

перхлорати, ацетати, хлориди, крім хлоридів свинцю, срібла та ртуті (I); сульфати, окрім сульфатів свинцю, барію, кальцію, стронцію; погано розчинні сульфати срібла і ртуті.

Переведення у розчин нерозчинних речовин

До нерозчинних або важкорозчинних речовин відносять речовини, які не розчиняються у кислотах і у розчинах їдких лугів. До них відносяться:

- 1) більшість силікатів;
- 2) різні мінерали;
- 3) деякі сульфати: PbSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4 , CdSO_4 ;
- 4) деякі солі срібла; AgCl , AgBr , AgI ;
- 5) прожарені і безводні солі хрому: CrCl_3 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$;
- 6) природні і прожарені оксиди: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , SnO_2 .

Нерозчинні або важкорозчинні речовини переводять у інші сполуки, які розчинні у широкоживаних розчинниках (вода, кислоти, луги).

Реактивами, які переводять важкорозчинні речовини в розчинні, є карбонати натрію і калію, їдкий натр, гідросульфат калію. Солі PbCl_2 та PbSO_4 розчиняють у гарячому розчині ацетату амонію.

Нерозчинні силікати, мінерали і сульфати лужноземельних металів переводять у розчинний стан сплавленням з карбонатом натрію або сумішшю карбонатів натрію та калію. Нерозчинні оксиди металів сплавають з гідросульфатом калію, перетворюючи їх у відповідні сульфати, розчинні у воді.

Дослідження за допомогою лінзи та мікроскопу

Досліджуваний зразок розподіляють тоненьким шаром на листку білого паперу і розглядають його при доброму освітленні через лінзу. Встановлюють гомогенність чи гетерогенність зразка, тобто встановлюють, чи складається він з однієї, чи з двох і більше речовин. При цьому звертають увагу на форму і колір окремих частинок.

Реакції забарвлення полум'я

Платинову (ніхромову) дротинку очищають, занурюють в концентровану хлоридну кислоту і прожарюють в полум'ї газового пальника. Нагріту дротинку вміщують у порошок або розчин проби, при цьому невелика частина досліджуваного матеріалу прилипає до дротинки. Дротинку вносять у верхню частину полум'я пальника. Жовте забарвлення полум'я свідчить про наявність у пробі натрію; малиново-червоне - літійу або стронцію; цеглисто-червоне - кальцію; жовто-зелене - барію; зелене - купрум(міді), бісмуту або талію; синьо-зелене - телуру; світло-блакитне - арсену, стибію або плумбуму (свинцю); яскраво-блакитне - купрум(міді) або селену; фіолетове - калію, рубідію або цезію. Якщо полум'я не забарвлюється, пробу на дротинці змочують хлоридною кислотою та повторюють дослід, пам'ятаючи, що полум'я забарвлюється тільки при нагріванні летких хлоридів металів. Але бувають випадки, коли забарвлення одного елемента маскується іншим.

Реакції забарвлення перлин бури або гідрофосфату натрію і амонію

Платинову (ніхромову) дротинку розжарюють у полум'ї пальника, вміщують у порошок бури або гідрофосфату натрію і амонію, і знову вносять у полум'я, поки в петлі дротинки не утвориться прозора кулька-перлина. Нагріту перлину вміщують у порошок проби і повторно прожарюють спочатку у окислювальній (верхній частині), потім у відновній (нижній частині) полум'я. Після охолодження спостерігають забарвлення перлини, в окислювальній частині полум'я перлина забарвлюється в присутності кобальту або купрум у синє забарвлення; хром дає зелене забарвлення; залізо - зеленувато-жовте; нікол - червоно-буре. У відновному полум'ї окремі йони забарвлюють перлини в такі кольори: купрум - у червоно-бурий; залізо - буровато-зелений; нікол - у сірий з червоним або фіолетовим відтінком, олово (а присутності слідів міді) - у малиново-червоний. [2]

Содова витяжка

Содову витяжку проводять у таких випадках:

- а) для переведення сульфатів лужноземельних елементів і плюмбуму(свинцю) у карбонати;
- б) щоб позбавитись у розчині катіонів важких металів при аналізі аніонів.

Содову витяжку проводять шляхом багаторазового кип'ятіння важкорозчинних сполук або розчинів солей катіонів II - V аналітичних груп з насиченим розчином Na_2CO_3 або K_2CO_3 . Необхідно пам'ятати, що в цих випадках

в пробу вносять Na^+ , K^+ та CO_3^{2-} відповідно. Содову витяжку проводять слідуючим чином. Нерозчинний зразок, або розчин солей катіонів II - V аналітичних груп переносять у термостійку колбу, додають подвійний об'єм насиченого розчину соди або поташу і кип'ятять при неперервному перемішуванні протягом 3-5 хв. Ретельне перемішування необхідне для того, щоб не було розбризкування реакційної суміші при нагріванні. Після кип'ятіння суміші дають відстоятись. Прозору рідину виливають, а осад насичений розчином Na_2CO_3 або K_2CO_3 відфільтровують. Обробку проводять 2-3 рази. Після останньої обробки осаду розчином Na_2CO_3 суміш фільтрують остаточно, осад промивають гарячою водою доти, поки не будуть повністю відмиті йони SO_4^{2-} (проба з BaCl_2 в присутності 2 н розчину хлоридної кислоти). В осаді знаходяться катіони II - V груп у вигляді карбонатів та гідроксидів, а у фільтраті - натрієві чи калієві солі всіх трьох аналітичних груп аніонів. Крім того, в розчин фільтрату можуть перейти йони алюмінію, олова та цинку у вигляді: AlO_2^- , ZnO_2^{2-} , SnO_2^{2-} .

Подальший аналіз осаду карбонатів проводять шляхом розчинення його в хлоридній або оцтовій кислотах, дотримуючись схеми аналізу суміші катіонів I-V груп, пам'ятаючи, що внесено Na^+ або K^+ , а NH_4^+ під час кип'ятіння частково вилучиться.

Подальший аналіз розчину фільтрату після відділення карбонатів та гідроксидів катіонів II - V груп проводять за схемою аналізу суміші аніонів – I-III груп, маючи на увазі, що аніон CO_3^{5-} внесено додатково.

При содовій обробці NH_4^+ і CO_3^{2-} знаходять у попередніх дослідженнях в окремих порціях дробовим методом. [1]

3.3. Виявлення катіонів

Аналіз катіонів розпочинають, виходячи із даних, отриманих в попередніх досліджах. Якщо зразок розчинний у воді, то аналіз на присутність катіонів I - V розпочинають з попередніх досліджень, а також перепроверяють наявність нітрит-аніону. В присутності нітрит-аніону до розчину додають кристали NH_4Cl і нагрівають до повного вилучення нітритів. Після цього аналіз катіонів проводять за схемою аналізу катіонів I - V-ї груп.

Важливу інформацію про наявність катіонів можна отримати із аналізу осаду карбонатів та гідроксидів II - V-ї груп, отриманого при одержанні содової витяжки.

3.4. Виявлення аніонів

Аналіз аніонів розпочинають, виходячи з даних, отриманих у попередніх дослідженнях. Якщо зразок розчинний у воді, то аналіз розпочинають з виконання проби на наявність йонів важких металів (катіонів II - V-ї груп).

У випадку, коли встановлено присутність катіонів II - V-ої груп, а також коли зразок нерозчинний у воді, то проводять содову витяжку і отримують фільтрат натрієвих солей аніонів I - III груп із внесеними йонами CO_3^{2-} .

Коли в розчині відсутні катіони II - V-ої груп, то аналіз на присутність аніонів проводять за схемою аналізу суміші аніонів I - III груп. [4]

РОЗДІЛ II

1. Завдання, значення та класифікація методів кількісного аналізу

1.1. Предмет і значення кількісного аналізу

Кількісний аналіз за змістом є сукупністю хімічних і фізичних методів визначення відносної кількості елементів, йонів чи хімічних сполук у досліджуваній речовині. Методи кількісного аналізу ґрунтуються на ряді теоретичних положень, розробка яких тісно зв'язана з розвитком інших розділів хімії. Важливими питаннями теорії кількісного аналізу є закономірності процесів кристалізації і утворення малорозчинних сполук, явищ співосадження, умов рівноваги між йонами в водних розчинах, протікання окислювально-відновних реакцій. [10]

Існує два великих розділи кількісного аналізу: аналіз неорганічних сполук і аналіз органічних сполук. Тут розглянуто тільки методи неорганічного кількісного аналізу.

Кількісний аналіз має важливе значення для розвитку хімічної науки і контролю виробництва.

Методами кількісного аналізу було визначено атомну вагу багатьох елементів, що дало можливість Д. І. Менделєєву побудувати періодичну систему елементів і відкрити періодичний закон. Кількісний аналіз, як метод дослідження, відіграє також значну роль у розвитку інших природничих наук. Відомо, що К. А. Тімірязєв, вивчаючи процеси дихання рослин, розробив і застосував на практиці метод визначення вуглекислого газу.

Не менш важливе значення має кількісний аналіз для контролю-виробництва. Немає майже жодного

підприємства хімічної, металургійної та інших галузей промисловості, жодної геологічної експедиції, в яких не виконувалися б кількісні хімічні аналізи сировини, напівфабрикатів і готової продукції.

Кількісний аналіз дає можливість відповісти на питання про придатність конструкційних матеріалів для певної мети. Відомо, наприклад, що чистий цирконій є одним з найкращих матеріалів для атомної промисловості, але навіть найменша домішка гафнію робить його непридатним для цього.

Слід сказати також про роль методів кількісного аналізу в розробці технологічних схем розділення елементів у промисловості. У багатьох випадках основними принципами методики розділення елементів для дальшого кількісного визначення користуються при добуванні цих елементів у промисловому масштабі. Одним з методів розділення і визначення рідкісноземельних елементів є хроматографічний метод, за яким розчин складної суміші цих елементів пропускають через колонку, наповнену адсорбентом, здатним поглинати окремі елементи з різним ступенем інтенсивності. Аналогічний метод застосовують для промислового розділення рідкісноземельних елементів і очищення їх від домішок. [5]

У світлі цих завдань хімічний контроль виробництва, а отже, і кількісний аналіз набуватимуть дедалі більшого значення і складніших форм: підвищуватимуться вимоги до точності аналізу, важливе значення матиме розробка нових методик визначення малих кількостей домішок у різноманітних матеріалах тощо.

1.2. Класифікація хімічних методів кількісного аналізу

Кількісне визначення хімічним методом складається з трьох основних етапів. Першим етапом є відмірювання певної кількості речовини для аналізу. Звичайно для цього речовину зважують або вимірюють об'єм її розчину. Другий етап — проведення певної хімічної реакції, внаслідок якої компонент, що його визначають, перетворюється в сполуку з певними хімічними й фізичними властивостями. Нарешті, третім етапом є вимірювання показника якоїсь фізичної властивості системи, за величиною якого роблять висновок про кількість визначуваного компоненту.

Розглянемо конкретний приклад кількісного визначення хімічним методом. Для визначення вмісту свинцю в сплаві спочатку відважують певну кількість сплаву і переводять його в розчин, обробляючи, наприклад, азотною кислотою. У розчині провадять хімічну реакцію, внаслідок якої свинець переходить у малорозчинну сполуку, що виділяється з розчину у вигляді осаду. Для переведення свинцю в осад можна користуватись найрізноманітнішими реактивами, наприклад H_2SO_4 , Na_2CO_3 , K_2CrO_4 . Останній етап визначення — це зважування виділеного осаду після відокремлення його від розчину. [9]

Умови осадження і реактиви треба вибрати так, щоб забезпечити практично повне переведення свинцю в малорозчинну сполуку. З якою точністю ми не зважували б на першому і третьому етапах визначення, але коли при осаджуванні значна кількість свинцю залишиться в розчині, то результати аналізу будуть неправильними. Іноді краще вибрати осаджувачем розчин сірчаної кислоти, особливо у

випадку, коли свинець визначають у присутності інших катіонів, які дають осад з розчинами хромату калію і карбонату натрію. Навпаки, якщо визначати свинець з розчину його чистої солі, то краще застосувати для осадження розчин вуглекислого натрію, тому що розчинність $PbCO_3$ менша, ніж $PbSO_4$. Щоб правильно визначити свинець осаджуванням у вигляді сульфату, бажано мати в розчині надлишок вільної сірчаної кислоти; навпаки, при осаджуванні карбонату свинцю присутність вільної кислоти неприпустима, тому що осад легко в ній розчиняється.

З наведеного прикладу видно важливе значення правильного вибору умов проведення хімічної реакції.

Реакцію між компонентом, який визначають, і реактивом можна показати в загальному вигляді таким схематичним рівнянням:

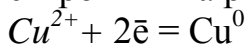


де X — визначувана складова частина; R — реактив; P — продукт реакції.

Перша група методів кількісного хімічного аналізу включає методи, в основу яких покладено вимірювання показника властивості продуктів реакції P .

До цих методів належать; а) ваговий аналіз; б) колориметричний аналіз. У ваговому аналізі вимірюють вагу продукту реакції.

Підрозділом вагового аналізу є електроваговий аналіз, в якому «реактивом» є електричний струм. Так, для кількісного визначення міді через розчин її солі пропускають постійний електричний струм. У розчині при цьому відбувається така електрохімічна реакція:

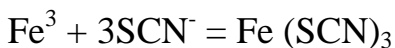


Металічна мідь виділяється на електродах, які потім зважують. Щодо техніки роботи і застосовуваної апаратури, то між ваговим і електроваговим методами аналізу є певна

різниця: у ваговому аналізі осаджувачем є розчин хімічної сполуки, а в електроваговому — потік електронів. В електроваговому аналізі треба мати джерела постійного струму, вимірювальні прилади для перевірки сили і напруги струму тощо.

У ваговому аналізі ці прилади не потрібні. Але принципової різниці між цими обома методами немає: в обох випадках висновок про кількість речовини роблять на підставі ваги продукту реакції.

При колориметричному аналізі вимірюють іншу фізичну властивість продукту реакції, а саме: інтенсивність забарвлення. Прикладом застосування колориметричного методу може бути визначення заліза за допомогою роданід-йону:



Йони заліза переводять, добавляючи розчин KSCN, в роданід заліза — червону сполуку, і вимірюють інтенсивність забарвлення останньої, пропорціональну вмісту заліза в сполучі.

Ваговий і колориметричний методи аналізу різняться між собою застосовуваною апаратурою. Так, у першому випадку вимірним приладом є аналітичні терези, а в другому — колориметри або електроколориметри різних систем. Але з методичного погляду між обома методами є багато спільного: в обох випадках вимірюють властивість продукту реакції.

Друга група методів кількісного хімічного аналізу включає методи, в основу яких покладено вимірювання кількості реактиву, витраченого на взаємодію з визначуваним компонентом.

До цієї групи належить об'ємний аналіз з його

підрозділами.

В об'ємному аналізі реактив R вводять в еквівалентній кількості відносно речовини X . Концентрація реактиву R відома. Після проведення реакції вимірюють об'єм розчину реактиву (іноді—вагу). З цих даних за рівнянням реакції обчислюють кількість компонента X .

Методи об'ємного аналізу характеризуються такими особливостями порівняно з методами першої групи:

1) Реактив R вводять в еквівалентній кількості відносно X . Кількість X розраховують на підставі вимірювання об'єму або ваги реактиву R . Отже, на відміну від першої групи методів, не можна добавляти реактиву R у довільній кількості.

2) Реактив R не повинен вступати в побічні реакції з іншими речовинами, присутніми в розчині.

3) Головне значення в об'ємному аналізі має правильне визначення так званої точки еквівалентності, тобто моменту, коли між речовиною X і реактивом R існує еквівалентне співвідношення. Точність установлення точки еквівалентності відіграє вирішальну роль у методах об'ємного аналізу, тоді як у ваговому і колориметричному аналізах цей момент реакції не має ніякого значення. Дальше підрозділення методів об'ємного аналізу залежатиме від різниці в типах хімічних реакцій, що лежать в основі методу, і різниці в способах установлення точки еквівалентності.

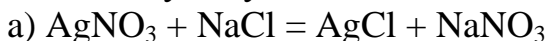
За типом хімічної реакції розрізняють такі методи об'ємного аналізу:

1) *Метод кислотно-основного титрування, або метод нейтралізації*. В основі методу лежить реакція між гідроксильними і водневими йонами з утворенням малодисоційованих молекул води:

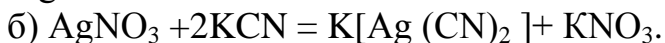


Реактивом R тут є розчин кислоти або лугу. Метод застосовується для визначення кислоти, лугів та солей слабких кислот і сильних основ або слабких основ і сильних кислот.

2) *Метод осадження і комплексоутворення.* В основі його лежать реакції утворення малорозчинних або комплексних сполук. Прикладами визначення за цими методами можуть бути такі:



Тут для визначення срібла застосовують реактив — розчин хлористого натрію. Внаслідок реакції утворюється осад AgCl :



Це реакція комплексоутворення, внаслідок якої утворюється комплексний ціанід срібла. Визначення проводять, вимірюючи об'єм витраченого на титрування реактиву — розчину ціанистого калію.

3) *Метод окислення-відновлення.* В основі методу лежать реакції, під час яких валентність реагуючих речовин змінюється. Залежно від характеру реактиву розрізняють такі методи цієї групи:

а) перманганатометрія, де реактивом є розчин перманганату калію;

б) йодометрія, де як реактив використовують розчин йоду;

в) хроматометрія — реактивом є розчин біхромату калію. Існують також інші окислювально-відновні методи, в яких використовують інші окислювачі або відновники.

За способом установаження точки еквівалентності методи об'ємного аналізу класифікують так:

а) визначення з кольоровими індикаторами. Для встановлення точки еквівалентності в розчин вводять

речовини, які здатні змінювати свій колір під впливом незначного надлишку реактиву або компонента X ;

б) потенціометричні методи визначення. Для встановлення точки еквівалентності в розчин речовини X занурюють металевий електрод і вимірюють його потенціал у процесі додавання реактиву R ; точка еквівалентності характеризується найбільш різкою зміною концентрації реагуючих речовин, у зв'язку з чим потенціал металевого електрода також зазнає різкої зміни;

в) кондуктометричні методи визначення. У процесі додавання реактиву R вимірюють електропровідність розчину. Точка еквівалентності характеризується мінімумом електропровідності;

г) амперометричний метод визначення. У розчин речовини занурюють електроди і проводять електроліз розчину, вимірюючи силу струму в процесі додавання реактиву R .

При певних умовах спостереження залежності між силою струму і об'ємом розчину реактиву дає змогу встановити точку еквівалентності.

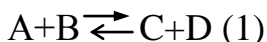
Третя група методів кількісного хімічного аналізу ґрунтується на вимірюванні змін властивості самого компонента X , зумовлених зв'язуванням його реактивом R у певну хімічну сполуку.

До цих методів належить газовий аналіз.

Прикладом може бути визначення кисню в повітрі. Відмірюють певний об'єм повітря і пропускають його через розчин пірогалолу, який вбирає кисень. Потім вимірюють об'єм решток газу. Внаслідок вбирання кисню об'єм проби газу зменшується, що дає змогу за різницею об'ємів визначити кількість кисню.

2. Йонна рівновага в розчинах електролітів. Закон діючих мас

У 1864—1867 рр. норвезькі вчені К. Гульдберг і П. Вааге відкрили закон діючих мас. Це один з фундаментальних законів хімії, який встановлює кількісні співвідношення між концентраціями реагуючих речовин для оборотних хімічних реакцій у стані рівноваги. Зміст закону з'ясуємо на прикладі оборотної хімічної реакції між речовинами A і B , при взаємодії яких утворюються продукти реакції C і D :



Оборотними реакціями називаються реакції, які відбуваються одночасно в прямому і зворотному напрямках; отже, не тільки вихідні речовини A і B можуть реагувати між собою, утворюючи речовини C і D , а й останні, при взаємодії одна з одною знову утворюють вихідні речовини A і B . Розглянемо фактори, від яких залежить швидкість взаємодії між ними. [2]

Швидкість хімічної реакції вимірюється кількістю речовин, які прореагували за одиницю часу. Вона залежить від хімічної індивідуальності реагуючих речовин, їх концентрації і температури. Для виведення закону діючих мас має значення залежність швидкості реакції від концентрації.

Хімічна взаємодія між молекулами або йонами може відбуватися лише при їх зіткненні. Очевидно, ймовірність цих зіткнень буде пропорціональна концентрації речовин, тобто кількості частинок в одиниці об'єму. Тому і швидкість хімічної реакції (1) повинна зростати із збільшенням

концентрації речовин A і B або бути пропорційальною добутку їх концентрацій:

$$v_1 = K'[A] \cdot [B], \quad (2)$$

де K' — коефіцієнт пропорційальності, який має стале значення.

При взаємодії речовин A і B їх концентрація зменшується, тому швидкість прямої реакції з часом зменшується.

Навпаки, концентрація речовин C і D в процесі реакції збільшується. Відповідно до цього поступово збільшується швидкість зворотної реакції.

$$v_2 = K'' [C] \cdot [D] \quad (3)$$

Через якийсь час повинен настати такий стан, коли швидкості прямої і зворотної реакцій зрівняються,

$$v_1 = v_2 \quad (4)$$

Концентрації речовин A , B , C і D не змінюються і встановлюється стан хімічної рівноваги, який характеризується рівнянням

$$K'[A] \cdot [B] = K'' [C] \cdot [D] \quad (5)$$

або

$$\frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = \frac{K''}{K'} = K \quad (6)$$

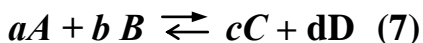
Це рівняння є математичним виразом закону діючих мас, який можна сформулювати так:

У стані хімічної рівноваги добуток концентрацій продуктів реакції, поділений на добуток концентрацій вихідних речовин, є величиною сталою (при сталій температурі). Величина K називається константою рівноваги хімічної реакції.

Взаємодія між речовинами A , B , C і D продовжується, але швидкості прямої і зворотної реакцій однакові, тобто

скільки частинок речовин A і B вступило в реакцію за одиницю часу, стільки ж їх і утворилося протягом того самого часу в результаті взаємодії речовин C і D .

В складніших реакціях, коли коефіцієнти реагуючих речовин не дорівнюють одиниці, математичний вираз закону діючих мас має інший вигляд. Наприклад, для реакції



його слід записати так:

$$\frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = K \quad (8)$$

Отже, концентрації реагуючих речовин треба піднести до ступенів, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам учасників хімічної реакції.

Закон діючих мас має важливе значення для кількісного аналізу, коли треба обчислити концентрацію однієї або всіх реагуючих речовин у стані рівноваги. Це легко зробити, якщо відомі числове значення константи рівноваги і початкові концентрації реагуючих речовин. [4]

3. Активність і активна концентрація

При переході до концентрованих розчинів ймовірність зустрічі і, отже, здатність до хімічної взаємодії між окремими частинками зростають непрямо пропорційно до збільшення концентрації речовин, а в меншій мірі, бо рух частинок уповільнюється під впливом міжмолекулярних або електричних сил. У цих випадках здатність частинок до взаємодії зумовлена не їх загальною концентрацією, а так званою «діючою масою», або **активною концентрацією**,

чи просто *активністю*. Активність за величиною менша від концентрації і зв'язана з нею таким співвідношенням:

$$A = fC,$$

Де A — активність речовини; f — коефіцієнт активності, який є числом, меншим за одиницю; C — концентрація. Отже, закон діючих мас у «концентраційній» формі справедливий тільки для дуже розведених розчинів, для яких можна вважати, що коефіцієнти активності дорівнюють одиниці, а активність дорівнює концентрації.
[1]

Активність йонів визначає їх здатність до хімічної взаємодії в умовах існування навколо кожного йона йонної атмосфери, а коефіцієнт активності - ступінь відхилення активності від концентрації. Щоб закон діючих мас і закон розведення були правильними, слід підставити у відповідні формули замість концентрації активність.

Коефіцієнти активності йонів визначаються за теорією сильних електролітів, яку створили П. Дебай і Е. Гюккель у 1923 р.

За Дебаєм і Гюккелем, коефіцієнти активності йонів залежать від йонної сили розчину. Йонна сила є мірою інтенсивності електростатичної взаємодії між йонами і визначається як половина суми добутків квадратів зарядів йонів на їх концентрацію, причому для розрахунку треба брати всі йони, присутні в розчині. Так, йонну силу 0,1 н. розчину хлориду калію обчислюють за рівнянням

μ - йонна сила розчину

$$\mu = \frac{C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2}{2} = \frac{0.1 \cdot 1^2 + 0.1 \cdot 1^2}{2} = 0.1 \quad (23)$$

де C_1 і C_2 концентрація відповідних розчинів, z_1 і z_2 – заряди цих йонів.

Йонна сила 0,05 M розчину хлориду магнію дорівнює:

$$0,05 \cdot 2^2 + 0,1 \cdot 1^2$$

$$\mu = \frac{0,05 \cdot 2^2 + 0,1 \cdot 1^2}{2} = 0,15 \quad (24)$$

Знаючи йонну силу розчину, можна обчислити коефіцієнти активності окремих йонів за таким рівнянням, виведеним Дебаєм і Гюккелем:

$$\lg f = -0,5z^2 \sqrt{\mu}, \quad (25)$$

де z — заряд йона; μ - йонна сила. Тут $\mu < 0,1$

Застосування в розрахункових формулах коефіцієнтів активності, які мало відрізняються від одиниці, вносить у результати розрахунків дуже невеликі поправки, які в більшості випадків можна не брати до уваги. [8]

4. Теорія електролітичної дисоціації

Електролітична дисоціація — перехід розчинюваної речовини у розчин частково або повністю у вигляді йонів. При розчиненні відбувається **процес гідратації** — хімічна взаємодія молекул води з розчинюваною речовиною. Отже, електролітична дисоціація зумовлена фізичним процесом послаблення електростатичних зв'язків у воді і хімічним процесом гідратації, що відбувається з виділенням енергії. Схематично процес електролітичної дисоціації можна зобразити таким рівнянням:



Гіпотезу електролітичної дисоціації висунув у 1887 р. шведський хімік Сванте Арреніус для пояснення факту

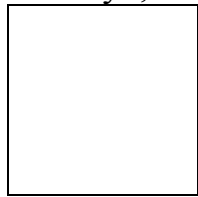
проходження електричного струму крізь розчини електролітів. [6]

Кількісною характеристикою електролітичної дисоціації є **ступінь дисоціації**. Ступінь дисоціації показує, яка частина молекул від загальної кількості молекул розчиненої речовини розклалася на йони. Ступінь дисоціації виражають числом, що показує, яка частина моля розпалась на йони(або в процентах). [7]

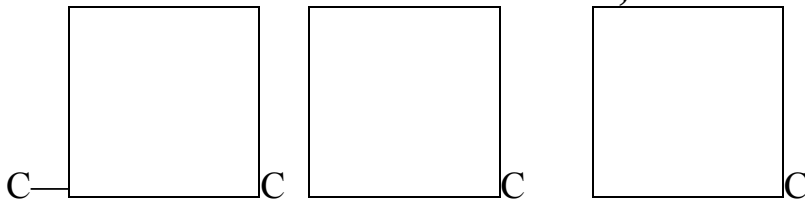
Ступінь дисоціації слабких електролітів залежить від концентрації електролітів і від температури розчину. Вплив концентрації електролітів на ступінь їх електролітичної дисоціації має найбільше практичне значення. Розглянемо докладніше дисоціацію слабого електроліту:



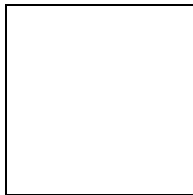
Позначимо ступінь дисоціації літерою , а загальну концентрацію електроліту — C . Тоді концентрація молекул, що не дисоціювали, дорівнюватиме C —



C , а концентрація катіонів і аніонів солі, що утворилися при дисоціації, — αC



Електролітична дисоціація є оборотним процесом, до якого можна застосувати закон діючих мас. Отже,

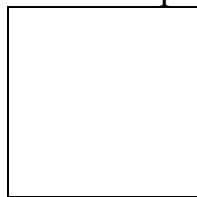


або

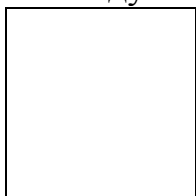


Константа K називається константою дисоціації, а саме, це рівняння ілюструє закон розведення Оствальда.

Ступінь дисоціації переважної більшості слабких електролітів не перевищує 1%, тому останнє рівняння можна спростити, якщо вважати, що порівняно з одиницею



є дуже незначною величиною.



= K

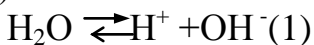
Це рівняння виражає залежність ступеня дисоціації слабкого електроліту від його концентрації. З рівняння видно, що між цими величинами існує обернена пропорційність: із збільшенням концентрації електроліту зменшується його дисоціація і, навпаки, при розведенні розчинів слабкі електроліти дисоціюють сильніше—ступінь дисоціації зростає. З рівняння також

видно, що ступінь дисоціації відстає від розведення. Так, із зменшенням концентрації електроліту в 10 раз ступінь дисоціації зростає лише в 3,3 раза. [1]

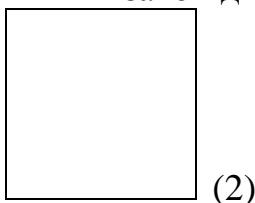
Зміна температури мало впливає на дисоціацію переважної більшості слабких електролітів. Винятком з цього загального правила є дисоціація води, яка дуже зростає з підвищенням температури. Так, у нагрітій до кипіння воді йонів водню та йонів гідроксилу в десять раз більше, ніж у воді з кімнатною температурою.

5. Концентрація водневих йонів, поняття про рН

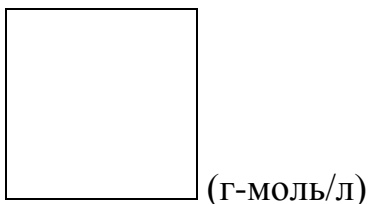
Вода являє собою дуже слабкий електроліт і лише частково розпадається на гідроксильні йони OH^- та йони водню H^+ (протони):



Застосовуючи до рівняння закон діючих мас, дістанемо



Кількість дисоційованих грам-молекул води порівняно із загальною їх кількістю є величиною надзвичайно малою (10^{-7} г-моль/л); тому при обчисленні концентрації недисоційованих молекул води цією величиною нехтують. Отже, концентрацію недисоційованих грам-молекул води можна вважати сталою величиною. Її легко обчислити, поділивши вагу 1 л води на молекулярну вагу води. Так, при температурі 18°C концентрація води становитиме:[8]



5.1. Концентрація водневих іонів розчинів кислот і основ

5.1.1. Сильні кислоти. Сильними називають такі кислоти, які в розведених розчинах практично повністю дисоціюють на іони:



де A^- — аніон сильної одноосновної кислоти.

У випадку розведених розчинів одноосновних сильних кислот концентрація водневих іонів дорівнює концентрації кислоти:

$$[\text{H}^+] = [\text{HA}] = C_{\text{кисл}}; \quad (1)$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg C_{\text{кисл}}. \quad (2)$$

Приклади:

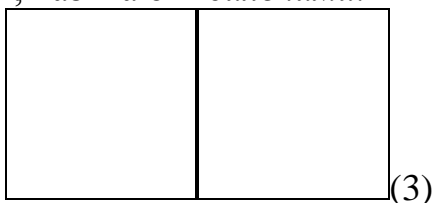
1. Обчислити pH 0,1 н. розчину соляної кислоти.

$$\text{pH} = -\lg 0,1 = -(-1) = 1.$$

2. Обчислити pH 0,05 н. розчину азотної кислоти.

$$\text{pH} = -\lg 0,05 = -\lg 5 \cdot 10^{-2} = -(\lg 5 + \lg 10^{-2}) = -(0,7 - 2) = 1,3.$$

5.1.2. Сильні основи. Основи, які добре розчиняються у воді і в розведених розчинах практично повністю дисоціюють на іони, називають *сильними*.



Логарифмуючи рівняння дістанемо:

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

Змінюючи знаки на обернені, матимемо:

$$-\lg[\text{H}^+] = 14 + \lg[\text{OH}^-],$$

або

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} \quad (4)$$

Можна вважати, що сильні основи в розведених розчинах цілком розпадаються на іони. Тому концентрація гідроксильних іонів розведених розчинів сильних основ практично дорівнює концентрації основи:

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{осн}};$$

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg C_{\text{осн}}.$$

(5)

Звідси

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg [\text{OH}^-] = 14 + \lg C_{\text{осн}}.$$

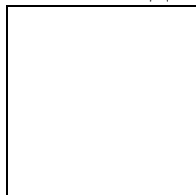
(6)

Це рівняння використовують для обчислення pH розведених розчинів сильних основ.

5.1.3. Слабкі кислоти. Слабкі кислоти, розчинені у воді, частково дисоціюють на іони:



Законом діючих мас, дістанемо:



(8)

Якщо в розчині немає інших речовин, які можуть давати іони водню або аніони кислоти A^- , то, як видно з рівняння (7), концентрація водневих іонів дорівнює концентрації аніонів:

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-]. \quad (9)$$

У зв'язку з тим, що слабкі кислоти дисоціюють дуже незначною мірою, можна допустити, що концентрація недисоційованих молекул кислоти практично дорівнює загальній концентрації кислоти:

$$[\text{HA}] = C_{\text{кисл.}} \quad (10)$$

Тоді, враховуючи умови (9) і (10), рівняння (8) можна написати так:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_{\text{кисл.}}$$

(11)

Звідси

$$[\text{H}^+]^2 = C_{\text{кисл.}} \cdot K_{\text{кисл.}}$$

або

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

(12)

звідки

$$\text{pH} = -\lg \frac{C_{\text{кисл.}} \cdot K_{\text{кисл.}}}{C_{\text{кисл.}}}, \quad (13)$$

де \lg — логарифм константи дисоціації кислоти з від'ємним знаком. Для 1 н. розчину слабкої кислоти $C_{\text{кисл.}} = 1$, а $\lg 1 = 0$; у цьому разі формула для

обчислення рН розчину 1 н. слабкої кислоти має такий-вигляд:

$$\text{pH} = \sqrt{c \cdot K_{\text{кисл.}}} \quad (14)$$

Рівняння показує, що із зміною концентрації кислоти змінюється рН розчину. Так, із збільшенням концентрації слабкої кислоти в 10 раз рН розчину зменшується на 0,5, а при зменшенні концентрації розчину в 10 раз рН розчину збільшується на 0,5. [1]

Приклади:

1. Обчислити рН 0,05 н. розчину оцтової кислоти.

З довідника знаходимо, що для оцтової кислоти $K_{\text{HAC}} = 1,7 \cdot 10^{-5}$, а логарифм константи дисоціації кислоти $\text{p}K_{\text{HAC}} = -\lg K_{\text{HAC}} = -(\lg 1,7 + \lg 10^{-5}) = 4,77$.

Обчислюємо рН розчину оцтової кислоти:

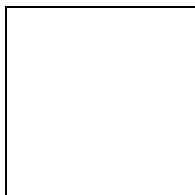
$$\text{pH} = \sqrt{c \cdot K_{\text{HAC}}}$$

2. Обчислити рН 0,01 н. розчину азотної кислоти; $\text{p}K_{\text{HNO}_2} = 3,40$.

За формулою обчислюємо:

$$\text{pH} = \sqrt{c \cdot K_{\text{HNO}_2}} \quad [13]$$

5.1.4.Слабкі основи. Концентрацію гідроксильних іонів слабких основ pOH обчислюють так само, як і pH слабких кислот.

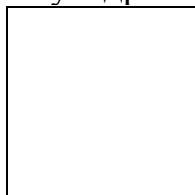


(15)

Знаючи pOH , знаходять pH за рівнянням $pH + pOH = 14$ — pOH .

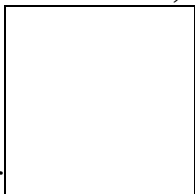
Приклади.

1. Обчислити pH 1 н. розчину гідроокису амонію.

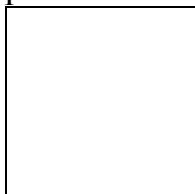


З таблиць знаходимо, що $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$

Таким чином,

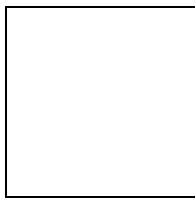


pK_b



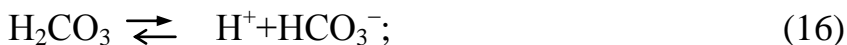
$pH = 14 - 2,35 = 11,65$.

2. Обчислити pH 0,02 н. розчину гідроокису амонію.



$$\text{pH} = 14 - 3,20 = 10,80.$$

5.1.5.Багатоосновні кислоти. Багатоосновні кислоти дисоціюють ступінчасто. Так, вугільна кислота дисоціює за схемами:

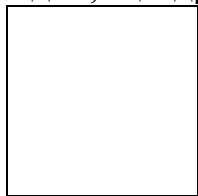


(17)

Константи дисоціації відповідно дорівнюють:



Звідси видно, що друга константа дисоціації вугільної



кислоти в $\square = 5000$ раз менша порівняно з першою.

Для обчислення pH водного розчину багатоосновних слабких кислот треба брати до уваги лише першу константу дисоціації. [1]

Приклад:

1. Обчислити pH 0,1 М розчину вугільної кислоти.

--	--

З таблиць знаходимо, що
Згідно з рівнянням знаходимо

--

6. Гідроліз. Концентрація водневих іонів розчинів солей

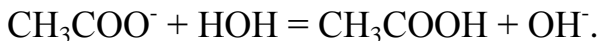
Взаємодія іонів солей з водою, в результаті якої утворюється кислота та основа, називається *гідролізом*.

Розглянемо це явище докладніше.

Оцтовокислий натрій у водному розчині практично повністю дисоціює на катіони натрію і аніони оцтової кислоти:



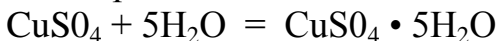
Йони CH_3COO^- є аніонами слабкої оцтової кислоти. Слабкі кислоти мало дисоціюють і характеризуються міцним зв'язком іонів водню з аніонами кислоти. Тому йони CH_3COO^- здатні енергійно забирати йони водню від молекул води:



(2)

Наслідком гідролізу є лужна реакція розчину.

Слід підкреслити, що не будь-яка взаємодія солі з водою називається гідролізом. Мова йде лише про реакції, які супроводжуються утворенням кислоти або основи. Так, безводна сірчанокисла мідь легко приєднує воду:

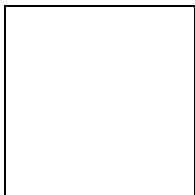


(3)

Проте це реакція гідратації, а не гідролізу, бо під час реакції не виділяються вільні йони водню або гідроксилу.

[6]

Кількісною характеристикою гідролізу є **ступінь гідролізу** — число, що показує, яка кількість йонів солі із загальної кількості прореагувала з водою.



(4)

де h – ступінь гідролізу.

Концентрація гідроксильних йонів у 1 M розчині оцтовокислого натрію дорівнює приблизно 10^{-4} g -іон/л.

Отже, ступінь гідролізу цієї солі дорівнюватиме 0,0001, або 0,01%.

Залежно від характеру взаємодії з водою, всі солі можна поділити на чотири типи:

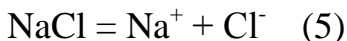
1) солі сильних кислот і сильних основ (наприклад, хлорид натрію);

2) солі слабких кислот і сильних основ (наприклад, ацетат натрію);

3) солі сильних кислот і слабких основ (наприклад, хлорид заліза);

4) солі слабких кислот і слабких основ (наприклад, ацетат амонію) .

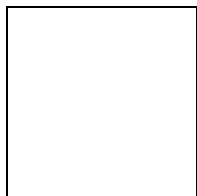
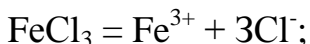
Солі сильних кислот і сильних основ не гідролізують, бо вони дисоціюють на катіони сильної основи і аніони сильної кислоти. Наприклад:



Реакція розчину залишається нейтральною.

Солі слабких кислот і сильних основ гідролізують, в результаті чого утворюються вільні йони гідроксиду. Розчини таких солей мають слабколужну реакцію. За величиною рН розчину можна зробити висновок про ступінь гідролізу: чим він більший, тим рН розчину солі має більше значення.

Солі сильних кислот і слабких основ дисоціюють і гідролізують за такою схемою:



(6)

Для солей слабких кислот і слабких основ характерний двосторонній гідроліз: з водою реагують і катіони, і аніони солі. Так, оцтовокислий амоній дисоціює у водному розчині за таким рівнянням:



Після цього катіони і аніони солі реагують з молекулами води:



Реакція розчинів таких солей може бути лужною, нейтральною або, кислою, залежно від відносної сили кислоти й основи, які утворюються. [1]

Гідроліз солей четвертого типу відіграє важливу роль в якісному аналізі. Розглянемо деякі приклади.

1) Карбонат амонію $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ є груповим реактивом для катіонів другої групи. Гідроліз цієї солі відбувається за таким рівнянням:



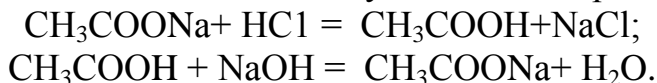
або в іонному вигляді:



Ступінь гідролізу карбонату амонію становить близько 80%. Тому в розчині карбонату амонію мало вільних аніонів CO_3^{2-} , а переважна кількість цієї солі перебуває у формі аніонів HCO_3^- . Вугільна кислота слабкіша за гідроксид амонію. Тому гідроліз іонів CO_3^{2-} відбувається в значно більшій мірі, ніж гідроліз йонів NH_4^+ , і розчин карбонату амонію має слабколужну реакцію. [12]

7. Буферні розчини

Буферними розчинами називають розчини суміші слабкої кислоти (або слабкої основи) і її солі. Такою є, наприклад, суміш оцтової кислоти і оцтовокислого натрію ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$). При добавлянні до такої суміші сильної кислоти або сильної основи відбуваються такі реакції:



Звідси видно, що при дії на буферний розчин сильної кислоти або сильної основи змінюється концентрація слабкої кислоти. У першому випадку концентрація її збільшується, а в другому—зменшується. Проте рН розчину практично не змінюється. [13]

Слабкі кислоти (чи слабкі основи), які є складовими частинами буферних сумішей, у водних розчинах частково дисоціюють на іони:



Згідно з цим рівнянням, константа дисоціації кислоти матиме вигляд

$$K_{\text{кисл.}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (2)$$

У розчині буферної суміші, крім вільної слабкої кислоти, є ще її сіль, яка практично повністю дисоціює на йони.

Для кількісного аналізу буферні розчини мають велике значення в зв'язку з титруванням слабких основ і слабких кислот, бо в цих випадках наприкінці титрування завжди утворюються солі слабких кислот або основ і трохи вільної кислоти або вільної основи. [6]

Приклад:

1. Обчислити рН розчину, який містить 25 мл 0,1 н. розчину CH_3COOH і 25 мл 0,1 н. розчину CH_3COONa .

З довідника знаходимо, що = $1,8 \times 10^{-5}$; ($pK = 4,75$). Підставляючи відповідні значення у формулу, знаходимо

Кожний буферний розчин має певну буферну ємність, яка характеризується здатністю цього розчину зберігати сталу величину рН при добавлянні кислот або лугів. Мірою буферної ємності є кількість грам-еквівалентів кислоти (або лугу), яку треба додати, щоб величина рН 1 л буферного розчину змінилася на одиницю. Велику буферну ємність мають розчини з високою концентрацією слабкої кислоти та її солі; чим менша концентрація солі в буферній суміші, тим менше сильної кислоти треба добавляти для повного зв'язування аніонів солі за рівнянням



Після того як усі аніони солі будуть повністю зв'язані в молекули слабкої кислоти, буферна суміш втрачає свою буферну здатність протистояти дії сильних кислот. [11]

8. Графічний метод обчислення рН розчину

1. Слабкі кислоти. Вище було показано, що рН розчину слабких кислот можна обчислити за рівнянням:

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

Для 1 н. розчину слабкої кислоти $\frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кисл}} = 0$. Тоді рН

$= \frac{1}{2} \text{p}K = 0 + \text{p}K =$, тобто значення рН буде геометричним місцем між точками 0 і $\text{p}K$, для 1 н. розчину

оцтової кислоти (p = 4,75).

2. Слабкі основи. Аналогічно до попереднього рОН 1 н. розчину слабкої основи буде геометричним місцем між точками 0 і $\text{p}K$ основи, для 1 н. розчину гідроокису амонію

(p = 4,7).

Знаючи рОН розчину, обчислюють $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$.

3. Розчин середньої солі слабкої кислоти. У цьому випадку значення рН 1 н. розчину обчислюють за рівнянням:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK = \square$$

Графічне значення рН такого розчину відповідатиме геометричній точці між 14 і $p/C_{\text{кисл}}$, для розчину ацетату

натрію р \square (= 4,75).

4. Розчин кислій солі. Геометричне місце значення рН розчину кислій солі міститься посередині між pK_1 і pK_2 :

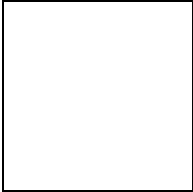
$$pH = \square$$

5. Розчини буферної суміші. Для буферної суміші, в якій концентрація вільної кислоти дорівнює концентрації солі, геометричне місце рН буде в точці рК. [9]

9. Ваговий (гравіметричний) метод аналізу

9.1. Суть методу

При ваговому аналізі складову частину (елемент, іон) досліджуваної речовини відокремлюють осаджуванням у вигляді важкорозчинної сполуки. Після відповідної обробки

осад зважують. Наприклад, щоб визначити іон  до розчину, який досліджують, додають надлишок BaCl_2 ; при цьому випадає осад BaSO_4 . Цей осад відфільтровують. Відмивають від розчинних речовин, висушують і зважують.

За вагою осаду обчислюють вагу йона .

Для визначення летких компонентів досліджуваної речовини (H_2O , CO_2 , SO_2 і т. д.) користуються *методом відгонки*. Для цього речовину нагрівають або прожарюють і вміст легкої частини визначають за втратою ваги. Таку легку частину, як CO_2 , можна визначити, подіявши кислотою на наважку проби (наприклад, CaCO_3); вуглекислий газ, який при цьому виділяється, вбирають натронним вапном (суміш CaO й NaOH). Кількість легкого компонента (у цьому випадку CO_2) визначають відповідно за збільшенням ваги вбирача. [7]

Метод *осадження*. Схема аналізу й основні операції методу осадження такі; наважку досліджуваної речовини переводять у розчин і йон, який визначають, осаджують. Осад відокремлюють фільтруванням, промивають, прожарюють (або висушують) і зважують. За вагою осаду і його формулою обчислюють вміст визначуваного йону і його процентне відношення до наважки.

Точність результатів аналізу значною мірою залежить від правильного вибору осаджувача, кількості доданого осаджувача і від умов, в яких проведено осаджування. Процесу осадження можуть часто заважати різні явища.

Тому, якщо під час роботи не вжити відповідних заходів, то результати аналізу будуть неправильними. [3]

9.2.Вимоги до осадів у ваговому аналізі

Осад повинен бути практично нерозчинним. Це означає, що в розчині після осадження визначуваного йону повинно залишитись менше, ніж можна зважити на аналітичних терезах. Для зменшення розчинності осаду до розчину під час осаджування додають надлишок осаджувача

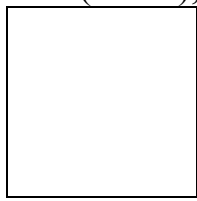
Склад осаду після висушування або прожарювання повинен відповідати певній формулі. Наприклад, осад гідроокису заліза не відповідає формулі $\text{Fe}(\text{OH})_3$; правильніше було б писати $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Після прожарювання гідроокис заліза переходить у сполуку певного складу, а саме: Fe_2O_3 . Крім води, яка відокремлюється при висушуванні або прожарюванні, під час утворення осаду він захоплює сторонні речовини з розчину. Чистий осад можна добути при додержанні певних умов осаджування. Найголовніші з цих умов такі: температура, концентрація, порядок зливання розчинів та ін.

Для відокремлення осаду від розчину фільтруванням розмір зерна осаду повинен бути більший, ніж пори фільтра. Крупнозернистий осад зручніший для роботи ще й тому, що він має порівняно меншу поверхню, мало адсорбує сторонні речовини з розчину і легко від них відмивається.

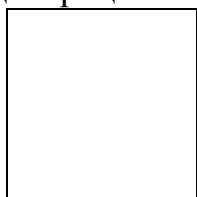
Важливо, щоб молекулярна вага вагової форми осаду була по можливості великою. Ця вимога зв'язана з тим, що коли вміст визначуваного йону у ваговій формі порівняно невеликий, то похибки визначення менше впливають на результати аналізу. [2]

М.О.Тананаєв, виходячи з принципу вагового аналізу, визначив величину розчинності, нижче якої осад вважається практично нерозчинним.

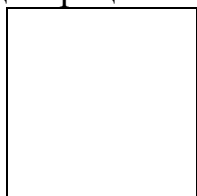
В аналізі концентрацію розчинів звичайно визначають кількістю грам-молів чи грам-йонів речовини, що міститься в 1 л розчину. [4] Молекулярна вага більшості речовин, які застосовуються у ваговому аналізі у вигляді осадів, дорівнює приблизно 100, звідки величина допустимої помилки (10^{-4} г), у грам-йонах дорівнює:


$$\text{(г-йон/л)}$$

У тих випадках, коли величина розчинності більша за 10^{-6} г-йон/л, для практично повного осадження треба добавляти надлишок осаджувача. Кількість осаджувача обчислюють за формулою добутку розчинності. При цьому для повного осадження катіонів B^{x+} треба, щоб концентрація аніонів A^{y-} у розчині була не меншою за



Для практично повного осадження аніонів A^{y-} потрібну кількість осаджувача обчислюють, виходячи з того, що концентрація катіонів B^x у розчині повинна дорівнювати[1]



9.3. Співосадження

У більшості випадків визначуваний компонент відокремлюють у формі осаду. Осад має бути чистим, без домішок.

Перехід в осад сторонніх компонентів, які самі собою в таких умовах не осаджуються, називається *співосадженням*. Характерною ознакою його є те, що в більшості випадків воно спостерігається тільки під час утворення осаду. Так, при зливанні розчинів BaCl_2 і H_2SO_4 повинен утворюватись осад, який містить тільки йони Ba^{2+} і SO_4^{2-} . Проте виявляється, що в осаді є помітна кількість йонів Cl^- у вигляді хлориду барію. Отже, хлорид барію, який добре розчиняється у воді, опинився в осаді при утворенні сульфату барію. Але коли до розчину хлориду барію додати чистого сульфату барію, то йони хлору в осад не переходять.

Часто це явище використовують при визначенні малих кількостей елементів, наприклад для вилучення й аналізу рідкісних і радіоактивних елементів. Коли концентрація визначуваної речовини в розчині дуже мала, цю речовину часто не вдається перевести в осад. Для цього в розчині утворюють відповідний осад іншої сполуки, який у процесі свого утворення захоплює визначуваний мікрокомпонент. Наприклад, концентрація йонів Pb^{2+} в природній воді звичайно дуже мала і тому важко знайти реагент, за допомогою якого можна було б перевести в осад мікрокількість свинцю. Щоб збільшити концентрацію йонів Pb^{2+} до визначуваної води додають Na_2CO_3 , утворюється CaCO_3 , який захоплює йони свинцю. Цей осад CaCO_3 відфільтровують і розчиняють в оцтовій кислоті. Далі визначають йони свинцю.

Такий метод вилучення мікрокомпонентів з дуже розбавлених розчинів називається *осадженням з колектором*. *Колектором* називають осад, який захоплює з розчину визначуваний мікрокомпонент. У наведеному вище прикладі колектором є осад CaCO_3 , а мікрокомпонентом — свинець. [12]

За основними характерними рисами процесів явища співосадження поділяються на такі головні три типи:

1) *Адсорбція речовин на поверхні осаду*. Для цього типу співосадження характерним є те, що захоплена речовина перебуває на поверхні. Але адсорбовані компоненти тримаються дуже міцно, іноді навіть не відмиваються водою. Особливістю цього типу співосадження є те, що при цьому можливий йонний обмін між електролітами розчину і захопленими речовинами. У таких випадках за допомогою йонного обміну можна усунути захоплені осадом компоненти.

2) *Оклюзія*. Це такий тип співосадження, коли захоплена речовина міститься в середині кристалів основного осаду. Співосадження такого типу відбувається при утворенні кристалічних осадів. Захоплений осадом компонент важко вилучити.

3) *Післяосадження*. Цей тип співосадження відзначається тим, що осад забруднюється сторонніми речовинами не під час формування, а тоді, коли осад вже утворився. Наприклад, при осадженні кальцію у вигляді щавлевокислого в присутності магнію осад щавлевокислого кальцію внаслідок співосадження частково забруднюється солями магнію. Але якщо залишити осад оксалату кальцію з розчином на тривалий час, то згодом і магній починає випадати у вигляді щавлевокислого. [1]

9.4. Умови осадження

Кількість речовини. Кількість речовини, узятої для аналізу (тобто величина наважки), повинна забезпечити достатню точність зважування проби і вагової форми осаду на аналітичних терезах. Тому наважка не повинна бути надто малою. Водночас вона не повинна бути занадто великою.

Вага осаду (або наважки) повинна бути не меншою за 0,01

г/ еквівалент.

Вибір осаджувача і його концентрація. Найкращим осаджувачем є такий реактив, який утворює з йоном найменш розчинну сполуку.

Кількість осаджувача повинна бути такою, щоб забезпечити практично повне осадження визначуваного йона. Це означає, що концентрація йона в розчині після його осадження повинна бути не вища $1 \cdot 10^{-6}$ г-йон/л.

Концентрація розчинів під час осаджування.

Аморфні осади, особливо гідроокси металів, краще осаджувати з концентрованих розчинів. Це сприяє зменшенню загальної поверхні і утворенню осаду. Внаслідок зменшення поверхні зменшується адсорбція сторонніх речовин, через що осади виходять чистішими. Щоб зручніше було відокремити осад фільтруванням після осадження з концентрованого розчину, суміш розбавляють водою до 100—150 мл.

Температура. При осаджуванні аморфних осадів нагрівання сприяє коагуляції колоїдних частинок і укрупненню зерен осаду.

Прийоми осаджування. Щоб осад був чистий, тобто без домішок сторонніх речовин, вибирають певний порядок і швидкість добавляння розчинів (осаджувача і досліджуваної речовини). Основний принцип полягає в тому, що для добування осаду без сторонніх катіонів осаджувати треба так, щоб більша частина осаду утворилась у присутності надлишку осаджуваного катіона.

Щоб позбутись домішок сторонніх аніонів, осадження ведуть у присутності надлишку осаджуваних аніонів. [2]

9.5. Відокремлення осаду від маточного розчину

Відстоювання. Осад після осадження доцільно на деякий час залишити стояти під шаром маточного розчину.

Проте слід зазначити, що в окремих випадках при довгому стоянні забруднення осаду збільшується. Іноді це зв'язано з процесом післяосадження, коли частинки осаду стають центрами кристалізації для другого осаду. Відомі також інші причини забруднення. Наприклад, під час відстоювання осаду $\text{Fe}(\text{OH})_3$ надлишок гідроокису амонію поглинає з повітря вуглекислий газ, а карбонат амонію, який при цьому утворюється, осаджує йони кальцію у вигляді карбонату. [14]

Кристалічні осади звичайно залишають стояти з маточним розчином на 0,5—24 год.

Для аморфних осадів відстоювання не обов'язкове. Такі осади можна фільтрувати після того, як відбулась коагуляція колоїдних частинок; зовнішньою ознакою цього є те, що розчин над осадом стає прозорим.

Фільтрування. Для цього у ваговому аналізі користуються беззольними фільтрами. У таких фільтрах більша частина мінеральних речовин видалена обробкою

соляною і фтористоводневою кислотами. Коли визначення закінчують зважуванням осаду, висушеного при температурі 100—140°C, застосовують спеціальні фільтруючі тиглі.

Промивання. Після фільтрування осад і фільтр мають ще сторонні речовини. Щоб видалити ці домішки, осад промивають водою або промивною рідиною (розчином відповідного електроліту). [5]

Осади, розчинність яких значно менша за практично допустиму, можна промивати гарячою дистильованою водою, наприклад, гідроокиси заліза, алюмінію. Проте при тривалому промиванні водою видаляються всі електроліти, внаслідок чого починається пептизація осаду, тобто перехід його в колоїдну форму. Тому навіть тоді, коли осад практично нерозчинний, краще промивати його розведеним розчином відповідного електроліту, ніж водою.

При промиванні розчином електроліту адсорбовані осадом сторонні речовини внаслідок йонного обміну на поверхні переходять у розчин. Електроліт, поглинений при цьому з промивної рідини, видаляється при прожарюванні осаду. [2]

Для осадів, що мають помітну розчинність, застосовують таку промивну рідину, яка містить спільний з осадом йон. Наприклад, для промивання $MgNH_4PO_4$ користуються розведеним (1-процентним) розчином гідроокису амонію.

При промиванні слід стежити за тим, щоб якнайменше витратити води (промивної рідини). Тому нову порцію промивної рідини слід наливати на фільтр з осадом тільки тоді, коли стече весь попередній розчин з фільтру, інакше промивання дуже затягується. Щоб осад був добре промитий, після третього-четвертого промивання слід перевірити його на повноту промивання. Для цього

промивну рідину, яка стікає з лійки, перевіряють відповідним реагентом. Якщо результат реакції на присутність домішки негативний,— промивання припиняють, а якщо позитивний, то промивання продовжують.

Переосадження (повторне осадження). Щоб мати осад дуже високої чистоти або якомога чіткіше розділити ті чи інші елементи за допомогою реакцій осадження, застосовують *переосадження*. Для цього осад розчиняють у кислоті або переводять у розчин іншим способом (сплавленням) і повторюють осадження. [1]

9.6.Переведення осаду у вагову форму

Щоб мати остаточний результат аналізу ваговим методом, осад перед зважуванням переводять у сполуку певного складу—*вагову форму*

Способи:

- 1. Висушування осадів без нагрівання.* Переведення деяких осадів у вагову форму зводиться до видалення води, яка залишилася в результаті промивання. Такі осади можна досить швидко висушити без нагрівання. Для цього осад фільтрують за допомогою вакууму через фільтруючий тигель, промивають спиртом, потім ефіром і просмоктують повітря, щоб видалити ефір. Слід тільки мати на увазі, що спирт і ефір легко можуть зайнятися, а при просмоктуванні повітря часто утворюються вибухові суміші.
- 2. Висушування осаду при слабкому нагріванні.* Цей спосіб утворення вагової форми полягає в тому, що воду видаляють, висушуючи осад при температурі 100—110° С. Вага висушеного осаду звичайно

перевищує вагу продукту, який утворюється при прожарюванні, і тому відносна помилка при зважуванні менша.

3. *Прожарювання осадів.* Для повного переведення у вагову форму осад прожарюють до *сталой ваги*, тобто доти, поки вага осаду не перестане змінюватись. Осади, хімічний склад яких збігається із складом вагової форми, прожарюють при порівняно невисокій температурі. Коли склад вагової форми відрізняється від складу осаду, тобто коли при нагріванні хімічний склад осаду змінюється, то осад треба прожарювати при високій температурі (1000—1100° С). Як приклад можна назвати такі осади, як гідроокис заліза, гідроокис алюмінію, щавлевокислий кальцій.
4. *Побічні процеси при прожарюванні.* Відновлення речовини осаду і втрати у зв'язку з леткістю: Відновлення при прожарюванні може статися в результаті дії відповідної атмосфери полум'я пальника, а також продуктів неповного спалювання фільтру. З цих причин, наприклад, сірчаноокислий барій частково переходить у сірчистий барій, Fe_2O_3 помітно відновлюється до FeO . Тому спочатку, поки вуглець фільтру не згорить, треба тримати тигель відкритим, у похилому стані і нагрівати його збоку, щоб доступ повітря був кращий.
5. *Гігроскопічність осаду:* Часто причиною неправильних результатів аналізу є гігроскопічність осадів після прожарювання. Тому перед зважуванням тиглі з осадами вміщують для охолодження в ексікатор з відповідною висушувальною речовиною (хлоридом кальцію,

концентрованою сірчаною кислотою, фосфорним ангідридом тощо). Ці речовини поглинають велику кількість води. [1]

РОЗДІЛ III

Класифікація фізичних і фізико-хімічних методів аналізу

В науково-дослідних і заводських лабораторіях широко застосовуються різні фізичні і фізико-хімічні методи кількісного аналізу.

Фізичні і фізико-хімічні методи аналізу звичайно ділять на наступні групи:

1. електрохімічні;
2. радіометричні ;
3. спектрофотометричні;
4. кондуктометричні;
5. полярометричні;
6. фотоколориметричні;
7. хроматографічні;
8. люмінесцентні і т. п.

1.Електрохімічні методи

До електрохімічної групи методів аналізу відносять наступні.

Електрогравіметричний аналіз, заснований на виділенні із розчинів електролітів речовин, які осаджуються на електродах при проходженні через розчин постійного електричного струму. Виділений при електролізі метал зважують, і по масі осаду стверджують про наявність речовин в розчині.

Різновидом електрогравіметричного аналізу являється *метод внутрішнього електролізу*, заснований на

використанні електричного струму, який виникає при зануренні в аналізуючий розчин двох електродів, які складають гальванічну пару, наприклад Zn і Pt.

Речовину, що виділилась на електродах зважують і по масі осаду судять про її наявність.

Полярографія оснований на визначенні сили струму, який змінюється в залежності від зміни напруги в процесі електролізу в умовах, коли один із електродів має малу площу поверхні.

При полярографічних визначеннях таким електродом являються краплі ртуті, які витікають з дуже тонкого отвору капілярної трубки, а також платиновий, графітовий, срібний і інші електроди.

З перерахованими електрохімічними методами аналізу тісно зв'язані методи амперометричного і високочастотного титрування.

Радіометричний метод аналізу оснований на визначенні випромінювання, яке випускають радіоактивні елементи. Для реєстрації випромінювання застосовують спеціальні установки з використанням лічильників Гейгера-Мюллера. При дії на приймач радіоактивних випромінювань в ньому виникає електричний струм в вигляді короткочасних імпульсів, які підсилюються спеціальною радіотехнічною апаратурою, вирівнюються по величині і поступають на реєстраційний прилад.

Радіометричні методи аналізу відрізняються рядом переваг в порівнянні з хімічними методами. Перш за все слід відмітити їх високу чутливість, яка значно вища чутливості хімічних і інших фізичних і фізико-хімічних методів аналізу. Ці методи застосовуються для визначення мікросуміші різних елементів в металах і неметалах високої частоти.

Слід відмітити, що точність радіометричних методів невисока і складає 5-20 %. Хімічні методи аналізу відрізняються більш високою точністю. Однак в тих випадках де гравіметричний і титрометричний методи аналізу дають великі похибки, як наприклад при визначенні досить малих сумішей, радіометричний метод є незамінним. [13].

Розрізняють наступні радіометричні методи:

а. Метод ізотопного розведення. Метод ізотопного розведення оснований на розведенні сполуки, міченої радіоактивним ізотопом неактивним компонентом суміші. Для цього до аналізуючої суміші додають деяку кількість сполуки міченої одним з радіоізотопів.

При цьому відносна активність сполуки, міченої радіоактивним ізотопом, зменшується. Якщо виділити частину аналізуючої речовини, то можна визначити кінцеву відносну активність. Знаючи початкову і кінцеву відносну активність, легко вирахувати вміст визначуваної речовини.

Перевага цього методу полягає в тому, що відпадає необхідність в кількісному визначенні визначуваної речовини при умові повного змішування ізотопів. Достатньо виділити лише частину її в хімічно чистій формі.

Якщо деяка кількість речовини, яка відповідає складу визначуваної речовини, має масу W_1 і радіоактивність A , то його відносна активність I_1 , рівна:

$$I_1 = A/W_1 \text{ імп.} \cdot \text{хв./мг}$$

При додаванні точної кількості такої речовини до визначеної наважки W_2 аналізуючої неактивної сполуки відносної активності суміші I_2 буде рівна:

$$I_2 = A/(W_1 + W_2) \text{ імп.} \cdot \text{хв./мг}$$

Розв'язавши систему приведених вище рівнянь, одержимо:

$$W_2 = W_1(I_1/I_2 - 1)$$

Оскільки $W = VC$, то

$$V_2 C_2 = V_1 C_1 (I_1/I_2 - 1) \quad (1)$$

де V_1 – об'єм радіоактивного розчину з відомою концентрацією C_1 ;

V_2 – об'єм досліджуваного розчину;

C_2 – концентрація аналізуючого розчину.

В випадку якщо $V_1 = V_2$, формула (1) прийме вигляд:

$$C_2 = C_1 (I_1/I_2 - 1) \quad (2)$$

Метод ізотопного розведення має переваги перед іншими радіометричними методами в тих випадках, коли повне виділення досліджуваної речовини з аналізуючої суміші затруднене чи неможливе. [2]

б.Радіоактиваційний аналіз. Принцип цього методу полягає в переведенні стабільних ізотопів елемента в радіоактивні, визначення радіоактивності яких служить критерієм вмісту даного елемента в досліджуваному зразку. Для цього аналізуючі зразки піддають опроміненню, наприклад, в атомному реакторі.

Активність вираховують за допомогою спеціальних рахуючих приладів.

Період напіврозпаду і енергія випромінювання являються специфічними для індивідуальних радіоізотопів, тобто використовуючи радіоактиваційний аналіз, можна контролювати чистоту одержаної речовини.

Вимірявши радіоактивність і знаючи час опромінення, інтенсивність потоку опромінюючих частин, відповідні ядерно-фізичні дані визначуваного елемента, можна знайти його вагову кількість.

Одночасно з дослідженням речовини опромінюють стандартні зразки, які містять точно відомі кількості визначуваних елементів. Порівнюючи в однакових умовах

активності визначуваної речовини і стандартних зразків, можна знайти вміст визначуваного елемента.

Радіоактиваційний метод відрізняється багатьма перевагами в порівнянні з іншими методами аналізу. Це один з найбільш високочутливих методів аналітичної хімії, який дозволяє визначати з чутливістю 10^{-5} – 10^{-10} % біля 70 хімічних елементів. Основним недоліком є те, що не всі елементи можна визначити цим методом. Утворений після опромінення радіоактивний елемент повинен мати порівняно великий період піврозпаду, достатній для того, щоб можна було встигнути провести хімічне розділення і визначення активності виділеного елемента. [8]

Застосовуючи радіоактиваційний метод аналізу, можна визначити мікрокількості різних елементів в морській воді; рідкісноземельних металів в рудах; золото, платину, палладій і іридій в сріблі і нікелі; нікель, кобальт, мідь, миш'як, теллур і т. д. Розроблені методи визначення ряду елементів-сумішей в особливо чистих речовинах, які застосовуються в атомній (графіт, берилій, уран, цирконій і ін.) і напівпровідниковій техніці (кремній, германій, індій, галій, миш'як, фосфор та ін.), а також в інших чистих матеріалах (бор, молібден, ніобій, ітрій та ін.). [4].

1.1. Електрогравіметричні методи аналізу

1.1.1. Характеристика методів електроаналізу

Методи електрогравіметричного аналізу засновані на точному вимірюванні маси досліджуваної речовини або його складових частин, що виділяються в хімічно чистому стані або у вигляді осаду на занурених в аналізований розчин електродах при проходженні через розчин постійного електричного струму. На електродах можуть виділятися метали (наприклад Cu) чи утворюватися оксиди (наприклад PbO₂).

Метал (оксид), що утворився, при електролізі зважують і по масі осаду, що виділився, обчислюють вміст речовини в аналізованому розчині. [10]

Закони Фарадея. Залежність, існуюча між кількістю речовини, що виділилася при електролізі, і кількістю пройденної через даний розчин електрики визначається першим законом Фарадея, згідно якого *маса речовини, виділеної на електроді, пропорційна кількості пройденної через досліджуваний розчин електрики.*

Згідно другого закону Фарадея, кількість речовини, що виділяється в різних електролітах при пропусканні через розчин однакової кількості електрики, пропорційно їх еквівалентам (E)

$$E = A/z$$

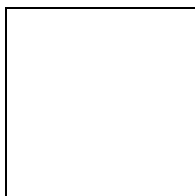
де A – атомна

вага;

z –

валентність.

Таким чином, кількості речовин, що виділяються при електролізі на електродах у разі постійного струму силою *I*, що протікає протягом часу *t*, можна обчислити по формулі:



де m_A – маса визначуваної речовини, виділеної на електроді, г;

I – сила струму, А;

t – час, с;

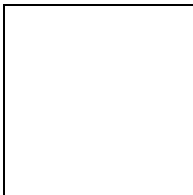
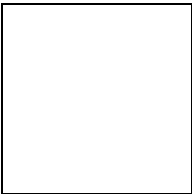
F – число Фарадея, рівне 96 500 кулонам (Кл);

E – грам-еквівалент визначуваної речовини, г.

Кількість речовини, яка виділяється на електроді при проходженні через електроліт одиниці кількості електрики (одного Кулона), називають *електрохімічним еквівалентом* E/F

Так, електрохімічний еквівалент срібла в реакції $Ag^+ + e \rightarrow Ag$ дорівнює 1,118 мг/Кл

Коли на електродах виділяється 1 грам-еквівалент

речовини  і  Отже, величина F (число Фарадея) представляє заряд, що переноситься 1 грам-еквівалентом якої-небудь речовини.

Іншими словами, *проходження через електроліт 1 фарадея електрики супроводиться виділенням на електродах 1 грам-еквівалента визначуваної речовини.* [6].

1.1.2. Хімічні процеси, що протікають при електролізі

Анодне окислення і катодне відновлення.
Схематично процес електролізу може бути представлений таким чином.

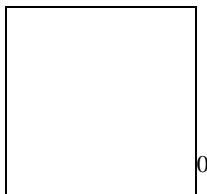
При пропусканні через розчин постійного електричного струму катіони електроліту під впливом електронів джерела струму відновлюються на катоді в іони низької валентності, нейтральні атоми або атомні групи. Продукти відновлення відкладаються на катоді, вступають в реакції з молекулами розчинених речовин або розчинника або, реагують з матеріалом електрода. В той же час аніони окислюються на аноді.

Тому, *основні хімічні процеси, що протікають при електролізі, можна розглядати як реакції окислення – відновлення.*

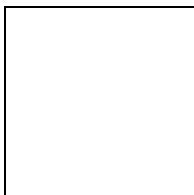
Процеси відновлення, що протікають на катоді, називають *катодним відновленням*; процеси окислення, що протікають на аноді, називають *анодним окисленням*.

Стосовно цілей електрогравіметричного аналізу процес електролізу водного розчину CuSO_4 можна зобразити наступною схемою:

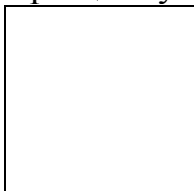
На *катоді* виділяється мідь:



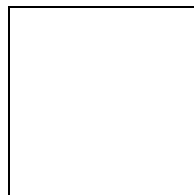
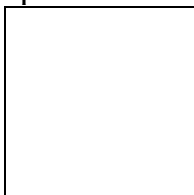
На *аноді* виділяється кисень:



При цьому в розчині нагромаджується сірчана кислота:



Утворення на аноді газоподібного кисню пояснюється



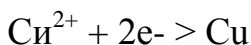
тим, що _____ іони окислюються швидше _____
-іонів.

В тих випадках, коли H^+ -йони відновлюються швидше інших катіонів, на катоді виділяється газоподібний водень. Наприклад, при електролізі Na_2SO_4 на катоді замість металевого натрія виділяється газоподібний водень.

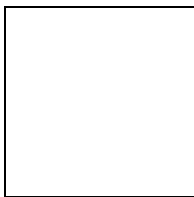
При належних умовах електролізу анодне окислення Pb^{2+} супроводиться переходом його в Pb^{IV} , Mn^{2+} – в Mn^{IV} і т. п.

Наприклад, електроліз водного розчину, що містить іони свинцю і міді, супроводиться:

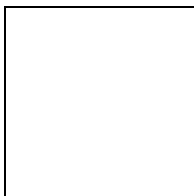
на *катоді* виділенням металеві міді:



на *аноді* освітою PbO_2 :



а в розчині нагромаджується сірчана кислота:



[11]

1.1.3. Методи електроаналізу

Електроаналіз з накладанням і без накладання струму ззовні. Існують два варіанти електрогравіметричного методу. По першому з них, найбільш широко поширеному, який власне і називають електрогравіметричним методом, виділення речовини на електродах відбувається при дії постійного струму, отриманого від зовнішнього джерела. По другому варіанту постійний струм виникає при зануренні в аналізований розчин гальванічної пари і в цьому випадку зовнішнього джерела струму не вимагається. Цей варіант електрогравіметричного аналізу називають *методом внутрішнього електролізу*.

Гальванічна пара представляє собою два сполучених металевим провідником електрода, відмінних значеннями нормальних електродних потенціалів. Чим більша різниця електродних потенціалів металів, що утворюють гальванічну пару, тим більша електрорушійна сила даної пари. [5]

Електрогравіметричним аналізом (з накладенням струму ззовні) можна користуватися для визначення складу розчинів, що містять великі кількості досліджуваних речовин. Проте для виконання досліджень цим методом потрібне спеціальне обладнання (джерело постійного струму, електровимірювальні і регулюючі прилади і т. д.). При виконанні аналізів методом внутрішнього електролізу складного обладнання і приладів не потрібно, але цей метод придатний тільки для визначення малих кількостей металів, а тому знаходить обмежене застосування. [7]

Особливим видом електролізу є метод електролізу з ртутним катодом.

Потенціал розкладання. Електроліз, даного електроліту починається при певній напрузі, званій *потенціалом розкладання*. Для того щоб електроліз проходив швидко, напругу струму в ланцюгу підтримують вище потенціалу розкладання. При цьому частина електроенергії перетворюється на тепло.

Якщо досліджуваний розчин містить декілька компонентів, відмінних різними потенціалами розкладання, то можна виділяти їх з суміші в певній послідовності, строго регулюючи напругу. При цьому передусім виділяють ті метали, які мають менший потенціал розкладання. [1]

Переваги і недоліки електрогравіметричних методів аналізу

Електрогравіметричні методи аналізу широко застосовуються в аналітичній практиці, особливо при дослідженні кольорових металів і їхніх сплавів. Вони вельми прості, зручні і достатньо точні. Визначення виконуються швидко, особливою їхньою перевагою є те, що вони не вимагають введення в аналізований розчин

сторонніх речовин, як це робиться в звичайному гравіметричному аналізі.

Оскільки кожний елемент електролітично осідає при певній напрузі розкладання, то, підбираючи і регулюючи електродний потенціал, можна електролітично розділяти багато елементів. [8]

Наприклад, при пропусканні струму через розчин, що містить іони свинцю і кадмія в рівних концентраціях

() , іони свинцю відновлюються легше () , ніж іони кадмія () . Якщо під час електролізу підтримувати потенціал катода рівним, наприклад, $-0,35$ В, то буде виділятися тільки свинець, а іони кадмія будуть залишатися в розчині. [9]

Застосовуючи електролітичне осадження, можна відділяти сторонні домішки від головних компонентів аналізованої суміші. При електроаналізі відпадає необхідність в відфільтруванні виділеного осаду.

Одним з істотних недоліків електрогравіметричних методів аналізу є той, що не у всіх випадках можна досягти кількісного осадження досліджуваної речовини.

Коли в аналізованому розчині знаходяться катіони тільки одного металу, то застосування електрогравіметричного аналізу, як правило, не має особливих проблем. Присутність в розчині катіонів декількох елементів іноді створює великі труднощі для роздільного осадження.

Багато елементів неможливо дослідити електрогравіметричним способом. В тих випадках, коли в аналізованій суміші присутній два або декілька близьких по своїх властивостях електрохімії елементів, може відбуватися їхнє одночасне осадження на електроді, що затрудняє проведення аналізу. Проте звичайно вдається підібрати відповідний електроліт або відповідний потенціал електрода, при якому досліджуваний компонент кількісно осідає. [14]

1.1.4. Електрогравіметричний аналіз

Джерела постійного струму. Для кількісного виділення якого-небудь катіона у вигляді металу або окислу металу електроліз потрібно проводити при строго визначених умовах. Електроліз проводять при певній напрузі. Слід, мати на увазі, що кількість речовини, що виділяється, при електролізі залишається незмінною, незалежно від джерела постійного струму, температури, густини струму, форми електродів.

На практиці потенціал електрода, на якому. проводять осадження визначуваної речовини, може бути змінений в деяких межах. Іноді електроліз проводять при контрольованій густині струму.

Для підтримки постійної різниці потенціалів в процесі електролізу застосовують реостати різних конструкцій або спеціальні автоматичні прилади. Різницю потенціалів звичайно виміряють за допомогою вольтметрів, включених паралельно електродам в ланцюгу джерела постійного струму.

Як джерела постійного струму в електроаналізі використовують свинцеві або лужні акумулятори. Для перетворення змінного струму в постійний застосовують

випрямлячі. Силу струму, що протікає через розчин, вимірюють за допомогою амперметрів включених в ланцюг послідовно.

Електроліз сильно пришвидшується при перемішуванні і підігріванні розчину. Перемішування розчину можна проводити, пропускаючи через нього повітря, або азот, а також за допомогою мішалок різних конструкцій. [3]

Платинові електроди. При електрогравіметричних визначеннях звичайно застосовують платинові електроди. Для збільшення швидкості виконання аналізу їм додають, можливо, більш складну поверхню. В більшості випадків електроди виготовляють у вигляді сітчастих циліндрів, що вставляються один в інший.

Іноді застосовують сітчастий катод і згорнутий в спіраль анод, а також деякі інші типи електродів.

Правила роботи з платиновими електродами. При роботі з платиновими електродами необхідно строго виконувати правила.

1. Для визначення металів, утворюючих при електроосадженні сплави з платиною (наприклад, індія, цинку, олова) платинові катода заздалегідь покривають міддю або кадмієм, легко видаляються з поверхні катода після закінчення електролізу.

2. Визначення не можна проводити в присутності іонів хлору, так як вони викликають помітне руйнування платинового електрода, те, що відбувається в процесі електролізу.

3. Для видалення продуктів електролізу з поверхні платинового катода потрібно застосовувати азотну кислоту або суміш азотної і сірчаної кислот без домішки соляної кислоти, щоб виключити можливість утворення „царської водки”, енергійно руйнуючої платину. Для видалення

двоокису свинцю з поверхні анода застосовують розбавлену (1:1) соляну кислоту, яка не повинна містити домішку азотної кислоти. Очищення анода в цьому випадку проводять в холоді.

4. При визначенні ртуті не можна видаляти ртуть, що виділилася, шляхом обробки електрода азотною кислотою, оскільки частина платини втрачається, а поверхня катода стає рихлою, такий катод для роботи не придатний. Для видалення ртуті з поверхні катода рекомендується нагрівати його тривалий час в муфельній печі. При цьому ртуть з поверхні платини випаровується, а катод залишається чистим, не рихлим і придатним для подальшого використання. Цю операцію необхідно проводити у витяжній шафі з потужною вентиляцією, щоб уникнути отруєння парами ртуті.

Неплатинові електроди. Внаслідок високої вартості платинових електродів їх замінюють танталовими, вольфрамовими, срібними нікелевими, графітними і іншими. Можна застосовувати катода з нержавіючої сталі і анода з свинцю, заліза і нікелю. [5]

Умови електроосадження. Для виділення різних елементів потрібні різні умови (визначені температура, рН, склад електроліту, різниця потенціалів між анодом і катодом і т. д.). Наприклад, кількісне виділення металеві міді на катоді і осаження свинцю у вигляді двоокису на аноді добре протікають в азотнокислому середовищі, тоді як нікель в цьому середовищі не виділяється. Така відмінність умов пояснюється тим, що різні іони з неоднаковою легкістю приймають і віддають електрони на електродах. Наприклад, для того щоб іони срібла відновити на катоді в металеве срібло, потрібна менша різниця потенціалів, ніж для відновлення іонів міді; іони йоду легше віддають свої електрони на аноді, ніж іони хлору.

Практично напругу при електролізі доводиться підтримувати вище напруги розкладання. Надмірна напруга, яку необхідно створити на даному електроді, щоб нормально протікав електроліз, називають перенапруженням. Перенапруження пояснюється протіканням на поверхні електродів і в безпосередній близькості до них складних фізико-хімічних процесів.

Умови електролізу повинні бути вибрані так, щоб відбувалося виділення тільки одного металу, а не суміші яких-небудь металів.

При електроаналізі велике значення має характер осаду, що виділяється. Для отримання правильних результатів аналізу осідання, виділені в результаті електролізу, повинні задовольняти наступним вимогам.

1. Осад повинен бути чистим і не містити сторонніх домішок. Найчистішими осіданнями є дрібнокристалічні.

2. Осад повинен володіти добрим зчепленням з поверхнею електрода. Якщо осад погано зчіплюється з поверхнею електрода, то при подальшій обробці, промиванні, висушуванні і зважуванні електрода частина осаду може бути втрачена і результати аналізу будуть неточними.

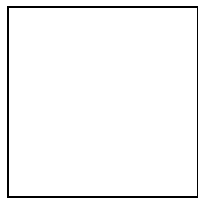
3. Склад речовини, що відклалась, на електроді не повинен змінюватися під дією кисню повітря. При деяких умовах електролізу (високої густини струму) виходять дрібнокристалічні, але пористі осідання з дуже збільшеною поверхнею. Такі осідання легко окислюються. Наприклад, при електролітичному осадженні міді з аміачних розчинів при високій густині струму метал утворює на поверхні катода губчастий, порошкоподібний осад легко окислюється на повітрі в процесі сушки. Результати визначення в цьому випадку виходять завишеними. [12]

1.1.5. Метод внутрішнього електролізу

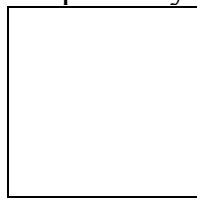
Якщо в розчин солі аналізованого металу опустити дві пластинки (електроди) – одну платинову, а іншу з якогонебудь більш електронегативного металу, ніж визначуваний і замкнути їх зовні розчину металевим провідником, то по ланцюгу почне протікати електричний струм. Іони металу, що знаходяться, в розчині розряджаються на катоді (платині), утворюючи осад металу. Процес починається з виділення більш електропозитивного з металів, що знаходяться, в розчині.

За наявності в розчині катіонів декількох металів, підібравши відповідні аноди (алюміній, цинк, кадмій, залізо, свинець), вдається точно відділити деякі елементи один від одного.

Наприклад, відділення міді від цинку можна проводити в нейтральному середовищі, застосувавши як анод нікель, оскільки в цьому середовищі, або в аміачному середовищі



, у присутності тетрата амонію, використовуючи



як анод алюміній, оскільки і в цьому випадку

Прилади для аналізу методом внутрішнього електролізу можуть мати різні типи. В приладах одного типу обидва електроди безпосередньо занурено в аналізований розчин. В приладах іншого типу є пориста діафрагма, що відділяє анодний простір від катодного. Катодний простір

заповнюють аналізованим розчином, а анодний – яким-небудь іншим відповідним електролітом.

Метод внутрішнього електролізу застосовують головним чином при аналізі кольорових металів, переважно для визначення малих кількостей сторонніх домішок. [10]

1.1.6. Визначення міді в розчині сульфату міді з застосуванням платинових сітчатих електродів

Електрогравіметричний метод є одним з найточніших методів визначення міді.

Мідь осаджується на поверхні заздалегідь зваженого індиферентного катода; після осадження висушений катод зважують. Осадження здійснюють, пропускаючи постійний електричний струм, через сірчаноокислий або аміачний розчин солі міді. Іони металів, що стоять у ряді напруг нижче за мідь (іони золота, срібло, ртуть і др.), а також з'єднання миш'яку, сурми, олова, молібдену, селену, телуру заважають цьому аналізу.

Поляризація. При проходженні через розчин електричного струму на катоді виділяється металева мідь, на аноді – газоподібний кисень. У присутності H_2SO_4 на катоді також виділяється газоподібний водень.

Таким чином, на катоді протікають хімічні реакції відновлення іонів міді і іонів водню, а на аноді – реакція окислення іонів гідроксида, що супроводиться виділенням газоподібного кисню.

У момент пропускання струму протилежні системи сполучені між собою провідником, тому вони утворюють гальванічний елемент, при розрядці якого спостерігаються зворотні реакції. ЕРС цього гальванічного елемента направлена проти ЕРС, прикладеної від джерела струму. Унаслідок електролізу виникає деяка напруга між

електродами, направлена протилежно напрузі, прикладеній від джерела струму; це явище називають *поляризацією*. Розрізняють *хімічну і концентраційну поляризації*.

Хімічна поляризація. Даний вид поляризації, що виникає внаслідок того, що виділення продуктів електролізу приводить до виникнення гальванічного елемента, називають *хімічною або електрохімічною поляризацією*. Хімічна поляризація спостерігається при будь-якому випадку електролізу. Отже, *електричний струм проходить через розчин електроліту лише в тому випадку, якщо прикладена ззовні напруга перевищує зустрічну напругу виникаючого при електролізі гальванічного елемента; ця зустрічна напруга обумовлена утворенням продуктів розкладання, що виділяються, на електродах*.

Таким чином, електроліз даного електроліту починається при напрузі, яка перевищує електрорушійну силу виникаючого при електролізі гальванічного елемента.

Хімічну поляризацію ослабляють добавкою відповідних реагентів, що реагують з речовинами, які її викликають. Поляризацію, обумовлену виділенням на катоді водню, пригнічують за допомогою окислювачів. Для ослаблення поляризації, що викликається осіданням на аноді кисню, як депольаризатори [15]

Концентраційна поляризація

Вона виникає внаслідок зміни концентрації йонів в анодному і катодному просторах. Поблизу електродів застосовують відновники в порівнянні з їхньою концентрацією в основній масі розчину..

Таким чином, однакові індиферентні електроди, опущені спочатку в електроліт однакової концентрації, в результаті електролізу виявляються опущеними в розчини

різної концентрації. Внаслідок цього виникає концентраційний гальванічний елемент, електрорушійна сила якого направлена назустріч прикладеному ззовні постійному електричному струму. ЕРС виниклого концентраційного елемента називають ЕРС концентраційної поляризації. Це явище приводить до зменшення прикладеної ЕРС і сили струму. Концентраційна поляризація зростає в міру збільшення густини струму. Значення концентраційної поляризації залежить від розмірів електродів. При однаковій силі струму, що протікає через розчин, на малих електродах поляризація значно більша, ніж на великих, оскільки густина струму в цьому випадку більша.

Вплив середовища. Точні результати виходять при осадженні міді в сірчанокиислому середовищі у присутності вільної азотної кислоти, діючої як деполяризатор і перешкоджаючої виділенню на катоді газоподібного водню. Але якщо електроліз протікає тільки в азотнокиислому середовищі, то процес електроосадження проходить поволі і мідь виділяється неповністю.

Осадження міді з аміачних розчинів приводить до менш точних результатів, оскільки в процесі електролізу разом з металевою міддю осідають оксиди і гідроксиди міді і інших металів.

Як джерела струму застосовують акумулятори, батареї і генератори, при використанні змінного струму від живлячої мережі його заздалегідь пропускають через різні типи випрямлячів.

Для перемішування електроліту застосовують електромагнітні мішалки. Електромагнітна мішалка представляє собою електромотор, на валу якого закріплений потужний постійний магніт. Над магнітом мотора розташована мідна плітка, на якій встановлюють

капіляр з аналізованим розчином. Всередині стакана поміщають маленький постійний магніт, запаяний в скло, який при обертанні закріпленого на валу магніту також обертається і перемішує електроліт.

Мідна плітка забезпечена електронагрівальною спіраллю і змійовиком для охолодження, що, дозволяє в процесі електролізу підтримувати потрібну температуру електроліту.

Для кріплення електротримача мішалка забезпечена спеціальним штативом.

Підготовка установки для електролізу

Перш за все занурюють електроди на деякий час в гарячу розбавлену азотну кислоту. Ця операція необхідна для розчинення міді і інших відкладень, що залишилися на електродах від попереднього визначення. Потім електроди промивають водою, а під кінець споліскують дистильованою водою. Підготовка анода на цьому закінчується. Катод необхідно висушити і зважити.

Для прискорення висушування катод промивають спиртом і потім висушують в сушильній шафі при 80-90°C. Висушений катод беруть в ексикаторі. По охолодженні катод зважують і приступають до монтажу установки. Спочатку закріплюють анод, потім катод. При цьому електродотримач повинен бути встановлений так, щоб магнітна мішалка і капіляр, що стоїть, на плитці для електролізу не заважали прикріпленню електродів.

В процесі роботи не можна торкатися руками тих частин електродів, які занурюють в розчин електроліту, оскільки на забрудненій жиром поверхні електродів не осідають продукти електролізу. Тому електроди беруть руками за їхні верхні частини на відстані 1-2 см від кінця.

Кінці електродів закріплюють в затиску електродотримача анод – до позитивного полюса, позначеного знаком плюс (+), катод – до негативного полюса, позначеного знаком мінус (-).

При установці катода його підводять знизу і закріплюють в затиску утримувача так, щоб анод проходив точно через центр сітчатого циліндра і у жодному випадку не торкався його поверхні. Кінчик спіралі повинен трохи виступати з під сітчатого катода.

Методика визначення. Розбавте аналізований розчин до 175-200 мл. Додайте до нього 5 мл 2 н. розчину сірчаної кислоти і 3 мл 2 н. розчину азотної кислоти. Поставте стакан на плитку магнітної мішалки і занурте в нього магніт. Включіть струм. Встановіть на клеммах електродів напругу в межах 2-2,5 В. Плавню опустіть електроди в електроліт так, щоб вони не стикалися ні з дном, ні із стінками стакана. Рівень рідини в стакані повинен бути на 1-1,5 см нижче за верхній край катода. Встановивши електроди в електроліті, знов відрегулюйте напругу.

Бажано накрити стакан для електролізу двома половинками предметного скла з отворами, що вирізані, в них для електродів, щоб уникнути втрат, а також забруднення ззовні.

Найточніші результати виходять при повільному осадженні міді на холоді без перемішування розчину. Тому до нагрівання і перемішування аналізованого розчину вдаються після того, коли основна маса міді виділиться з електроліту.

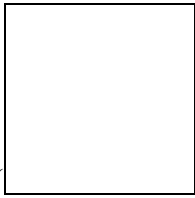
Температура нагрітого електроліту не повинна перевищувати 50-70°C. В процесі електролізу підтримують напругу 2 В і силу струму 0,5 А.

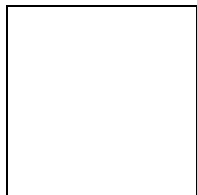
В міру осадження міді розчин обезбарвлюється, а катод забарвлюється в оранжево-червоне забарвлення.

Тьмяне забарвлення міді вказує на її окислення або присутність сторонніх домішок. Мідь, що виділилася, повинна щільно триматися на катоді.

Електроліз продовжується близько 1 год. (до повного обезбарвлення розчину). Для перевірки повноти осадження обмийте захисні скельця дистильованою водою, долийте в стакан 20—25 мл дистильованої води і продовжуйте електроліз ще 10 хв. Якщо на свіжо-зануреній частині катода не буде спостерігатися нового виділення міді, електроліз можна вважати закінченим.

Після закінчення електролізу вимкнете плитку. Не вимикаючи струм (для уникнення розчинення в кислоті виділеної міді), підніміть (за знеструмлену частину) електродотримач, промийте електроди зануренням кілька разів в дистильовану воду і лише після цього вимкніть струм. Візьміть катод за його верхню частину на відстані 1-2 см від краю, і відвернувши гвинт затиску, зніміть катод. Промийте катод спиртом, висушіть протягом нетривалого часу в сушильній шафі при 80 °С, охолодіть в ексікаторі і зважте на аналітичних терезах. [9]

Розрахунок. Вміст в розчині міді () в грамах обчислюють по наступній формулі:



(3)

де g_1 – маса катода до електролізу, г;
 g_2 – маса катода після електролізу, г.

Після закінчення визначення очистіть електроди, опустивши їх в гарячу азотну кислоту. Після цього промийте їх спочатку в водопровідній, а потім в дистильованій воді. [9]

1.1.7. Визначення міді і свинцю в латуні з застосуванням платинових сітчатих електродів

При визначенні міді і свинцю в латуні застосовують платинові сітчаті електроди. Іони міді виділяються у вигляді металу на катоді, а іони свинцю – у вигляді двоокису свинцю на аноді. Якщо розчин, що піддається електролізу, містить недостатню кількість азотної кислоти, то одночасно з виділенням на аноді двоокису свинцю можливе часткове осадження металевого свинцю на катоді (разом з міддю). Для запобігання цього явища до електроліту додають концентровану азотну кислоту (густ. $1,4 \text{ г/см}^3$) в кількості 10 мл на 100 мл електроліту.

В розчинах, що не містять домішку сірчаної кислоти, виділення міді в кінці електролізу дещо сповільнюється. Для повного виділення міді необхідно в кінці електролізу додавати до аналізованого розчину невелику кількість сірчаної кислоти.

Наважку латуні (у вигляді стружки або тирси) близько 1 г, зважену на аналітичних терезах, поміщають в стакан місткістю 150 мл і обережно обробляють 15 мл концентрованої азотної кислоти (густ. $1,4 \text{ г/см}^3$) і 10 мл дистильованої води. Щоб не було втрат унаслідок розбризкування розчину, стакан накривають покривним склом, а кислоту підливають піпеткою по стінці через носик стакана.

Після повного розчинення наважки покривне скло знімають і розчин обережно упарюють при 80-100 °С на пісочній або водяній бані до об'єму 5-10 мл.

Якщо при цьому на дні стакана з'являється осад метаоловної або кремневої кислоти, то розчин розводять водою, осад відділяють фільтруванням і промивають 8-10 раз розбавленою (1:20) гарячою азотною кислотою.

Фільтрат і промивні води збирають в стакан для електролізу і випарюють до об'єму 100мл. Якщо при цьому осад більше не утворюється, то розчин розводять дистильованою водою до 200 мл і нагрівають до 90 °С.

Висушені і зважені електроди закріплюють в спеціальних утримувачах. При цьому циліндровий сітчастий анод встановлюють всередині сітчастого катода.

Щоб уникнути короткого замикання між електродами до зовнішньої поверхні анода звичайно припаяні спеціальні скляні запобіжні палички.

Під час зважування, сушки і закріплення електродів в утримувачі електролізної установки прагнуть не торкатися до знежиреної поверхні електродів руками.

Закріплені в утримувачі електроди занурюють в підготовлений електроліт і включають струм. За допомогою реостата регулюють різницю потенціалів між анодом і катодом так, щоб вона складала 2,5-2,7 В при силі струму 2-3 А. При цих умовах виділення свинцю закінчується протягом 10-15 хв.

Через 20-25 хв. від початку електролізу по стінці стакана добавляють 1-4 мл розбавленої (1 : 1) сірчаної кислоти і продовжують процес осадження міді до повного її виділення. Для перевірки повноти виділення міді до розчину добавляють 20-25 мл дистильованої води і продовжують електроліз ще 10 хв. Якщо протягом цього часу на зануреній в рідину частині електроду не буде

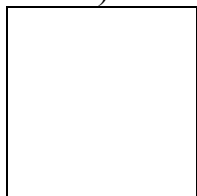
виділятися мідь (виділення міді виявляють по почервонінню поверхні катода), електроліз вважають закінченим. Процес електролізу ведуть при енергійному перемішуванні розчину за допомогою електромагнітної мішалки.

Після закінчення процесу електроосадження, не вимикаючи струм, утримувач з електродами виймають з розчину і електроди швидко споліскують, занурюючи їх кілька разів в дистильовану воду. Після цього вимикають струм, знімають електроди і промивають катод спиртом, а анод повторно промивають дистильованою водою.

Якщо струм буде вимкнений в той час, коли електроди ще знаходяться в розчині, мідь, що осіла на поверхні катода, почне розчинятися в кислому електроліті.

Промиті електроди сушать в сушильній шафі: катод – при 80°C , а анод – при 180°C . Висушені електроди зважують на аналітичних вагах і по збільшенню маси катода і анода розраховують процентний вміст міді

() і свинцю () в латуні по формулах:

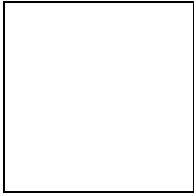


(4)

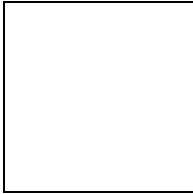
де g_1 – маса катода до електролізу, г;

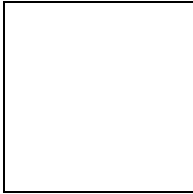
g_2 – маса катода після електролізу г;

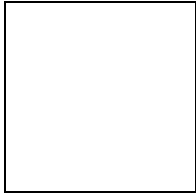
a – наважка латуні, г.

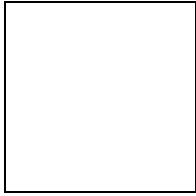


(5)



де  – маса анода до електролізу, г;



 – маса анода після електролізу, г;

a – наважка латуні, г;

0,86 – коефіцієнт перерахунку двоокису свинцю на металевий свинець (за умови висушування анодного осаду при 180 °С). [9]

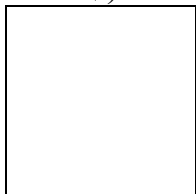
1.8. Визначення малих кількостей міді методом внутрішнього електролізу

Мідь виділяють з кислого розчину на платиновому катоді, вживаному в парі з алюмінієвим анодом, без накладення струму ззовні.

Відомо три варіанти внутрішнього електролізу. Перший з них заснований на відділенні катода з аналізованого розчину від анода, зануреного в розчин якої-небудь солі, що не містить визначуваній елемент. Відділення катода від

анода досягають за допомогою колодієвої діафрагми (перегородки) з метою запобігання розрядки частини

іонів визначуваного елемента безпосередньо на самій анодній пластинці (в нашому випадку на алюмінієвій пластинці):



Цей процес носить назву *цементації* на аноді. Для повного усунення процесу цементації в аналізований розчин занурюють тільки катод.

По іншому варіанту, розробленому радянським вченим Ю. Ю. Лурье, електроліз ведуть без діафрагми і без перемішування розчину електроліту. В цьому випадку електроди занурюють безпосередньо в аналізований розчин. Цим способом можна визначати малі кількості міді і інших металів (не більше 20 мг), оскільки при підвищеній концентрації осаджувачого елемента в початковому розчині виникають явища цементації на аноді.

Метод дуже простий і не вимагає складної апаратури.

Прилад для визначення міді складається з платинового сітчастого катода і ретельно очищеної наждачним папером алюмінієвої пластинки (довжина 130 мм, ширина 6-7 мм, товщина 1-2 мм). Електроди з'єднуються між собою металеву муфтою. В якості посуду для електролізу служить звичайний хімічний стакан місткістю 400 мл.

Третій варіант, розроблені радянським вченим Ю. А. Черниховим, заснований на безпосередньому покритті анода колодієвою плівкою, що дає можливість практично повністю виділяти метал при відносно високій концентрації його в початковому розчині.

Розраховану наважку (2 – 3г) початкового сплаву поміщають в хімічний стакан і розчиняють в сірчаній або азотній кислоті. Нагрівання сприяє розчиненню металу.

Отриманий розчин розводять до 200 мл і піддають внутрішньому електролізу. Якщо для аналізу даний нейтральний початковий розчин; то його спочатку підкисляють 4 мл розбавленої (1:1) сірчаної кислоти або 5-10 мл концентрованої оцтової кислоти, розводять до 200 мл, нагрівають до 85-90°C і потім піддають внутрішньому електролізу. Для цього в нагрітій розчин опускають сполучену пару електродів. Платиновий катод повинен бути заздалегідь очищений, висушений і зважений. Електроліз ведуть протягом 40 хв. при нагріванні. Після закінчення електролізу електроди виймають і обмивають водою. Катод промивають дистильованою водою, потім спиртом, висушують і зважують.

Потрібно мати на увазі, що спільно з міддю на катоді осідають срібло, ртуть, золото, платина, тому аналізу піддають сплави, що не містять вказані метали. У разі вмісту їх в початковому розчині виділені метали обробляють азотною кислотою і в отриманому розчині визначають мідь іншими методами.

Таким чином, осаджений на катоді методом внутрішнього електролізу метал визначають шляхом зважування катода з металом, що виділився, на ньому або шляхом розчинення металу в кислоті і подальшого визначення його в розчині фотоколориметричним або іншим фізико-хімічним методом. [1]

2. Титриметричні електрохімічні методи аналізу.

2.1. Особливості титриметричних електрохімічних методів аналізу.

Фізико-хімічні методи визначення точки еквівалентності.

Точки еквівалентності визначають не тільки індикаторними методами, існують і інші, так звані фізико-хімічні методи визначення. В багатьох випадках застосування індикаторів в процесі титриметричних визначень виявляється неможливим з різних причин. Важко або практично неможливо спостерігати зміну забарвлення індикатора в забарвлених або каламутних розчинах. В інших випадках, наприклад, при титруванні слабких і дуже слабких кислот і основ, індикатори виявляються даремними, оскільки з їхньою допомогою неможливо досягти необхідної точності визначення. Для багатьох титриметричних визначень ще не знайдені необхідні індикатори. Це особливо відноситься до випадків диференційованого (роздільного) титрування сумішей різноманітних кислот або основ.

Крім методів титрування у присутності індикаторів, застосовуються і електрохімічні методи визначення точки еквівалентності. В процесі титрування електрохімії спостереження ведуть не за зміною забарвлення розчину (оскільки в цьому випадку індикатори не застосовують), а за зміною показників електрохімії титруючого розчину: електропровідності (кондуктометричне титрування), потенціалу електрода, зануреного в аналізований розчин (титрування потенціометра), дифузійного струму

(амперометричне титрування) і т. п. При цьому титрування виконують звичайним способом, але замість візуального спостереження за зміною забарвлення індикаторів користуються приладами, свідчення яких не залежать від суб'єктивних спостережень експериментатора.

Електрохімічні методи визначення точок еквівалентності мають ряд переваг перед індикаторними методами титрування. Вони відрізняються високою чутливістю, швидкістю виконання і об'єктивністю одержуваних результатів аналізу. Електрохімічні методи дають можливість організувати, безперервний контроль виробництва.

Нижче приводиться короткий опис деяких електрохімічних методів титрування.

2.2 Кондуктометричне титрування

Електропровідність розчину залежить від характеру електроліту, його температури і концентрації розчиненої речовини. З підвищенням температури електропровідність збільшується. При даній температурі питома електропровідність розведених розчинів приблизно пропорційна концентрації електроліту. Це дозволяє користуватися кондуктометричним вимірюванням для аналітичних визначень. Практичне застосування цього методу обмежено тим, що електропровідність залежить не тільки від концентрації визначуваної речовини, але і від концентрації йонів всіх речовин, присутніх в досліджуваному розчині.

Визначення точки еквівалентності по електропровідності: Щонайбільший інтерес представляє вимірювання електропровідності для визначення точки еквівалентності при титруванні.

При титруванні визначуваної речовини А стандартним розчином реактиву В у разі отримання нерозчинного або слабодисоційованого комплексу сполук (без врахування розведення) електропровідність розчину титрованого електроліту зменшується. Мінімум на кривій титрування спостерігається до кінця титрування (в точці еквівалентності). При надлишку реактиву електропровідність зростає. Це служить ознакою кінця титрування. Метод титрування, при якому точку еквівалентності фіксують по різкій зміні електропровідності досліджуваного розчину, носить назву кондуктометричного титрування. Кондуктометричне титрування має велике значення при аналізі забарвлених і каламутних розчинів, коли визначення точки еквівалентності за допомогою індикаторів утруднене. Обов'язковою умовою застосовності методу кондуктометричного титрування є помітна зміна електропровідності розчину у момент досягнення точки еквівалентності.

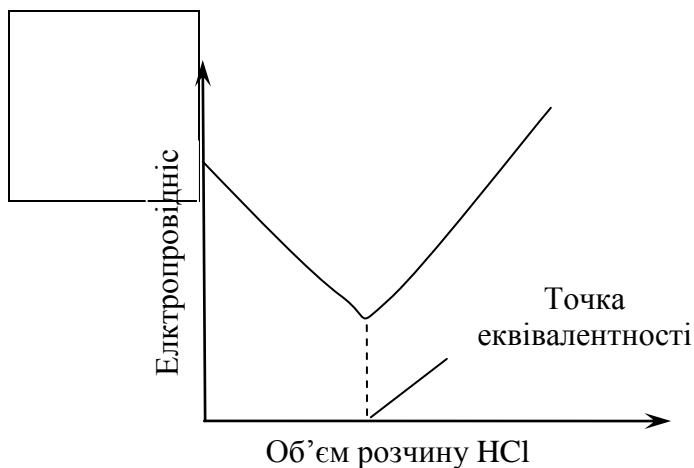


Рис.1. Крива кондуктометричного титрування NaOH розчином HCl

Так, в процесі титрування їдкого натрію хлористоводневою кислотою



концентрація лугу зменшується. Оскільки електропровідність розчину *NaCl* значно нижча за електропровідність розчину *NaOH* і хлоридної кислоти, то в міру додавання кислоти електропровідність розчину зменшується і в точці еквівалентності буде якнайменшою. При подальшій добавці кислоти, електропровідність знову зростає.

Криві кондуктометричного титрування. Якщо відкласти по осі абсцис значення об'ємів титруючого розчину кислоти (в міліметрах), що додається, а по осі ординат – значення електропровідності, то вийде характерна крива кондуктометричного титрування (мал. 1). Точка еквівалентності при цьому титруванні співпадає з точкою мінімуму електропровідності.

Інший вигляд має крива кондуктометричного титрування нітрату срібла хлоридом барію (мал. 2). В цьому випадку в процесі титрування не спостерігається помітної зміни електропровідності, але після досягнення точки еквівалентності додавання навіть незначного надлишку хлориду барію викликає підвищення електропровідності. Криві третього типу виходять при титруванні слабких кислот сильними основами або слабких основ сильними кислотами (мал. 3).

Тут електропровідність до точки еквівалентності зростає менш різко, ніж після її досягнення.

Ошибка!

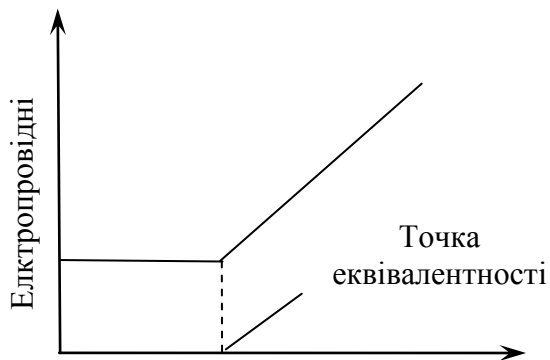


Рис. 2. Крива кондуктометричного титрування AgNO_3 розчином BaCl_2

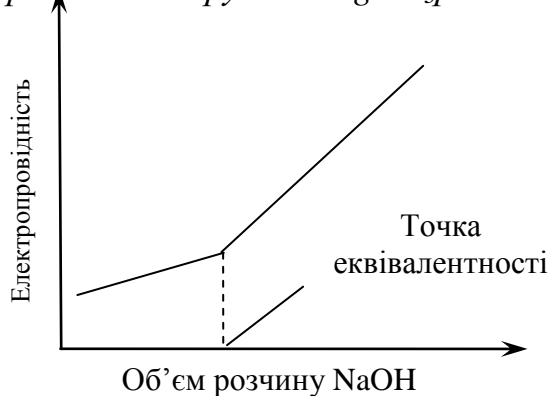
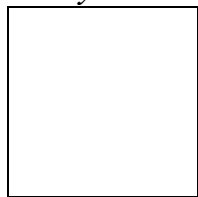


Рис. 3. Крива кондуктометричного титрування слабкої кислоти сильним лугом.

Таким чином, форма одержуваної кривої кондуктометричного титрування залежить від типу титрування, а зміна електропровідності обумовлена різною рухливістю іонів (в см/с) в однакових умовах досліду.

2.3 Високочастотне титрування

Недоліки, властиві звичайним кондуктометричним методам титрування, які викликаються поляризацією, електродів або, зміною їхньої електропровідності унаслідок осадження твердих частинок при титруванні по методу осадження, значною мірою усуваються при так званому методі *високочастотного титрування*.

При звичайних вимірюваннях електропровідності електроди занурюють в аналізований розчин. У разі високочастотного титрування електроди поміщають зовні аналізованого розчину безпосередньо у стінку комірки і підвищують частоту змінного струму до декількох мегагерц (1 Мегагерц рівний 10^6 Герц).

Форма кривих високочастотного кондуктометричного титрування визначається сукупністю всіх чинників, що впливають на електропровідність: температури, концентрації електроліту, рухливості іонів і т. п.

Робота з металевими електродами, що знаходяться зовні комірки, не вимагає дорогих платинових електродів. Метод виявляється також корисним в тих випадках, коли небажане по тих або інших причинах розміщення електроду в досліджуваній розчин.

Високочастотний метод титрування широко застосовується для визначення кислот, основ, сумішей кислот і сумішей основ в неводному середовищі.

На практиці при високочастотному титруванні користуються різними конструкціями комірок.

Найпростішим видом комірок конденсаторного типу є скляна посудина з притиснутими впритул до зовнішніх стін металевими пластинками (електродами). В комірках індукційного типу скляна посудина щільно вставляється в середину індукційної котушки. [14]

2.4.Полярографічний метод аналізу

Полярографічний метод аналізу заснований на використанні концентраційної поляризації, що виникає в процесі електролізу, на електроді з малою поверхнею. По характерній кривій, що показує зміну сили струму в процесі електролізу залежно від прикладеної напруги, можна, з достатньою точністю визначити якісний і кількісний склад аналізованої речовини. Крива сили струму у момент відновлення аналізованого іона підіймається різко вгору, утворюючи так звану полярографічну хвилю. *По розташуванню цієї хвилі можна судити про якісний склад електроліту; по висоті хвилі – про концентрацію іона, що відновлюється.*

Полярографічний метод аналізу вперше був запропонований в 1922 г, чеським вченим Я. Гейровським.

Полярографічний метод дає можливість визначити домішки металів, що містяться в технічних зразках в кількості близько 0,001 %, з точністю в середньому до 1 %.

Особливостями полярографічного методу аналізу є:

1) швидкість аналітичного визначення, що не перевищує декілька хвилин;

2) велика чутливість, що дозволяє вести аналітичні визначення дуже малих кількостей досліджуваної речовини (до 10⁻⁵ моль/л);

3) незалежність результатів визначень від індивідуальних особливостей експериментатора, оскільки про результати судять по об'єктивним свідченням чутливого гальванометра;

4) можливість одночасно вести визначення декількох елементів, не вдаючись до попереднього їхнього розділення.

Основи методу. Якщо прикласти різницю потенціалів до електродів, опущених в розчин електроліту, і поступово збільшувати цю різницю потенціалів, то спочатку струм через розчин протікати майже не буде. При збільшенні різниці потенціалів до величини, достатньої для розкладання електроліту, сила струму різко зростає. Цю величину різниці потенціалів називають *потенціалом розкладання*.

Якщо узяти один з електродів з малою поверхнею (звичайно застосовують краплинний ртутний катод), інший – з великою поверхнею, то при пропусканні через розчин постійного електричного струму основна зміна концентрації буде спостерігатися в електрода з малою поверхнею. Таке явище обумовлено великою силою струму, що проходить в процесі електролізу на одиницю поверхні малого електрода, тобто високою густиною струму на електроді.

У міру підвищення різниці потенціалів між електродами збільшується сила струму, що протікає через розчин, і густина струму на малому електроді. При цьому швидкість збіднення розчину іонами, що відновлюються, в безпосередній близькості до поверхні малого електрода також зростає. Поступове підвищення напруги і пов'язане з цим. Зростання густини струму на малому електроді приводить зрештою до такого моменту, коли всі іони, що рухаються до катода встигають розрядитися. Приелектродний шар поповнюється йонами з розчину

повільніше, ніж протікає процес розрядки на поверхні електрода. В цьому випадку подальше підвищення різниці потенціалів не викликає помітного зростання сили струму, що протікає через розчин.

Дифузійний струм. При сталій рухомій рівновазі, коли кількість відновлених йонів стає рівною кількості йонів, продифундованих до ртутного катода, сила струму стає постійною. Таку силу струму, при якій досягається повний розряд всіх йонів аналізованої речовини, що поступають в приелектродний простір за рахунок дифузії, називають *граничним або дифузійним струмом*.

Швидкість дифузії речовини з розчину більш високої концентрації в розчин більш низької концентрації пропорційна різниці концентрацій обох розчинів. Тому дифузійний струм пропорційний концентрації визначуваного йона в розчині (концентрація йонів біля поверхні катода наближається до нуля, коли струм досягає граничного значення).

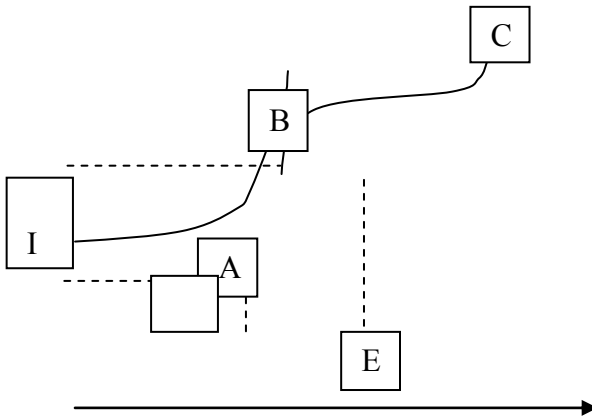


Рис.4. Вольт-амперна крива.

Рівняння Ільковіча. Залежність сили дифузійного струму від концентрації виражається рівнянням, виведеним Ільковічем:

$$\square \quad (6)$$

де I — сила струму, мкА ($1 \text{ мкА} = 10^{-6} \text{ А}$);

n — число електронів, що приймаються іоном при відновленні;

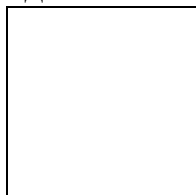
D — коефіцієнт дифузії іона, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$;

m — маса ртуті, витікаючої з капіляра в 1 с, мг;

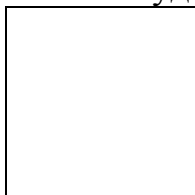
τ — період капання, з (час “життя” однієї краплі);

C — концентрація визначуваного іона, ммоль/л.

Якщо полярографування проводять з яким-небудь одним типом іонів, то для них n і D є величинами постійними; у випадку, якщо працюють з одним і тим же капіляром і з однією і тією ж швидкістю витікання ртуті, то і величина



буде величиною постійній і тоді



(7)

Полярографічна крива. Крива залежності сили струму від напруги показана на мал. 4. По осі абсцис відкладена різниця потенціалів між електродами, по осі ординат — значення сили струму, що протікає через розчин. На ділянці кривої від нуля до A електроліз не протікає. Відповідно у міру зростання напруги не відбувається практично зміни сили струму в ланцюгу. Сила протікаючого струму вельми невелика. Струм в цьому місці викликається заряджанням ртутної краплі і відновленням домішок. На цій ділянці кривої потенціал розкладання аналізованої речовини не досягається.

На ділянці від A до B незначне підвищення різниці потенціалів викликає різке зростання сили протікаючого через розчин струму. Ця ділянка характеризує нормальне

проходження процесу електролізу, що супроводиться все більш інтенсивним зменшенням приелектродного шару.

Ділянка від B до C характеризує процес, коли йони аналізованої речовини, що знаходяться, в приелектродному шарі встигають розрядитися. Швидкість дифузії менша швидкості виділення йонів. Ця ділянка характеризується незмінністю струму в ланцюгу при поступовому підвищенні різниці потенціалів між електродами.

Зображену на мал. 4 криву залежності сили струму, що протікає через розчин, від напруги між електродами називають *вольтамперною або полярографічною кривою, або полярографічною хвилею*.

Полярографічна хвиля характеризує як кількість аналізованої речовини, так і її характер. Висота хвилі H (мал. 5) характеризує граничний струм і дає, таким чином, можливість визначити концентрацію аналізованої речовини.

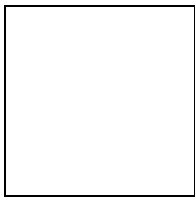


Рис.5. Визначення потенціалу півхвилі і висоти полярографічної хвилі: $E_{1/2}$ – потенціал півхвилі; H – висота полярографічної хвилі.

Якщо відстань від A до B розділити на 0.5 і з отриманої крапки опустити перпендикуляр на вісь абсцис, то він відсіче на ній певний відрізок, що характеризує потенціал, необхідний для досягнення половини граничного струму. Потенціал середини полярографічної хвилі називають *потенціалом півхвилі $E_{1/2}$* .

Потенціал півхвилі залежить не від концентрації розчиненої речовини, а тільки від природи відновлюваного

йону. Тому *потенціал півхвилі служить якісною характеристикою присутнього в розчині йона.* [7]

Краплинний ртутний катод. Розглянутий вище процес є ідеальним процесом. Практично, коли поверхня мікроелектрода, який служить катодом, покривається продуктами відновлення, його хімічний склад змінюється і отримати повторні результати неможливо. Тому вказаний вище випадок може бути здійснений тільки за умови постійності розмірів і хімічної природи катоду.

Найближче відповідає вимогам, що пред'являються до мікроелектрода для полярографії, краплинний (безперервно обновляється) ртутний катод. Такий електрод представляє собою ртуть, витікаючу по краплях з капіляру з певною швидкістю.

Поверхня краплинного ртутного катода по складу і розмірах залишається постійною. Ртуть безперервно обновлюється. Внаслідок цього потенціал відновлення кожного йону зберігається на певному рівні. Утворення амальгам при виділенні катіоном металу на поверхні ртутного краплинного катода і стікання її на дно електролізера, а також постійне оновлення поверхні його за рахунок витікання ртуті і заміни однієї краплі іншою сприяє наближенню умов проведення аналізу на краплинному електроді до ідеальних.

Полярографічний фон. При розгляді процесу нами було встановлено, що число йонів металу в приелектродному шарі поповнюється в результаті дифузії. Насправді, якщо в розчині присутні тільки йони аналізованої солі, то перенесення струму від одного електрода до іншого здійснюється йонами розчиненої солі. Ці йони під дією електричного струму пересуваються: до катода – катіони і до анода – аніони. Швидкість руху йонів під дією електричного струму залежить від багатьох

чинників: різниці потенціалів між електродами, діаметра і заряду аналізованого йона, його концентрації в розчині і ряду інших причин. Тому перенесення йонів під дією електричного струму спотворює процес полярографічного визначення і сильно утрудняє проведення аналізу.

Проте якщо в аналізований розчин добавлена інша сіль, розкладання якої наступає при більшій різниці потенціалів, ніж це потрібне для визначуваної речовини, то катіони фону також рухаються до катода, але вони не розряджаються при заданому потенціалі. Таким чином, частка участі йонів визначуваної речовини в перенесенні струму зменшується.

Якщо концентрація добавленої солі велика в порівнянні з концентрацією аналізованої речовини, то практично весь струм переноситься йонами добавленої солі. В цьому випадку швидкість руху йонів аналізованої речовини під дією електричного струму наближається до нуля і ними можна нехтувати.

Індиферентну сіль, що добавляється для усунення руху йонів аналізованої речовини під дією електричного струму, називають *полярографічним фоном* або просто *фоном*.

Для того щоб постійний електричний струм, що протікає через розчин, не викликав помітного руху йонів аналізованої речовини, концентрація фону повинна в 100 – 1000 раз перевищувати концентрацію визначуваної солі. Тому полярографічні визначення застосовують для аналізу незначних домішок речовини в розчині.

Область застосування полярографічного методу аналізу. Полярографічним методом можна визначати як неорганічні, так і органічні речовини, здатні відновлюватися або окислюватися на поверхні електродів при проходженні постійного електричного струму. Тому полярографічне визначення широко застосовуються в роботі заводських і науково-дослідних хіміко-аналітичних лабораторіях.

За останній час все більш широке розповсюдження має метод полярографічного аналізу з твердим мікроелектродом, що обертається. Використання твердого мікроелектрода, що обертається, дає можливість застосовувати методи полярографічного аналізу при визначеннях в розплавлених середовищах.

Методика полярографічного аналізу. Для аналізу якої-небудь речовини полярографічним методом його перш за все переводять в розчин. Потім створюють необхідне середовище і видаляють домішки, які заважають полярографічному визначенню. Великі незручності для полярографії створюють речовини з потенціалами, близькими до потенціалу відновлення визначуваного елемента або більш низькими. Помітно заважає визначенню і розчинений кисень (кисень). Для видалення речовин, що заважають, широко застосовують осадження, комплексоутворення, окислення – відновлення і т. п.. Для видалення розчиненого кисню, що відновлюється на катоді, через розчин пропускають водень(водень). В лужні розчини додають Na_2SO_3 .

Велике значення має правильний вибір і створення фону для полярографії. Звичайно це розв'язується дослідним шляхом.

Підготовлений до аналізу розчин, вільний від сторонніх домішок, поміщають в електролізер. Включають постійний електричний струм і поступово підвищують напругу. У міру безперервного збільшення напруги реєструють те, що відбувається, при цьому зміна сили струму залежить від напруги. На основі отриманих даних будують полярографічну криву.

Для кількісних визначень в полярографії застосовують метод каліброваних кривих, метод стандарту або метод добавок.

При використанні методу калібруючих кривих знімають декілька полярограм стандартних зразків. По висоті h і концентрації C будують калібруючу криву. По висоті хвилі невідомого зразка визначають його концентрацію по калібруючій кривій.

В методі стандарту знімають полярограму тільки одного стандартного розчину і розраховують концентрацію невідомого розчину по формулі;

$$C_x/C_{ст} = h_x/h_{ст} \quad (8)$$

Для аналізу методом добавок в електролізер наливають певний об'єм аналізованої речовини і одержують хвилю визначуваної речовини h_A . Потім добавляють до розчину 1 – 3 мл стандартного розчину визначуваної речовини і знов знімають полярограму. Одержують сумарну хвилю $h_{заг}$. Невідому концентрацію (мг/мл) обчислюють по формулі:

$$C_A/C_{ст} = h_A/h_{ст} (h_{ст} = h_{заг} - h_A) \quad (9)$$

де $C_{ст}$ — концентрація іона, що добавляється, в електролізер

$h_{заг}$ — висота хвилі випробовуваної речовини після добавки стандартного розчину.

$$C_{ст} = C_{ст}^1 V_{ст} / (V_{ст} + V_A) \quad (10)$$

$C_{ст}^1$ — первинна концентрація стандартного розчину;

$V_{ст}$ — кількість стандартного розчину, добавлена в електролізер, мл;

V_A — об'єм випробовуваного розчину в електролізері, мл.

Полярографи. Для полярографічного аналізу застосовують прилади, звані *полярографами*. Вони бувають візуальні і автоматичні. Останні дозволяють відлічувати силу струму і напругу не тільки візуально, але і по кривій

залежності сили струму від напруги, автоматично записуваної спеціальним приладом.

Визначення цинку в розчині методом стандарту. В колбу місткістю 50 мл поміщають точно 10 мл розчину $ZnSO_4$ ($[Zn^{2+}] = C_1 = 0,5$ мг/мл), 20 крапель розчину желатину і доводять до мітки 1 н. розчином KCl . Отриманий розчин ретельно перемішують. Біля 20—25 мл цього розчину поміщають в сухий (або сполоснувши цим же розчином) електролізер і пропускають через розчин водень протягом 20 хв. Потім знімають полярограму (при відповідному положенні шунта), будують графік і визначають висоту хвилі h_1 . До розчину $ZnSO_4$ невідомої концентрації, поміщену в колбу місткістю 50 мл, додають 20 крапель розчину желатину і доводять об'єм до мітки 1 н. розчином KCl . Потім розчин перемішують. Підготовлений розчин наливають в електролізер, пропускають через нього водень на протязі 20 хв, знімають полярограму, будують графік і визначають висоту хвилі (h_x). Знаходять концентрацію Zn^{2+} йонів (C_x) по формулі (в мг/мл):

$$C_1/h_1 = C_x/h_x \quad (14)$$

де $C_1 = 0,5(10/50) = 0,1$ мг/мл.

Вміст цинку в міліграмах в даному розчині обчислюють, перемножуючи C_x на місткість мірної колби (50 мл).

2.5. Амперометричне титрування

Полярографією користуються не тільки для безпосереднього визначення концентрації аналізованої речовини, але і для визначення точки еквівалентності в процесі титрування. Суть методу амперометричного титрування полягає в наступному. Аліквотну частину досліджуваного розчину поміщають в електролізер,

забезпечений краплинним ртутним катодом і великим ртутним анодом. Між електродами встановлюють задану напругу, необхідну для виділення на катоді того або іншого металу, і приступають до титрування. В процесі титрування відзначають показники гальванометра. На основі результатів титрування будують криву амперометричного титрування, відкладаючи на осі ординат показники гальванометра, а на осі абсцис, - об'єм стандартного розчину (в мл). По цій кривій знаходять точку еквівалентності. Для амперометричного титрування застосовують полярографічну установку.

Кількість визначуваної речовини обчислюють за об'ємом стандартного розчину реактиву, витраченого до досягнення точки еквівалентності.

Методом амперометричного титрування можна визначати багато катіонів і аніонів, а також органічних речовин. Метод амперометричного титрування відрізняється рядом переваг перед методом полярографії. Однією з таких переваг є та, що за допомогою методу амперометричного титрування можна визначати речовини, які не відновлюються і не окислюються на індикаторному електроді. При цьому застосовують титрант, який відновлюється або окислюється.

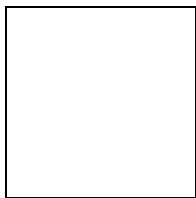


Рис.6 Форма кривих, одержаних при амперометричному титруванні: I — крива титрування по спадаючій хвилі; II—крива титрування по спадаючо-

зростаючій хвилі; III — крива титрування по зростаючій хвилі.

Метод амперометричного титрування широко застосовують в аналітичній практиці. Хоча він відрізняється відносно невеликою точністю (до 2%), але відноситься до групи дуже чутливих методів в порівнянні із звичайними методами титрування. Цей метод застосовують для визначення речовин при концентрації 10^{-3} — 10^{-4} моль/л і титруванні забарвлених і каламутних розчинів.

Криві амперометричного титрування. При амперометричному титруванні спостерігаються криві різної форми.

1. У міру додавання реактиву дифузійний струм зменшується, поки не досягне мінімального значення (рис.6, I)- такого роду крива спостерігається при титруванні речовин, що відновлюється, за допомогою реагенту, що не відновлюється, наприклад при титруванні іонів свинцю розчином сульфату. В цьому випадку спочатку сила дифузійного струму порівняно висока; потім вона зменшується у міру того, як Pb^{2+} -йони реагують з SO_4^{2-} - йонами з утворенням $PbSO_4$. Після досягнення точки еквівалентності подальша придача стандартного розчину сульфату не викликає зміни сили струму.

2. У міру добавки в аналізований розчин реактиву дифузійний струм зменшується, а потім, досягнувши мінімального значення в точці еквівалентності, знову збільшується (рис. 6, II) Такого роду крива спостерігається при титруванні речовини, що відновлюється реагентом, що відновлюється, наприклад при титруванні іонів свинцю біхроматом.

3. У міру придачі реактиву дифузійний струм залишається постійним і мінімальним до тих пір, поки не

буде добавлений надлишок реактиву. При надлишку реактиву дифузійний струм зростає (рис.6, III) такого роду крива спостерігається при титруванні речовини, що не відновлюється, реагентом, що відновлюється, наприклад при титруванні сульфат-іонів нітратом свинцю.

Точка перегину відповідає точці еквівалентності. [13, 14]

РОЗДІЛ ІV

1. Об'ємний аналіз

1.1. Характеристика титриметричного аналізу

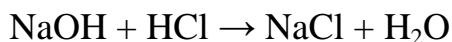
Титриметричним методом аналізу називають метод кількісного аналізу, оснований на визначенні кількості реагенту, необхідного для закінчення реакції з даною кількістю визначуваної речовини.

Метод заключається в тому, що до розчину визначуваної речовини А поступово додають розчин реактиву В відомої концентрації. Додавання реактиву В продовжують до тих пір, доки його кількість не стане еквівалентною кількості реагуючої з ним визначуваної речовини А.

Кількісне визначення за допомогою об'ємного аналізу виконується дуже швидко (хвилинами). Це дозволяє без великих забруднень проводити декілька послідовних та паралельних визначень.

Основоположником титриметричного аналізу являється французький вчений Ж.Л.Гей-Люссак.

Наприклад, щоб визначити вміст NaOH (визначувана речовина А) в розчині їдкого натру невідомої концентрації титриметричним методом аналізу, необхідно до визначуваного реактиву поступово, по каплях додавати HCl точної концентрації (реактив В). При цьому проходить реакція нейтралізації:



По мірі додавання HCl поступово нейтралізується NaOH; його кількість неперервно зменшується, і основність

знижується. Нарешті, введена кількість HCl стає рівноцінним (еквівалентним) кількості NaOH , що міститься в розчині невідомої концентрації. Знаючи концентрацію і об'єм розчину реагента (HCl), вихідного на реакцію з визначаючою речовиною (NaOH), можна визначити вміст визначаючої речовини в титрованому розчині.

Хімічний елемент, проста чи складна речовина, вміст якої визначають в даному зразку аналізованого продукту, називають *визначаючою речовиною* і позначають буквою *A*.

А тверду, рідку або газоподібну речовину, що вступає в реакцію з визначуваною речовиною *A*, називають *реагентом* і позначають буквою *B*.

Слід розрізнити поняття реактив і реагент. *Реагент* – речовина, що вступає в реакцію, а *реактив* – хімічний препарат, який представляє собою складну суміш різних речовин, що містять з реагентом допоміжні речовини і розчинник.

Розчин реагента *B* точно відомої концентрації, що використовується для титрування в методах титраметричного аналізу, називають *стандартним*, або *титрованим розчином*, чи *титрантом*.

Нормальність розчину виражають числом грам – еквівалента речовини, який міститься в 1л розчину :

$$C_H = N = n / V = a / EV$$

Точну концентрацію стандартного розчину реагента *B* (титранта), називають *титром* і виражають в грамах розчиненої речовини, що міститься в 1см^3 (мл) розчину.

Закон еквівалентності. Хімічні елементи, а також їх сполуки вступають в хімічні взаємодії один з одним в строго визначених вагових співвідношеннях, що відповідають їх хімічним еквівалентам (грам –

еквівалентам). Іншими словами, грам – еквівалент однієї речовини реагує з одним грамом – еквівалентом другої речовини.

1.2. Точка еквівалентності і кінцева точка титрування

Згідно закону еквівалентності, титрування необхідно проводити до тих пір, поки кількість прибавленого реагента В не стане еквівалентним вмісту визначаючої речовини А. Момент при титруванні, коли кількість стандартного розчину реагента В (титр анта) стає теоретично еквівалентним кількості визначаючої речовини А, реагуючої з прибавленим реагентом В, згідно хімічної реакції, називають *точкою еквівалентності*. Точку еквівалентності можна визначити такими методами:

1. Візуально – по зміні кольору розчину, якщо визначаюча речовина А, чи реагент В зафарбовані, оскільки в точці еквівалентності концентрація визначаючої речовини зменшується до мінімуму, а концентрація реагента В починає зростати. Момент, коли спостерігається зміна кольору індикатора, називають кінцевою точкою титрування;

2. Візуально – помутніння, чи зміна кольору розчину, що викликані утвореними продуктами реакції, чи індикатором, якщо А і В безколірні;

3. Фізико – хімічними (інструментальними) методами з послідовним аналізом кривих титрування, що відображають в процесі титрування зміни фізико – хімічних параметрів титруючих розчинів (наприклад рН) незалежно від кольору А і В. Точку еквівалентності встановлюють по пересіканню кривих, чи по стрибку кривої титрування.

Дуже часто кінцева точка титрування не співпадає з точкою еквівалентності. Реакції, які використовують в титриметричному аналізі, оборотні і в точці еквівалентності не доходять до кінця. Це одна з причин того, що точка еквівалентності не співпадає з кінцевою точкою титрування.

В тих випадках, коли точка еквівалентності повністю співпадає з кінцевою точкою титрування, по кількості реагенту, що витрачена на реакцію з визначаючою речовиною ($T_B V_B$), згідно закону еквівалентності можна розрахувати кількість визначаючої речовини в грамах (g_A) або її вміст в процентах (x_A). Коли ці точки не співпадають, то вводять поправочний коефіцієнт, який знаходять на основі даних, одержаних при титруванні в аналогічних умовах розчинів з відомим (еталонним) вмістом визначаючої речовини, чи проводять розрахунки по методу румунського вченого Літеану.

Невелика кількість середньої проби речовини, яка береться для аналізу, називають *наважкою*. Для отримання найбільш точних результатів необхідно брати розраховану наважку аналізованої речовини на аналітичних терезах. Від точності зважування наважки залежить точність результатів аналізу. Наважку вибирають в залежності від вмісту аналізованих компонентів в аналізованому продукті і від обраного методу аналізу. Знаючи приблизний вміст в аналізованому зразку того чи іншого компонента, можна розрахувати оптимальний розмір наважки.

Розрізняють дві групи індикаторів: зовнішні та внутрішні. Частіше користуються внутрішніми індикаторами, бо їх поступово вводять у досліджуваний розчин. Якщо це не можливо, то в процесі титрування беруть час від часу каплю досліджуваного розчину і виконують (в посуді, якому титрують) крапельну реакцію на визначувану речовину або реактив (робочий розчин).

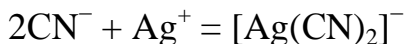
Наприклад, для об'ємного визначення нікелю у ваннах для гальванічних покриттів розчин аміаку нікелю титрують розчином диметилгліоксиму відомої концентрації. Застосовувати такий індикатор досить важко, адже продукт реакції (диметилгліоксимат нікелю) інтенсивно зафарбований. Тому, час від часу беруть каплю аналізованого розчину і переносять її на стрічку фільтрувального паперу, яка лежить на іншій стрічці, що попередньо просочена спиртовим розчином диметилгліоксиму та висušена. Осад диметилгліоксиму нікелю, який утворений під час титрування, затримується на верхній частині першої стрічки, а досліджуваний розчин просочує її та потрапляє на іншу, тобто, індикаторну смужку. Можливо, поки нікель не відтитрований, капля розчину на індикаторній смужці викликає появу червоної плями. Після досягнення точки еквівалентності крапельна проба не дає забарвлення на індикаторній смужці.

Титрування з зовнішнім індикатором менш зручніше та менш точніше, проте, в деяких випадках цим способом можна виконувати визначення значно швидше, ніж іншими методами. Так, описаний вище метод значно швидший, ніж ваговий метод.

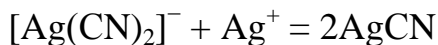
Розрізняють наступні групи індикаторів в залежності від характеру:

1. *Звичайні кольорові індикатори.* Часто це розчинні у воді речовини, які змінюють своє забарвлення поблизу точки еквівалентності.

2. *Забарвлені або не забарвлені осад.* Точку еквівалентності визначають по утворенню або зникненню осаду. Наприклад, іони ціанату можна титрувати іонами срібла. При цьому, спочатку в розчині утворюється комплексний іон



Невеликий надлишок іонів срібла приводить до утворення білого осаду ціанистого срібла



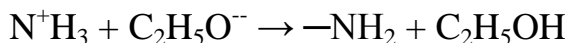
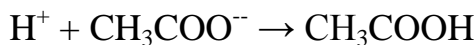
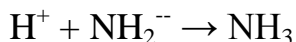
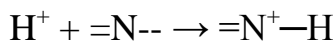
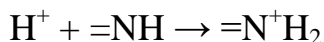
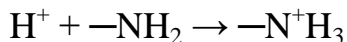
Таким чином, поява білого осаду ціанистого срібла являється досягненням точки еквівалентності. При титруванні зручніше використовувати в якості індикатора осад йодистого срібла, який зафарбований в жовтий колір. Спочатку, при надлишку іонів ціану, йодисте срібло розчиняється внаслідок утворення ціанідного комплексу. При досягненні точки еквівалентності йодисте срібло знову випадає в осад і розчин зафарбовується в жовтий колір.

3. *Флуоресцентні індикатори.* Для титрування мутних або забарвлених розчинів інколи використовують речовини, які при освітленні ультрафіолетовим промінням змінюють характер своєї освітленості (в залежності від середовища).
4. *Індикатори, що екстрагуються органічними розчинниками.* Такі індикатори використовуються при титруванні забарвлених або мутних водних розчинів; зміна забарвлення спостерігається в прошарку органічної розчинника.
5. *Фізико – хімічні індикатори.* Для визначення точки еквівалентності можна виміряти деякі фізико – хімічні показники властивостей розчинів, наприклад, електропровідності. Такі індикатори використовують при різних електрохімічних методах аналізу.
6. *Хемілюмінесцентні індикатори.* В багатьох хімічних реакціях виділяється вільна енергія у вигляді тепла. Це явище називається хемілюмінесценцією.

Наприклад, світло білого фосфору, що зв'язане з його повільним окисненням. Хемілюмінесценція речовин, що використовуються як індикатори, спостерігалася вперше в 1928 році. Часто використовують люмінол. Хемілюмінесцентні індикатори представлені для титрування деяких металів за допомогою етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА).

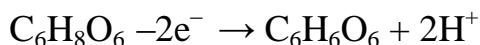
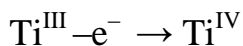
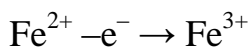
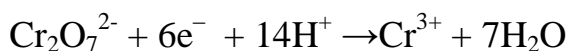
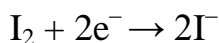
1.3. Реакції, що використовуються в титриметричному аналізі

Реакції нейтралізації використовуються при титруванні неорганічних і карбонових кислот, фенолів, гетероциклічних сполук, основ, солей, гідрогалогенів, слабких органічних основ, амінів, алкалоїдів, основ Шиффа, амінокислот, фармацевтичних і медичних препаратів. Наприклад,



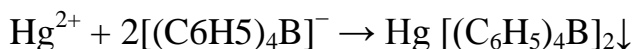
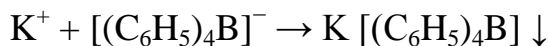
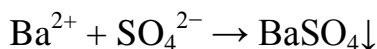
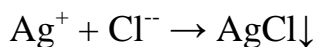
Основи титрують стандартними розчинами кислот, а кислоти – розчинами основ, точку еквівалентності фіксують за допомогою кислотно – основних індикаторів, чи фізико – хімічними методами. Так, вміст хлористоводневої кислоти, чи оцтової, визначають титруванням стандартним розчином їдкою натру в присутності метилового червоного (при титруванні HCl), чи фенолфталеїну (при титруванні CH₃COOH). Вміст основ визначають титруванням стандартним розчином сірчаної кислоти.

Реакції окислення – відновлення використовують при титруванні неорганічних відновників, гідрохінону, амінофенолів, шавлевої, малеїнової, аскорбінової, лимонної та інших окисиклот, а також при титруванні неорганічних окисників, ненасичених органічних сполук, нітрито-, нітро- і азосполук, хінонів, органічних барвників, фармацевтичних препаратів. Наприклад,

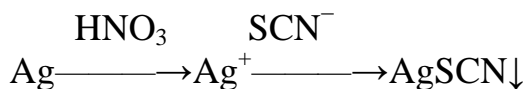


Відновники титрують стандартними розчинами окисників, а окисники – розчинами відновників. Точку еквівалентності фіксують за допомогою окисно – відновних (ред – окс) індикаторами, чи іншими способами.

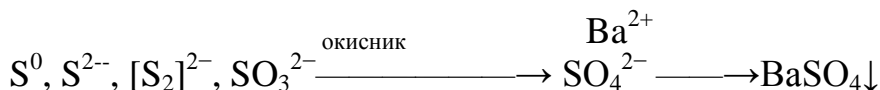
Реакції осадження використовують при титруванні речовин, що утворюють у відповідному середовищі нерозчинні продукти: солі барію, срібла, свинцю, ртуті (II), міді (II), кадмію, талію (I); галогеніди, гексаціаноферати (II), тетрафенілборати, пікрати, сульфати, хромати, оксалати. Наприклад,



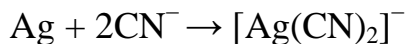
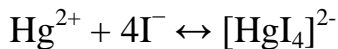
В тих випадках, коли визначаюча речовина знаходиться в формі непридатній для визначення, її переводять в катіонну чи аніонну форму. Наприклад, при визначенні в сплаві вмісту металічного срібла сплав попередньо розчиняють в азотній кислоті, а потім катіони срібла титрують роданідом:



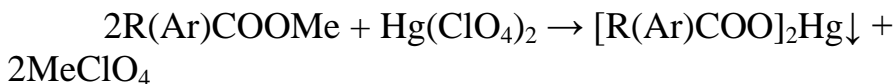
При визначенні вільної, сульфідної, піритної і сульфідної сірки аналізований продукт попередньо окислюють відповідним окисником. При цьому сірка окислюється в сульфатну форму, яку титрують солями барію:



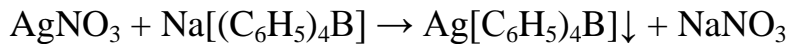
Реакції комплексоутворення – реакції, що протікають між катіонами перехідних елементів з амінокислотами, окислами, етилендіамінтетраоцтової кислоти з іншими реагентами. Наприклад,



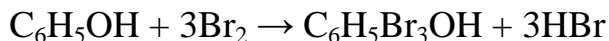
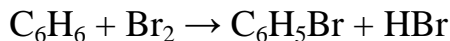
Реакції іонного обміну супроводжуються утворенням малодисоційованих, малорозчинних і молекулярних сполук. Наприклад,



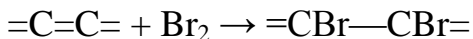
(Ar, R – вуглеводневі радикали, алкіл, арил)



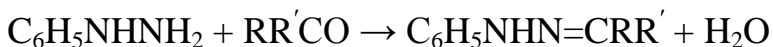
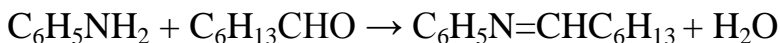
Реакції заміщення:



Реакції приєднання:



Реакції конденсації:



1.4. Умови титрування

В процесі титрування повинні строго виконуватись умови, що забезпечують достатню швидкість виконання аналізу і досягнення потрібної точності кількісного визначення. Основні умови титрування:

1. Місце для титрування повинне бути попередньо підготоване і добре освітлене денним чи електричним світлом.

2. Посуд і вимірювальні прилади повинні бути добре вимиті і точно відкалібровані перед початком титрування.

3. Реактиви, побічні продукти, що входять в титровану суміш, дистильована вода повинні відповідати необхідним вимогам і не містити домішок, що спотворюють результати аналізу.

4. В тих випадках, коли процес титрування впливають кисень чи диоксид вуглецю, для припинення побічних небажаних процесів, титрування проводять в атмосфері достатньо інертного газу (зазвичай азоту).

5. Процес титрування повинен супроводжуватися неперервним перемішуванням реагуючих речовин (вручну, чи за допомогою магнітної мішалки).

6. Титрування повинне закінчуватися по можливості за 5—10хв. і проходити в строго контрольованих умовах температури, рН розчину, в присутності чи відсутності індикатора. Якщо необхідно, титрування проводять при нагріванні чи охолодженні.

7. При титруванні слід, згідно методики визначення, підтримувати кислу чи лужну реакцію середовища, додавати в титровану суміш необхідні електроліти, органічні розчинники, буферні суміші, комплексоутворювачі, каталізатори, індуктори, індикатори.

8. Вибраний індикатор, чи будь-який метод визначення кінцевої точки повинні забезпечувати найбільш чітку та різку фіксацію цієї точки титрування, по можливості співпадаючу з точкою еквівалентності.

9. Титри стандартних розчинів, що використовують, перед титруванням добре встановлюють або перевіряють по хімічно чистих встановлених речовинах.

10. Всі паралельні титраметричні визначення необхідно закінчувати в один день. Перенесення паралельних титрувань на наступний день можливе лише у випадку впевненості в стійкості титра стандартного розчину, що використовується в титруванні. Якщо такої впевненості нема, слід наступного дня знову перевірити титр титранта.

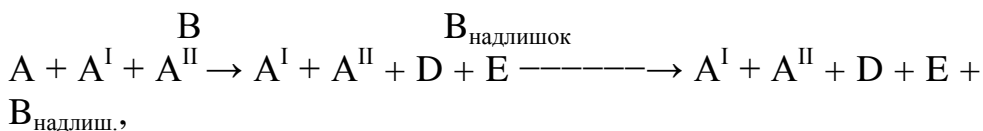
1.5. Класифікація методів титраметричного аналізу та види титрувань

В залежності від типу реакції титраметричні методи поділяють на групи:

- методи кислотно – основного титрування, чи нейтралізації;
- методи окислення—відновлення;

- методи осадження;
- методи комплексоутворення.

Загальне рівняння реакцій титрування:



де A, A^I, A^{II} – визначаючі речовини, що знаходяться в титруючому розчині;

B – реагент (титрант);

D, E – продукти реакції визначаючої речовини A з реагентом (титрантом) B ;

$B_{\text{надлиш.}}$ — надлишок реагенту.

По мірі титрування концентрація визначаючої речовини поступово зменшується до точки еквівалентності; в точці еквівалентності вона зменшується до мінімуму; після точки еквівалентності – практично рівна нулю.

До точки еквівалентності концентрація реагента B залишається рівною нулю, так як по мірі приливання титрованого розчину реагент B вступає в реакцію з визначаючою речовиною. В точці еквівалентності в титруючому розчині з'являються сліди реагента B , після точки еквівалентності, розуміється, концентрація реагенту починає підвищуватись, так як концентрація визначаючої речовини в цей час рівна нулю.

Концентрація продуктів реакції D і E відповідно, по мірі вступання реагента B в реакцію з визначаючою речовиною, поступово підвищується, досягає максимуму в точці еквівалентності та практично залишається постійною після точки еквівалентності.

Пряме титрування. Найпростіший приклад титрування полягає в тому, що до визначеного об'єму

розчину або до певної наважки речовини А, розчиненої в підібраному розчиннику, по каплях приливають із точно каліброваної бюретки стандартний розчин реагента В.

Точку еквівалентності встановлюють по різкому зменшенню C_A , що супроводжується, наприклад, зникненням кольоровості розчину (якщо визначаюча речовина А зафарбована), або попередньо по підвищенню C_B (поява кольоровості, якщо реагент В зафарбований), чи по зміні кольоровості індикатора.

Якщо в наявності аналітика знаходиться титрований розчин необхідного реагенту В, то весь процес прямого титрування речовини А займає кілька хвилин.

Знаючи кількість стандартного розчину реагенту В, використаного на реакцію з визначаючою речовиною А, можна легко визначити вміст речовини А.

Прикладом використання прямого метода титрування є визначення вмісту HCl в технічній соляній кислоті за допомогою $NaOH$.

Оборотне титрування полягає в тому, що до визначеного об'єму розчину або до визначеної наважки речовини А, розчиненої в певному розчиннику, приливають точно вимірний об'єм титрованого розчину реагенту В, взятий в надлишку. Надлишок, який не вступив в реакцію реагента В відтитровують стандартним розчином другого допоміжного реагента B_1 точно відомої концентрації. На титрування надлишку реагента В повинно піти не менше, ніж 15-20мл реагента B_1 (макрометодом) або 1,5-2мл (мікрометодом).

Наприклад, для визначення вмісту HCl в соляній кислоті невідомої концентрації можна додавати в неї точно визначену кількість титрованого розчину $AgNO_3$, взятого в надлишку, після чого непрореагований надлишок $AgNO_3$ відтитровують стандартним розчином певного реагенту,

який реагує з іонами срібла, що не вступили в реакцію. Таким реагентом може бути роданід амонію, який вступає в реакцію з іонами срібла, утворюючи малорозчинний AgSCN .

Якщо реакцію оборотного титрування вести в присутності іонів заліза (III), то зайва капля титрованого розчину допоміжного реагента V_1 викликає зафарбовування розчину в рожево-червоний колір внаслідок утворення $\text{Fe}(\text{SCN})_3$. Поява рожевого кольору свідчить про закінчення реакції.

Як і при прямому титруванні, знаючи кількість стандартного розчину реагента B , використаного на реакцію з визначаючою речовиною A , можна легко визначити вміст речовини A .

Косвинне титрування. Цей вид титрування має кілька варіантів. Титрування замісника. Суть цього варіанту полягає в тому, що до визначаючої речовини A додають який-небудь допоміжний реагент B_1 , що реагує з ним з виділенням еквівалентної кількості нової речовини A_1 , яку відтитрують стандартним розчином основного реагента B . Іншими словами, замість безпосереднього титрування визначаючої речовини A титрують її замісник A_1 .

Наприклад, окисник KMnO_4 можна відтитрувати за допомогою стандартного розчину відновника. Але не кожен відновник придатний до цього, так $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ являється добрим відновником, але по кількості причин не можливе застосування для титрування таки сильних окисників як KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, MnO_2 .

Проте розчин $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ з успіхом застосовують для титрування такого слабкого окисника, як йод. Тому попередньо діють у кислому середовищі на KMnO_4 реагентом $\text{KI}(\text{B}_1)$, який реагує з KMnO_4 , виділяючи йод (A_1).

Йод виділяється в еквівалентній кількості по відношенню до KMnO_4 . якщо від титрувати йод, який виділився [замісник перманганату(A_1)] стандартним розчином основного реагента $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (B), то можна визначити кількість KMnO_4 (A).

Кінець титрування визначають за допомогою індикатора — розчину крохмалю. В присутності йоду крохмаль зафарбовується в синій колір. По мірі відновлення йоду тіосульфатом синій колір крохмалю поступово зникає; в точці еквівалентності розчин повністю знебарвлюється.

Кількість вихідного основного реагента $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (B) на реакцію еквівалентна кількості йоду, що виділився (A_1). Кількість виділеного йоду (замісника — A_1) в свою чергу еквівалентна кількості KMnO_4 (A), що міститься в зразку.

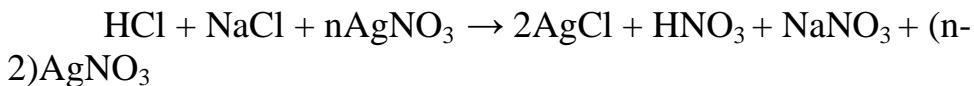
Знаючи скільки основного реагента $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ пішло на реакцію з I_2 , не важко визначити вміст визначаючої речовини — KMnO_4 .

Визначення по вмісту продуктів реакції титрування.
Вміст продуктів реакції D або E визначають тим чи іншим способом після взаємодії визначаючої речовини A з реагентом B.

Визначення по різниці. Якщо відомо або визначено вміст всіх компонентів і компонентів A^I і A^{II} в титрованому розчині, то легко можна визначити вміст компонента A:

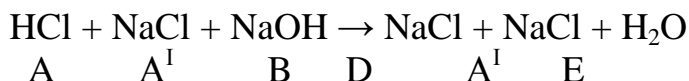
$$A = \sum A, A^I, A^{II} - \sum A^I, A^{II}$$

Наприклад, при аналізі суміші $\text{HCl} + \text{NaCl}$ спочатку прямим або оборотним титруванням стандартним розчином AgNO_3 визначають сумарний вміст $\text{HCl} + \text{NaCl}$



A A^I B D E F B_{надлишку}

Потім прямим чи оборотним титруванням стандартним розчином у відокремленій порції дослідженого розчину визначають вміст в суміші HCl



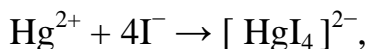
Знаючи сумарний вміст HCl + NaCl і вміст HCl розраховують вміст NaCl.

Реверсивне титрування. В даному випадку розчином визначаючої речовини титрують стандартний розчин реагента. Пояснимо це двома способами.

1. Визначення азотної кислоти та нітритів основане на їх взаємодії з KMnO₄ в кислому середовищі проводять непрямым методом титрування аналізуючого розчину стандартним розчином перманганата, а реверсивним методом, титруючи кислий розчин перманганату калія аналізуючим розчином. Такий спосіб титрування дає можливість припинити розклад азотної кислоти та окислення її киснем повітря. Тому результати аналізу є більш точними, ніж при використанні прямого метода титрування.

2. Реверсивний метод титрування розчином визначених солей ртуті (II) стандартного розчину йодиду калію.

На початку титрування, коли в розчині знаходиться багато йодиду та мало іонів ртуті, протікає реакція:



а вкінці титрування при еквівалентному вмісті Hg²⁺ і [HgI₄]²⁻:



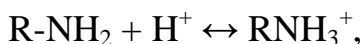
Поняття реверсивне титрування не слід зрівнювати з поняттям оборотного титрування, оскільки принципи їх різні.

2. Титрування кислотами та основами (метод нейтралізації).

Табл.2. Константи дисоціації та кольори молекулярної й іонної форм деяких індикаторів

Індикатор	$pK_{\text{інд.}} = -\lg K_{\text{інд}}$	Колір молекулярної форми	Колір іонної форми
Метилоранж	3,6	червоний	жовтий
Бромфенолсиній	4,1	жовтий	Синьо - фіолетовий
Метилчервоний	5,2	червоний	жовтий
Бромкрезолпурпур	6,4	жовтий	червоно-фіолетовий
Нейтральний червоний	6,9	червоний	жовтий
Фенолчервоний	8,0	жовтий	червоний
Фенолфталеїн	9,1	безколірний	червоний
Тимолфталеїн	10,0	безколірний	синій

Зміна кольору деяких індикаторів охарактеризоване зсувом рівноваги. Наприклад,



де молекулярна (основна) форма $R-NH_2$ має зовсім інше забарвлення, ніж іонна (сольова) форма RNH_3^+ .

Якщо відома константа дисоціації індикатора, то можна розрахувати умови, при яких даний індикатор змінює колір. Візьмемо метил оранжевий, для якого константа дисоціації:

$$K_{\text{інд}} = \frac{[H^+][\text{Ind}^-]}{[H \text{ Ind}]} = 10^{-4} \quad (1)$$

Молекулярна форма метилоранжу зафарбована в червоний колір, іонна – в жовтий. Позначемо концентрацію молекулярної форми через $C_{\text{черв.}}$, а концентрацію іонної форми через $C_{\text{жов.}}$. Підставивши ці значення в рівняння (1), отримаємо

$$\frac{[H^+] C_{\text{жов.}}}{C_{\text{черв.}}} = 10^{-4} \quad (2)$$

Колір індикатора визначається відношенням його молекулярної та іонної форм. Це відношення залежить від концентрації водневих іонів:

$$\frac{C_{\text{черв.}}}{C_{\text{жов.}}} = \frac{[H^+]}{10^{-4}} \quad (3)$$

За допомогою спеціальних оптичних приладів (спектрофотометрів) можна доказати, що відношення $C_{\text{черв.}} : C_{\text{жов.}}$ змінюється згідно рівняння (3) при зміні рН розчину. Але при звичайному візуальному спостереженні зміна

кольору розчину помітне не при всіх змінах рН. Так, наприклад, якщо рН = 1, $[H^+] = 10^{-1}$, то можна розрахувати

$$\frac{C_{\text{черв.}}}{C_{\text{жов.}}} = \frac{[H^+]}{K_{\text{інд.}}} = \frac{10^{-1}}{10^{-4}} = 1000 \quad (4)$$

Відповідно, при рН = 1 в розчині поряд з 1000 частинками речовини червоного кольору знаходиться лише 1 частинка речовини жовтого кольору. Людське око сприймає лише червоний.

При зміні кислотності розчину до рН = 2 аналогічно знаходимо:

$$\frac{C_{\text{черв.}}}{C_{\text{жов.}}} = \frac{[H^+]}{K_{\text{інд.}}} = \frac{10^{-2}}{10^{-4}} = 100 \quad (5)$$

Очевидно, і при такому співвідношенні концентрацій речовин червоного та жовтого кольору (100 : 1), буде сприйматися як червоний колір. Хоч і при зміні рН = 1 до рН = 2 відношення форм індикатора також змінюється, та це практично не впливає на колір розчину.

При дальшому підвищенні рН спостерігається деяка, але більш помітна зміна кольору індикатора. Так, при рН = 3 відношення $C_{\text{черв.}} : C_{\text{жов.}} = 10 : 1$; тепер колір розчину буде сприйматися як червоний з оранжевим відтінком. При рН = 4 відношення $C_{\text{черв.}} : C_{\text{жов.}} = 1 : 1$ і розчин має оранжеве забарвлення. При рН = 5 розчин зафарбований в жовтий колір зі слабким оранжевим відтінком. При дальшій зміні рН колір розчину буде залишатися жовтим.

Таким чином, при постійній зміні рН розчину колір індикатора змінюється досить різко в інтервалі значень рН

розчину. Цей інтервал, в якому зі зміною рН розчину помітно змінюється колір індикатора, називається *інтервалом переходу індикатора*. На основі розглянутого методу можна зробити висновок, що інтервал переходу складає приблизно:

$$pH = pK_{\text{інд.}} \pm 1$$

Інтервал переходу не являється повною точною характеристикою. Він залежить від різної інтенсивності кольоровості двох форм і від різного сприйняття оком різних кольорів. Тим не менше знання інтервалу переходу необхідне для вибору індикатора при титруванні, а також для колориметричного визначення рН. Очевидно, при визначенні рН звичайної шкали від 0 до 14 не можна обмежуватися яким – не будь одним індикатором і вважати його найкращим. Для титрування і для колориметричного визначення рН необхідно мати набір із кількох індикаторів.

В об'ємному аналізі зручніше характеризувати індикатор не інтервалом переходу, а показником титрування. В інтервалах переходу можна знайти значення рН, при якому спостерігається різка зміна кольору індикатора. Це значення рН називається *показником титрування* і позначається pT .

При титруванні аналітик зазвичай приливає робочий розчин до тих пір, поки не помітить цієї різкої зміни кольору, і таким чином, величина pT визначає рН кінця титрування. Подібно до інтервалу переходу, показник титрування не являється точною характеристикою. Значення pT в звичайних умовах спостережень визначається з точністю до $\pm 0,3$.

На основі розглянутих властивостей індикаторів видно, що величина pT має значення близьке до $pK_{\text{інд.}}$ і

знаходиться приблизно в середині інтервалу переходу. Величина рТ звичайно мало залежить від концентрації індикатора тому, що зміна кольору зумовлена різкою зміною співвідношень двох форм (молекулярної та іонної), які мають різний колір (так названі двоколірні індикатори). Деякі, особливості в цьому відношенні мають одноколірні індикатори, у яких одна з форм, зазвичай молекулярна, безколірна. Показник титрування (а також інтервал переходу) одноколірних індикаторів в значній мірі залежить від концентрації.

Так, на основі вираження константи дисоціації фенолфталеїну

$$K_{\text{інд}} = \frac{[\text{H}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{H Ind}]} = 10^{-9} \quad (6)$$

можна зробити наступні висновки. Молекулярна форма фенолфталеїну безколірна, іонна – зафарбована в червоний колір. При рН = 9, при $[\text{H}^+] = K_{\text{інд}} = 10^{-9}$, фенолфталеїн наполовину переходить в зафарбовану форму. Тому, якщо при титруванні беруть, як звичайно, дуже мало (2 - 3 краплі) індикатора, то найбільш різка зміна кольору спостерігається при рН = 9. Проте, якщо додати багато індикатора, наприклад, 10 – 15 крапель звичайного 0,1% спиртового розчину, то поява добре помітного кольору спостерігається при найменшому значенні рН. При рН = 8 в зафарбовану форму переходить лише 10% від доданої кількості індикатора. Але якщо взяти в 5 раз більше індикатора, ніж зазвичай, то інтенсивність кольору при рН = 8 буде рівна тій, яка спостерігається при рН = 9 зі звичайною кількістю індикатора.

Основна вимога при виборі індикатора полягає в тому, щоб показник титрування індикатора був по можливості близький до рН точки еквівалентності. Таким чином, для вибору індикатора необхідно, перш за все, скласти рівняння реакції і визначити рН розчину в точці еквівалентності. Далі знаходять індикатор, у якого величина рТ рівна величині рН в точці еквівалентності.

В якості робочих титрованих розчинів зазвичай використовують сильні кислоти та основи. Шляхом безпосереднього титрування можна визначити наступні групи електролітів: сильні та слабкі основи, солі слабких кислот та сильних основ і, аналогічно, сильні та слабкі кислоти, а також солі слабких основ та сильних кислот.

2.2. Помилки кислотно – основного титрування

При кислотно – основному титруванні, як і при інших методах об'ємного аналізу, найбільш важливими джерелами помилок являються: відхилення рТ індикатора від рН в точці еквівалентності, а також недостатня різкість зміни рН поблизу точки еквівалентності. Ці помилки можна вирахувати різними способами, для чого представлений ряд формул та методів. Розглянемо деякі основні положення теорії помилок кислотно – основного титрування.

В якості робочих розчинів при титруванні зазвичай приймають розчини сильних кислот та основ. Часто необхідно визначати сильні кислоти та основи, слабкі кислоти та основи, а також їх солі. Помилки титрування при цьому можна розділити на дві групи. В одних випадках зміна кольору індикатора спостерігається при деякому надлишку вільної кислоти або лугу. В інших випадках, в кінці титрування, тобто в момент зміни забарвлення індикатора, в розчині залишається деяка кількість

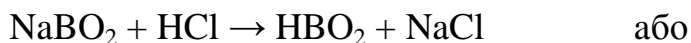
невідтитрованої слабкої кислоти або її солі (що відноситься і до слабких основ). До цієї другої групи відноситься титрування до кислої солі, при чому інколи зміни забарвлення індикатора настає тільки після введення деякого надлишку робочого розчину; проте, в цьому випадку надлишок NaOH чи HCl не залишається вільним, а утворює середню сіль або слабку кислоту.

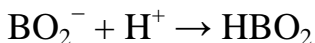
Кожну з названих груп помилок вираховують різним способом. Тому перш за все необхідно, для окремих випадків, встановити який тип помилки має практичне значення при даному рН в точці еквівалентності і при даному рТ індикатора. Загальні правила для вирішення цього питання дуже громіздкі. Розглянувши рівняння реакції та зрівнявши рН в точці еквівалентності з рТ індикатора, легко визначити характер і величину помилки в кожному окремому випадку.

Визначення надлишку розчину сильної кислоти або основи.

До першої групи, як було сказано вище, відносяться випадки, коли порівняння рН в точці еквівалентності і рТ індикатора показує, що в кінці титрування в розчині знаходиться надлишок вільної сильної кислоти (або основи). Помилку при цьому можна визначити знаючи загальний об'єм розчину в кінці титрування (V_k) і концентрацію робочого розчину. Проте, практично зручніше і точніше вирахувати цю помилку за допомогою контрольного досвіду.

В якості прикладу розглянемо титрування метаборнокислого натрію. Його титрування соляною кислотою проходить реакцією:





Якщо прийняти концентрацію електролітів в точці еквівалентності $C = 0,1$, то можна вирахувати

$$\text{pH} = \frac{1}{2} 9,2 - \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 5,1$$

Найбільш підходящим індикатором в цьому випадку є метилчервоний ($\text{pT} = 5$). Уявимо, що по тих чи інших причинах в якості індикатора взятий метилоранж, для якого $\text{pH} = 4$. Очевидно, в точці еквівалентності метилоранж ще не змінить кольору; червоний колір з'явиться тільки при введенні деякого надлишку соляної кислоти. Цей надлишок соляної кислоти зручніше всього визначити способом сліпого досвіду. Для проведення сліпого досвіду беруть такий ж стакан як і той, в якому знаходиться досліджуваний розчин, і наливають в нього дистильовану воду в кількості, приблизно рівній кількості розчину в кінці титрування. Прибавляють метилоранж і послідовно з бюретки каплями соляну кислоту до того ж відтінку кольору, який одержали при титруванні метаборокислого натрію. Цей об'єм, який затрачений не на титрування NaBO_2 , а для зміни забарвлення індикатора, необхідно визначити із загального об'єму робочого розчину соляної кислоти, що витрачена на титрування.

Помилку титрування можна також знайти шляхом розрахунку. Цей розрахунок має значення для більш загального висновку. Представимо, що в кінці титрування об'єм розчину ($V_{\text{к}}$) складає 50мл. Щоб утворити в цьому об'ємі концентрацію водневих іонів, що необхідна для зміни кольору метилоранжу, а точніше $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pT}} = 10^{-4}$, слід прилити деякий надлишок соляної кислоти (V_{HCl}).

Приймаючи, що концентрація робочого розчину $N_{\text{HCl}} = 0,1\text{н}$, знаходимо для надлишку сильної кислоти

$$V_{\text{HCl}} = \frac{10^{-\text{pT}} \cdot V_{\text{к}}}{N_{\text{HCl}}} = \frac{10^{-4} \cdot 50}{10^{-1}} = 0,05\text{мл}$$

Очевидно, якщо взяти індикатор, для якого $\text{pT} = 3$, то помилка титрування складе

$$\frac{10^{-3} \cdot 50}{10^{-1}} = 0,5\text{мл}$$

Ця помилка дуже велика. Оскільки на титрування витрачається всього 25мл робочого розчину, то в процентах вона складе

$$\frac{0,5 \cdot 100}{25} = 2 \%$$

Можна зробити висновок, що при звичайних умовах кисло-основного титрування не слід використовувати індикатори з $\text{pT} < 4$. Дійсно, якщо навіть в розчині зовсім не буде визначаючої речовини, то на одну тільки зміну забарвлення індикатора буде затрачено біля 0,5мл (або більше) робочого розчину соляної кислоти.

Аналогічні висновки можна отримати і для титрування розчинів солей слабких кислот, або солей слабких основ та інших. В цих випадках порівняння рН в точці еквівалентності і рТ індикатора нерідко приводять до того, що індикатор змінює колір тільки при деякому

надлишку розчину лугу. Цей надлишок лугу, що представляє собою помилку титрування, можна, як і в попередньому випадку, визначити експериментально за допомогою контрольного досвіду.

В якості прикладу розглянемо титрування оцтової кислоти. В точці еквівалентності виходить 0,1М розчин оцтовокислого натрію, для якого знаходимо

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{кисл.}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{солі}} = 7 + \frac{4,8}{2} + \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = \\ &= 7 + 2,4 - 0,5 = 8,9 \end{aligned}$$

Найкращим індикатором є фенолфталеїн (pT = 9). При використанні, наприклад, тимолфталеїна (pT = 10) для досягнення точки еквівалентності знадобиться введення деякої кількості лугу. Цей надлишок можна визначити за допомогою досвіду і врахувати при розрахунку вміст оцтової кислоти.

Визначення помилки, що викликана неповним титруванням слабкої кислоти або її солі.

В деяких випадках, порівнюючи рН в точці еквівалентності з рТ індикатора, приходимо до висновку, що в кінці титрування залишається деяка кількість невідтитрованої кислоти або її солі. Для визначення помилки необхідно розглянути рівняння реакції титрування. Зручно користуватися графічним методом розрахунку рН.

Відношення концентрації невідтитрованої частини речовини до загальної її концентрації, називається *помилкою титрування*.

Помилку титрування (ПТ) вимірюють відношенням концентрації невідтитрованої і від титрованої частини

визначаючої речовини; відношення виражають у вигляді дробу або в процентах (%ОТ).

При титруванні солі слабкої кислоти рівняння реакції має вигляд $A^- + H^+ = HA$. Якщо залишається невідтитрована кількість солі (A^-), то значення помилки титрування (сольова помилка) визначають по формулі

$$ПТ = \frac{[\text{невідтитр.}]}{[\text{відтитр.}]} = \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Якщо титрують слабку кислоту, то в співвідношенні з рівнянням реакції $HA + OH^- = A^- + H_2O$ помилка титрування виражається наступним образом (кислотна помилка):

$$ПТ = \frac{[\text{невідтитр.}]}{[\text{відтитр.}]} = \frac{[HA]}{[A^-]}$$

Відношення $[A^-] : [HA]$ або $[HA] : [A^-]$ залежать від рН розчину; для розрахунку помилки титрування нас цікавлять ці відношення при рН = рТ.

При заданому рТ індикатора помилку титрування легко розраховують із вираження константи дисоціації відповідної кислоти.

Наприклад, розглянемо умови титрування метаборнокислого натрію. Реакцію можна представити наступним рівнянням



Вище було показано, що в точці еквівалентності $pH = 5,1$, і тому найбільш підходящим індикатором є метилчервоний ($pT = 5$); у випадку застосування метилоранжу необхідно за допомогою сліпого методу визначити кількість робочого розчину кислоти, що затрачується на зміну кольору індикатора.

Розглянемо тепер помилку титрування, яка виходить, якщо в якості індикатора взяти фенолфталеїн ($pT = 9$). Очевидно, цей індикатор змінить свій колір в той час, коли в розчині буде залишатися деяка кількість невідтитрованого іона BO_2^- . Помилка титрування буде рівна

$$PT = \frac{[\text{невідтитр.}]}{[\text{відтитр.}]} = \frac{[BO_2^-]}{[HBO_2]}$$

Значення помилки титрування можна розрахувати, користуючись виразом константи дисоціації борної кислоти

$$K_{HBO_2} = \frac{[H^+][BO_2^-]}{[HBO_2]} = \frac{6 \cdot 10^{-10}}{10^{-9}} = 0,6$$

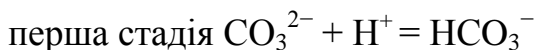
Таким чином, помилка титрування в процентах буде становити приблизно 60% (точніше, $\% OT = 0,6 / (1 + 0,6) \cdot 100 \approx 40$). Фенолфталеїн не придатний для титрування метаборнокислого натрію; необхідно використовувати тільки метилчервоний або метилоранж.

Помилки титрування багатоосновних кислот та їх солей.

Визначення помилок титрування багатоосновних кислот та їх солей майже аналогічні розрахункам, що

розглянуті вище, але необхідно прийняти до уваги ступінчастий хід титрування. Крім того, деякі особливості відрізняються при титруванні до кислих солей. Наприклад, якщо титрують сірчану кислоту лугом до кислої солі NaHSO_3 , при чому в розчин вводять невеликий надлишок лугу, то надлишок лугу не залишається у вільному вигляді. Він реагує з NaHSO_3 , утворюючи середню сіль (Na_2SO_3); кількість цієї солі складає помилку титрування.

В якості прикладу розглянемо в загальній формі титрування вуглекислого натрію. Титрувати можна Na_2CO_3 соляною кислотою до кислого вуглекислого натрію або вугільної кислоти. Реакція (іонній формі) виражається рівняннями:



Для визначення помилки титрування в різних випадках напишемо вирази констант дисоціації вугільної кислоти

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 3 \cdot 10^{-7}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 6 \cdot 10^{-11}$$

Для обговорення складемо графік значень рН в

системі, що містить вугільну кислоту і її солі.

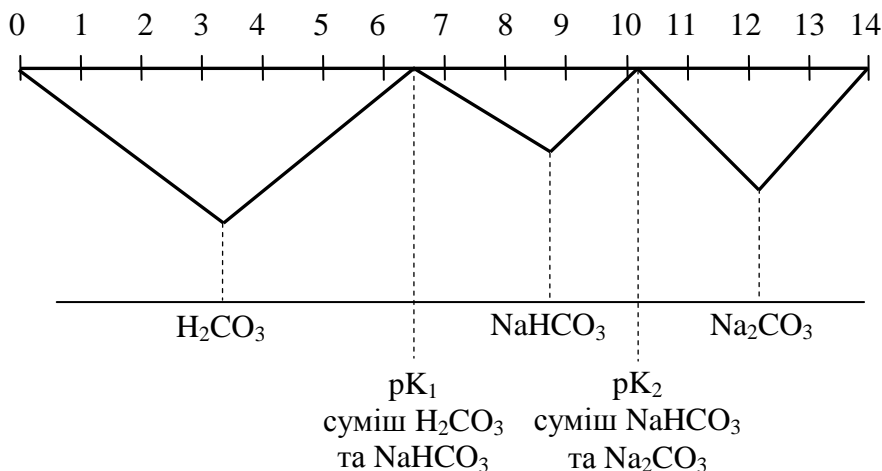
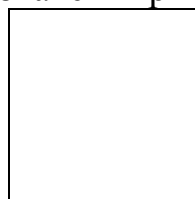


Рис.1. Графік для визначення багатьох основних кислот та їх солей.

Розглянемо спочатку титрування вуглекислого натрію до кислого вуглекислого натрію. Значення рН в точці еквівалентності знаходимо по формулі (кисла сіль)

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_1 + \text{pK}_2}{2} = \frac{6,5 + 10,2}{2} = 8,35$$

1. Розглянемо титрування з використанням фенолфталеїну в звичайних умовах (рТ =9). Порівняння рН в точці еквівалентності з рТ індикатора покаже, що

фенолфталеїн змінить забарвлення в середовищі більш лужній, ніж рН в точці еквівалентності. Очевидно, в цей момент титрування в розчині буде залишатися деяка кількість вуглекислого натрію. Таким чином, помилка титрування буде рівна

$$\text{ПТ} = \frac{[\text{невідтитр.}]}{[\text{відтитр.}]} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

Відношення $[\text{CO}_3^{2-}] : [\text{HCO}_3^-]$ можна знайти з виразу для другої константи дисоціації вугільної кислоти (у виразі для K_1 перемінна $[\text{CO}_3^{2-}]$ не входить). Для значення, що необхідне нам $\text{pH} = \text{pT} = 9$ це відношення рівне

$$\text{ПТ} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_2}{[\text{H}^+]} = \frac{6 \cdot 10^{-11}}{10^{-9}} = 6 \cdot 10^{-2}$$

Помилка титрування в процентах складає приблизно

$$\% \text{ПТ} = 0,06 \cdot 100 = 6$$

2. Візьмемо в якості індикатора більшу кількість фенолфталеїну; при цьому різке ослаблення кольору буде помітне при $\text{pH} = 8$. Тепер індикатор змінить забарвлення в середовищі менш лужному, ніж відповідає pH кислого вуглекислого натрію. Слідом (див. другу стадію титрування), в розчині буде знаходитися деяка частина вільної вугільної кислоти (перетитрована частина). Таким чином, в даному випадку помилка титрування рівна

$$\text{ПТ} = \frac{[\text{невідтитр.}]}{[\text{відтитр.}]} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]}$$



Відношення $[\text{H}_2\text{CO}_3] : [\text{HCO}_3^-]$ знаходимо з виразу першої константи дисоціації вугільної кислоти (в вираз K_2 значення $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ не входить).

При концентрації водневих іонів, що спонукають до зміни кольору індикатора $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pT}} = 10^{-8}$ знаходимо

$$\text{ПТ} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_1} = \frac{10^{-8}}{3 \cdot 10^{-7}} \approx 0,03 \text{ або } \% \text{ПТ} = 3$$

Таким чином, титрування до $\text{pH} = 8$ дає кращі результати, ніж в попередньому прикладі. Тим не менше, як видно з двох прикладів розрахунків, титрування вуглекислого натрію до кислого вуглекислого натрію характеризується досить малою точністю.

Відмінність між двома константами дисоціації ($K_1 : K_2 \approx 5000$) досить велике значення у порівнянні з константами ряду інших багато основних кислот; проте цього не достатньо для того, щоб спостерігався різкий перегін кривих титрування поблизу першої точки еквівалентності; навіть невелике відхилення pT від pH кислої солі приводить до значних помилок.

Деякі інші багатоосновні кислоти, як щавлева, взагалі практично неможливо титрувати до кислої солі.

Точність розглянутого титрування можна дещо збільшити, якщо користуватися „свідком”. Для цієї мети беруть спеціально приготований буферний розчин з $\text{pH} = 8,35$ або свіжо приготований розчин чистого препарату NaHCO_3 у воді, вільної від двоокису вуглецю. До такого розчину приливають стільки ж фенолфталеїну, скільки його

долито в досліджуваний розчин. Останній титрують до тих пір, поки не залишиться дуже слабкий колір фенолфталеїну, однаковий з кольором „свідка”.

3. Титрування вуглекислого натрію до вугільної кислоти дає більш точні результати ніж титрування до кислого вуглекислого натрію.

У відповідності до викладеного вище можна визначити для точки еквівалентності

$$pH = \frac{1}{2} pK_1 - \frac{1}{2} \lg C_{\text{кисл.}} \frac{6,5}{2} - \frac{1}{2} \lg 10^{-1} \approx 3,8$$

Метилоранж змінює забарвлення при $pT = 4$, тобто в менш кислому середовищі, ніж pH точки еквівалентності. Таким чином, використовуючи метилоранж, в даному випадку трохи недотитровують. Помилку, утворену сумішню невід титрованого (при $pT = 4$) іона HCO_3^- , можна розрахувати наступним чином:

$$\begin{aligned} \text{ПТ} &= \frac{[\text{невідтитр.}] [\text{HCO}_3^-]}{[\text{відтитр.}] [\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{K_1}{[\text{H}^+]} = \frac{3 \cdot 10^{-7}}{10^{-4}} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ або} \\ \% \text{ПТ} &= 0,3 \end{aligned}$$

Цю помилку можна врахувати при розрахунках результатів титрування, що можна зробити і наступним чином. Після появи червоного забарвлення метилоранжу розчин нагрівають до кипіння при чому утворений при титруванні двоокис вуглецю зникає, а невеликий залишок NaHCO_3 переходить у вуглекислий натрій



Після охолодження розчин має жовтий колір, тепер відтитрують залишок Na_2CO_3 .

Неводне кислотно - основне титрування.

Багато речовин в залежності від розчинника різко змінюють свої кислотно – основні властивості, що утворює ряд нових можливостей для об'ємно – аналітичних визначень.

В багатьох розчинниках сильно збільшується різниця між величинами констант дисоціації окремих кислот. Наприклад, в ацетоні $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ сила деяких кислот і умова їх визначення змінюється наступним чином.

Константа дисоціації монохлороцтової кислоти CH_2ClCOOH у водних розчинах рівна $K\text{CH}_2\text{ClCOOH} = 1,4 \cdot 10^{-3}$. цю кислоту в суміші з соляною можна визначити (з допомогою різних індикаторів) неточно; помилка титрування перевищує 3%. Проте, в ацетоні константа дисоціації монохлороцтової кислоти зменшується, і ця кислота стає в 10^7 раз слабша, ніж соляна. В цих умовах аналіз суміші HCl і CH_2ClCOOH дає дуже точний результат.

Трихлороцтова кислота CCl_3COOH у водному розчині є досить сильною кислотою ($K\text{CCl}_3\text{COOH} = 1,3 \cdot 10^{-1}$). В суміші такої кислоти з соляною взагалі неможливо визначити кожен з них окремо. В ацетоні трихлороцтова кислота стає приблизно в тисячу раз слабшою за соляну, і аналіз суміші кислот стає неможливим.

При звичайних умовах неможливо точно відтитрувати оцтовокислий натрій. Оцтова кислота, яка виділилася, досить сильно дисоціює та викликає зміну забарвлення метилоранжу задовго до точки еквівалентності. Застосування спирту або ацетону в якості розчинників дає можливість покращити титрування оцтовокислого натрію, тому що в цих умовах зменшується дисоціація оцтової кислоти. Зазвичай застосовують суміш ацетону (або спирту)

з водою, оскільки в безводному ацетоні багато солей погано розчиняються. В суміші, що складається з 30% води та 70% ацетону можна титрувати соляною кислотою майже всі солі органічних кислот.

2.3. Приготування робочого титрованого розчину соляної кислоти

Приготування розчину соляної кислоти. Для титрування використовують соляну, сірчану, азотну кислоти, але часто застосовують соляну. Вона сильніша за сірчану і перехід забарвлення індикатора при застосуванні соляної кислоти більш відповідні ший.

Майже завжди готують приблизно 0,1н розчин соляної кислоти, а точну її концентрацію потім встановлюють по будь – якій вихідній речовині. Робочий титрований розчин кислоти не можна приготувати безпосереднім розбавленням до визначеного об'єму відміряної або зваженої кількості концентрованої соляної кислоти. Концентрована соляна кислота (густина 1,19) містить біля 37% хлористого водню. Проте, визначення концентрації по густині не точне.

Часто готують приблизно 0,1н розчин із концентрованої кислоти і встановлюють нормальність цього розчину. Кількість кислоти, що необхідна для приготування 1л 0,1н розчину, визначають так. Кислота з густиною 1,19 приблизно 37%, тобто в 100г такої кислоти міститься 37г хлористого водню. Грам – еквівалент соляної кислоти рівний 36,46, тому для приготування 1л 0,1н розчину потрібно взяти 3,65г хлористого водню. Відповідно,

$$\begin{aligned} 100\text{г} &- 37\text{г} \\ x &- 3,65 \end{aligned}$$

$$x = \frac{100 \cdot 3,65}{37} \approx 10\text{г},$$

в 3,65г HCl міститься в 10г кислоти, густиною 1,19.

Концентровану соляну кислоту краще вимірювати, ніж зважувати. Для визначення об'єму знайдену масу ділять на густину

$$V = \frac{P}{D} = \frac{10}{1,19} \approx 8\text{мл}$$

Таким чином, для приготування 1мл приблизно 0,1н кислоти відмірюють 8мл концентрованої кислоти і розводять водою до 1л.

Для неводного титрування можна приготувати ацетоновий або етиленгліколевий розчин соляної кислоти. Щоб зменшити в'язкість етиленгліколю, останній змішують з n – бутиловим або ізопропіловим спиртом в об'ємному співвідношенні 3 : 1 або 1 : 1.

8 – 9мл звичайного препарату концентрованої соляної кислоти розчиняють в такому змішаному розчиннику або в 70% водному розчині ацетону і доводять об'єм цим ж розчином до 1л. Так одержують приблизно 0,1н розчин HCl.

Вихідні речовини: Для встановлення нормальності розчину соляної кислоти використовують буру, вуглекислий натрій, окис ртуті, йодноватокислий натрій, щавлевокислий натрій та ін.

При нейтралізації бури $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ соляною кислотою проходить реакція



Встановлення нормальності розчину соляної кислоти.
Встановлення по бури. Спочатку готують 0,1н розчин бури. Для цього на аналітичних терезах відважують необхідну кількість перекристалізованої та висушеної десяти водної солі. Зазвичай достатньо мати 250мл розчину; грам – еквівалент бури рівний 190,71, тому на 250мл необхідно взяти наважку, рівну 190,71: $(4 \cdot 10) = 4,7678\text{г}$. Розчинність бури при кімнатній температурі невелика і наважка розчиняється досить повільно. Для того, щоб прискорити розчинність беруть гарячу воду. Наважку переносять в стакан ємністю 250 – 300мл, наливають туди 150 – 160мл гарячої води і перемішують вміст стакану. Після повного розчинення наважки розчин охолоджують і переливають через лійку в мірну колбу ємністю 250мл. Стакан та лійку промивають декілька раз водою, збираючи промивну воду в ту ж мірну колбу. Потім доводять розчин до мітки і перемішують вміст колби.

Для встановлення нормальності кислоти відбирають піпеткою в конічну колбу 25мл розчину бури і додають до розчину 2 – 3 краплі індикатора. В точці еквівалентності розчин повинен містити тільки хлористий натрій і борну кислоту, яка зумовлює слабо кислу реакцію розчину. Значення рН розчину в точці еквівалентності можна визначити, якщо виходити з величини константи дисоціації борної кислоти. Відомо, що для слабкої кислоти $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{кисл}}$. Концентрація борної кислоти в кінці титрування рівна приблизно 0,1н, а $\text{pK} = 9,2$. Відповідно,

$$\text{pH} = 4,6 - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 4,6 + 0,5 = 5,1.$$

Титрування буде найбільш точним тоді, якщо взяти індикатор з показником титрування рівним 5,1 або близький до цього значення. Найкращим буде метилчервоний, бо

його рН = 5. Можна взяти і метилоранж, але при титруванні з цим індикатором затрачається надлишкова кількість соляної кислоти, яку можна врахувати за допомогою сліпого методу.

Щоб полегшити спостереження переходу забарвлення можна титрувати зі “свідком”. В якості “свідка” беруть небагато розчину бури, доводячи його водою до об’єму, однакового з об’ємом досліджуваного розчину в кінці титрування. При використанні такого “свідка” титрування ведуть до появи в досліджуваному розчині оранжевого відтінку, що легко можна побачити при порівнянні з жовтим забарвленням “свідка”. Нормальність кислоти рахують встановленою правильно, якщо результати трьох послідовних титрувань показують, що витрати не перевищують 0,02 – 0,03мл. Тоді для визначення концентрації кислоти беруть середнє геометричне із одержаних даних.

При титруванні з метилчервоним для розрахунку нормальності робочого розчину кислоти приймають до уваги весь затрачений об’єм останньої. При титруванні з метилчервоним затрачується більше соляної кислоти, так як в точці еквівалентності цей індикатор ще не змінює забарвлення. Утворення зафарбованої в червоний колір молекулярної форми метилоранжу спостерігається тільки при введенні в розчин деякого надлишку соляної кислоти. Цю кількість кислоти необхідно врахувати методом сліпого досвіду.

Простіше виконати сліпий досвід наступним чином. Попередньо встановлюють об’єм однієї каплі для даної бюретки. З цією метою повільно випускають з бюретки 20 або 50 капель розчину, відмічають об’єм і ділять на число капель (об’єм каплі повинен складати 0,03 – 0,04мл, але не більше 0,05мл.). Тепер в стакан беруть стільки ж води,

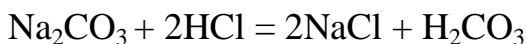
скільки знаходиться розчину в стакані після закінчення титрування бури, додають до розчину стільки ж метилоранжу і (по каплях) соляну кислоту до тих пір, поки забарвлення в двох стаканах не стане однаковою. На цей сліпий досвід повинно затрачатися не більше 1 – 2 каплі розчину соляної кислоти.

Знайдений таким чином об'єм соляної кислоти, що затрачений на зміну забарвлення індикатора, визначають із загального об'єму. Якщо на титрування бури з метилоранжем затрачено 24,55мл, на сліпий метод – 2 каплі і об'єм каплі складає 0,03мл, то для розрахунку нормальності соляної кислоти беруть до уваги об'єм

$$V_{\text{HCl}} = 24,55 - 2 \cdot 0,03 = 24,49\text{мл.}$$

Робочий титрований розчин кислоти зберігають в склянці з резиновою пробкою. На склянку наклеюють етикетку, на якій вказують нормальність кислоти, дату встановлення нормальності, вихідні речовини, по яких встановлювали концентрацію кислоти, індикатор і фамілію виконавця.

Встановлення по вуглекислому натрію. Реакція протікає по рівнянню



З рівняння випливає, що грам – еквівалент Na_2CO_3 рівний половині молекулярної маси, тому 1л 0,1н. розчину містить $M.в/2 \cdot 10 = 5,29\text{г}$ вуглекислого натрію. Наважку переносять в мірну колбу, розчиняють у воді і розчин доводять до мітки.

З реакції видно, що в точці еквівалентності утворюється розчин хлористого натрію та вугільна кислота, яка розкладається на воду і вуглекислий газ, який в свою чергу випаровується з розчину. Проте, значна кількість вугільної кислоти залишається в розчині і говорить про слабокислу реакцію. Концентрація вуглекислої кислоти в насиченому розчині рівна приблизно $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; перша константа дисоціації $K_1 = 10^{-6,5}$ або $pK_1 = 6,5$. З цих даних визначають рН в точці еквівалентності по відношенню

$$pH = \frac{1}{2} pK - \frac{1}{2} \lg C_{\text{кисл.}} = 3,3 + 0,65 = 3,95.$$

Відповідно для титрування треба взяти індикатор з показником титрування $pT = 4$. Найкраще для цього підходить метилоранж. Метилчервоним користуватися не можна, бо його показник титрування лежить в більш лужній області. З метилоранжем необхідно вести титрування до слабо червоного забарвлення.

Повністю точно можна провести титрування, якщо перед закінченням визначення видалити з розчину кип'ятінням вуглекислий газ. Потім розчин охолоджують і дотитровують до переходу забарвлення індикатора з жовтого в оранжевий.

Для встановлення нормальності кислоти відбирають в конічну колбу 25мл 0,1н. розчину вуглекислого натрію. До вмісту колби приливають 2 – 3 краплі метилоранжу і розчин титрують із бюретки розчином соляної кислоти до появи оранжево – червоного кольору. Роблять не менше трьох паралельних титрувань, і для визначення нормальності беруть середнє із трьох добре співпадаючих результатів.

Встановлення нормальності кислоти по окремих наважках. Для кожного паралельного титрування беруть

окрему невелику наважку вихідної речовини і розчиняють її у 20 – 25мл води. Величина наважки повинна бути такою, щоб на титрування витрачалося приблизно 25мл 0,1н. розчину.

Відповідно, для кожного титрування потрібно відважити вихідної речовини

$$V = 0,001 NVE = 0,001 \cdot 0,1 \cdot 25 \cdot E = \frac{E}{400} \text{ г}$$

Встановлення нормальності по окремим наважкам займає більше часу, але цей спосіб найбільш точний і тому застосовний для відповідальних аналізів.

Встановлення нормальності неводного розчину кислоти. Нормальність кислоти встановлюють по 0,1н. водному розчині вуглекислого натрію або гідроксиду натрію, застосовуючи в якості індикатора метилоранж або метилчервоний. Техніка титрування така сама як і у водних розчинах.

2.4. Приготування робочого титрованого розчину лугу

Для титрування використовують розчини гідроксидів калію і натрію. Розчин їдкого натру більш придатніший, бо його можна одержати вільним від домішок карбонатів. Інколи користуються розчинами гідроксиду барію, який не містить карбонатів, не розчинний у воді та не випадає в осад. Проте, гідроксид барію не зручно використовувати в тих випадках, коли досліджуваний розчин містить солі, які утворюють з катіонами барію осад, наприклад, сульфати і т.д. Крім того, із розчину гідроксиду барію при його взаємодії з вуглекислим газом повітря поступово

виділяється осад вуглекислого барію, який забиває бюретки і крани. По цій причині нормальність розчину поступово змінюється і її необхідно час від часу перевіряти.

Часто готують 0,1н. розчин їдкого натру, а точну концентрацію встановлюють по вихідній речовині.

При будь – якому способі приготування необхідно розчиняти розчини водою, яка не містить вуглекислого газу. При кип'ятінні чи при зберіганні вода поступово втрачає вуглекислий газ, який виділяється в повітря, і після досягнення рівноваги концентрація розчиненого CO_2 не перевищує $1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Помилкам, що пов'язані з присутністю карбонатів в такій невеликій концентрації часто запобігають. Якщо немає впевненості в тому, що відсутній CO_2 , то необхідно зробити спеціальну пробу. До 300 – 500мл води додають 2 – 3 краплі фенолфталеїну і розчин титрують 0,1н. розчином їдкого натру до появи рожевого забарвлення. При цьому проходить така реакція



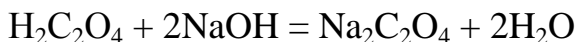
Кількість 0,1н. розчину, використаного на титрування, не повинно перевищувати 0,2 – 0,3мл. В цьому випадку вміст вуглекислого натрію в розчині їдкого натрію, що приготований на такій воді, складає 0,05%, що не показує помітного впливу на результати аналізу.

При постійному користуванні робочими розчинами лугів краще склянку з лугом з'єднати з бюреткою так, щоб повністю запобігти дотику розчину з атмосферою, що містить вуглекислий газ. Для цього склянки закривають пробкою з двома отворами; в одне з них вставляють хлоркальцієву трубку з натронним вапном, в друге – склянну трубку для з'єднання з бюреткою. Бюретку наповнюють лугом, висмоктуючи повітря через резинову

трубку, з'єднану з відводом бюретки. Між отвором і резиноюю трубкою приєднують ще одну хлоркальцієву трубку, що наповнена натронним вапном,

Головними вихідними речовинами для встановлення титру розчинів лугів є щавлева кислота, бензойна кислота, кислий фталевокислий калій, янтарна кислота. Рідше використовують $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Встановлення нормальності розчину їдкою натрію.
Встановлення по щавлевій кислоті. Реакція між щавлевою кислотою та їдким натром протікає по такому рівнянню



Грам – еквівалент щавлевої кислоти рівний половині молекулярної маси, тобто $126,07/2 = 63,04$. Для встановлення нормальності розчину достатньо приготувати 250мл 0,1н. розчину кислоти. Наважку перекристалізованої і висушеної кислоти переносять в мірну колбу ємністю 250мл, розчиняють у воді, яка не містить вуглекислого газу, доводять об'єм до розчину мітки і добре перемішують.

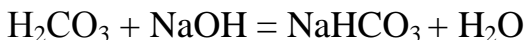
Щавлева кислота слабка кислота, тому для титрування беруть слабкий індикатор, наприклад, фенолфталеїн. В точці еквівалентності утворюється щавлевокислий натрій, який як і сіль слабкої кислоти та сильної основи, має в розчині лужну реакцію; рН цього розчину можна визначити по рівнянню

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_2 + \frac{1}{2} \lg C_{\text{солі}}$$

Для щавлевої кислоти $\text{pK}_2 = 4,2$. Концентрація солі в кінці титрування 0,1н. кислоти рівна приблизно $5 \cdot 10^{-2}$. Тому

$$pH = 7 + 2,1 - 0,65 = 8,45$$

Титрування з фенолфталеїном ($pT = 9$) є точним тільки тоді, коли розчин не містить вуглекислий газ. Якщо він присутній, то на титрування затрачається більше розчину їдкого натру, червоне забарвлення індикатора з'явиться після закінчення реакції



Для визначення нормальності розчину їдкого натру відбирають піпеткою в конічну колбу 20 – 25мл 0,1н. розчину щавлевої кислоти, додають до розчину 2 – 3 краплі фенолфталеїну і титрують їдким натром до появи незникаючого червоного кольору (при взбовтуванні протягом 1 – 2хв.). Роблять паралельно 3 – 4 паралельних титрувань і для визначення нормальності беруть середнє з результатів, що добре збігаються.

Встановлення по робочому титрованому розчині соляної кислоти. Менш точніший, адже при роботі може проходити накладання помилок одного зразка, що допущені при встановленні нормальності соляної кислоти по вихідній речовині та нормальності лугу по соляній кислоті. Тому таке титрування проводять для перевірки правильності встановлення нормальності обох робочих титрованих розчинів.

При встановленні нормальності розчину лугу по соляній кислоті придатні і сильні, і слабкі індикатори. Внаслідок присутності в розчині їдкого лугу вуглекислого натрію краще титрувати з метилоранжем.

Для встановлення нормальності розчину лугу з метилоранжем в конічну колбу ємністю 100мл відбирають піпеткою 20 – 25мл розчину їдкого натру, додають до

розчину 2 – 3 краплі метилоранжу і титрують з бюретки робочим розчином соляної кислоти до появи оранжевого забарвлення. При такому порядку титрування допускається деяка помилка, бо невелика кількість соляної кислоти йде на реакцію з індикатором. Цю помилку можна вирахувати контрольним досвідом.

3. Методи окислення – відновлення

3.1. Значення методів окислення – відновлення, їх характеристика та класифікація

Окисно – відновні методи титрування поряд з кислотно – основними методами широко використовуються в практиці заводських та науково – дослідних лабораторіях. Цими методами можна визначати різноманітні органічні та неорганічні речовини. Наприклад, за допомогою ред–окс–методів визначають вміст неорганічних, органічних, елементорганічних сполук, мономерів, полімерів, мінеральних добрив, лікарських та медичних препаратів, біологічних та харчових продуктів.

Основою реакції в методах окислення – відновлення є зміна валентності, що викликана зміною кількості електронів зв'язаних з даними атомами або групами атомів. Схематично цю реакцію виражають так



Елемент (іон чи група іонів) $A_{\text{окис}}$ реагує з елементом B , що взятий в нижчому ступені окислення ($B_{\text{окис.}}$). При цьому елемент A переходить у відновлену форму $A_{\text{відн}}$, а елемент B – окислену форму $B_{\text{окис.}}$.

Багато процесів окислення та відновлення елементів і їх сполук можна провести електрохімічним шляхом, окремо для елемента A та елемента B . При цьому $A_{\text{окис}}$ приєднує електрони (катодний процес) і перетворюється в $A_{\text{відн}}$. Елемент $B_{\text{відн.}}$ може віддавати електрони (анодний процес) і переходить у $B_{\text{окис.}}$. Реакції, які проходять можна зобразити наступними рівняннями



де n – число електронів.

Проведення процесів електрохімічним шляхом дає можливість визначити найбільш важливі характеристики реагуючих компонентів. Наприклад, для елемента A це енергія спорідненості вищого ступеня окислення $A_{\text{окис.}}$ з електронами при переході у відновлену форму $A_{\text{відн.}}$. Інтенсивність притягнення електронів до окисленої форми $A_{\text{окис}}$ при переході її у відновлену форму можна визначити і виразити у формі *окислювального потенціалу* в вольтах. Чим більша його величина, тим більш сильнішим окисником є $A_{\text{окис.}}$ і навпаки.

Окислювальний потенціал для реакції зміни валентності має таке ж значення, як і проведення розчинності для процесів утворення та розчинення осадів або константи дисоціації кислот і основ для кислотно – основних процесів. Реакція (7) буде йти вправо тільки тоді, якщо $A_{\text{окис}}$ притягуватиме електрони сильніше, ніж $B_{\text{окис.}}$.

Якщо розчин містить і $A_{\text{окис}}$, і $A_{\text{відн}}$ в рівних та досить великих концентраціях, наприклад, 1М, тоді процес (8) буде йти в двох напрямках, і деякий зсув рівноваги внаслідок приєднання чи віддачі електронів не буде суттєво змінювати концентрацію.

Знак потенціалу і його числове значення в вольтах визначається потенціометром. Якщо, як було сказано, взято розчин 1М по відношенню $A_{\text{окис}}$, і $A_{\text{відн}}$, то вимірювання дає величину нормального окислювального потенціалу, який позначається через E_0 .

Знаючи окислювальні потенціали переходів $A_{\text{окис}} / A_{\text{відн}}$ і $B_{\text{окис}} / B_{\text{відн}}$, можна передбачити напрямок процесу при 1М

концентраціях реагуючих речовин, розрахувати потенціали в інших умовах.

При зміні відношення концентрацій окислювальний потенціал також змінюється. Чим вищий відносний вміст окисленої форми, тим вищий окислювальний потенціал. Чим більша концентрація відновленої форми, тим нижчий окислювальний потенціал системи. Окислювальний потенціал, який характеризує систему при різних змінних умовах позначається E_x . Зв'язок величин E_x і E_0 виводяться на основі законів термодинаміки та виражається формулою Нернста

$$E_x = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A_{\text{окис}}]}{[A_{\text{відн}}]},$$

де E_x – потенціал системи в даних конкретних умовах;

E_0 – нормальний потенціал;

R – газова стала;

T – абсолютна температура;

n – число електронів у даному електронно – іонній рівновазі;

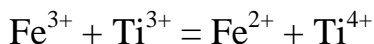
F – число Фарадея (96500к)

Підставляючи значення сталих величин, а також коефіцієнт переходу від натуральних логарифмів до десятинних, одержимо

$$E_x = E_0 + \frac{0,06}{n} \lg \frac{[A_{\text{окис}}]}{[A_{\text{відн}}]}$$

Цією формулою користуються при розрахунках впливу концентрації реагуючих іонів на окислювальний потенціал.

При 1М концентраціях, очевидно, $\lg 1/1 = 0$ і $E_x = E_0$. Якщо змішати, наприклад, розчини, одно молярні по відношенню до іонів Ti^{3+} , Ti^{4+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , то буде йти реакція



Дійсно, вирази для потенціалів реакцій будуть мати вигляд

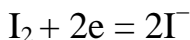
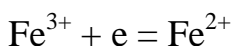
$$E_x' = E_0' + 0,06 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0,77 + 0,06 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$E_x'' = E_0'' + 0,06 \lg \frac{[Ti^{4+}]}{[Ti^{3+}]} = 0,77 + 0,06 \lg \frac{[Ti^{4+}]}{[Ti^{3+}]}$$

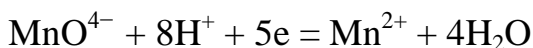
При 1М концентраціях $E_x' = E_0' = 0,77V$ і $E_x'' = E_0'' = 0,1V$. Внаслідок реакції концентрація іонів трьохвалентного заліза зменшується, а концентрація іонів двохвалентного заліза збільшується. Таким чином, потенціал першої електронно – іонної рівноваги ($Fe^{3+} + e \leftrightarrow Fe^{2+}$) поступово зменшується. Навпаки, потенціал другої електронно – іонної рівноваги ($Ti^{3+} \leftrightarrow Ti^{4+} + e$) збільшується, так як трьохвалентний титан йде на відновлення заліза, при чому утворюється чотирьохвалентний титан. Таким чином, під час взаємодій різних потенціалів двох електронно – іонних процесів зменшується. Рівновага зупиниться при такому співвідношенні концентрацій, коли два потенціали E_x' і E_x'' стануть рівними. В даному випадку це пройде при наступному значенні потенціалу

$$E_x' = E_0'' = \frac{E_0' + E_0''}{2} = 0,44\text{В}$$

Окисно – відновний потенціал залежить і від рН розчину. Деякі електронно – іонні процеси зміни валентності не залежать від рН розчину, бо водневі іони не входять в рівняння реакцій. Наприклад, такі процеси



Проте, більшість елементів в окисленій формі (інколи у відновленій) знаходяться в розчині у вигляді складних (комплексних) кисневмісних іонів. В таких випадках електронно – іонна реакція йде зазвичай з безпосередньою участю іонів водню, наприклад,



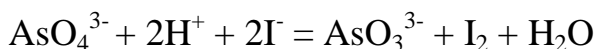
Із цього рівняння видно, що відновлення перманганату зв'язане не тільки з приєднанням 5 електронів. Одночасно проходить процес руйнування складного іону MnO_4^{4-} , при чому іони кисню зв'язуються з іонами водню, утворюючи молекули води. В загальній енергетичній характеристиці реакції ця сторона процесу має дуже велике значення. Окислювальний потенціал в таких випадках залежить не тільки від концентрації окисленої (MnO_4^{4-}) і відновленої (Mn^{2+}) форм, але також і від концентрації іонів водню

$$0,06 \quad [\text{MnO}_4^{4-}] [\text{H}^+]^8$$

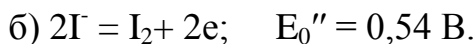
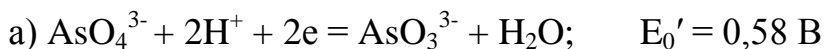
$$E_x = E_0 + \frac{0,06}{5} \lg \frac{1}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Таким чином, при зміні рН на одиницю значення дробу, що стоїть після знаку логарифму, змінюється в 10^8 раз.

Вплив концентрації водневих іонів характерний, наприклад, для реакції, на якій основане йодометричне визначення миш'яку:



Розглянемо дві електронно іонні реакції:



Окислювальний потенціал системи б в широких межах не залежить від рН розчину. В реакції а проходить не тільки приєднання двох електронів до п'ятивалентного миш'яку; необхідно частково зруйнувати складний іон арсенату, а точніше зв'язати один іон кисню, для чого необхідно витратити два іони водню. Таким чином, з урівненням реакції а, вираз потенціалу матиме вигляд

$$E_x' = E_0' + \frac{0,06}{5} \lg \frac{[\text{AsO}_4^{3-}] [\text{H}^+]^2}{[\text{AsO}_3^{3-}]}$$

При 1М концентрації всіх реагуючих компонентів, в тому числі і іонів водню, матимемо

$$1 \cdot 1^2$$

$$E_x' = E_0' + 0,03 \lg \frac{\quad}{1} = E_0' = 0,58 \text{ В}$$

Цей потенціал дещо вищий, ніж потенціал для системи б, і тому в сильно кислому середовищі п'ятивалентний миш'як виділяє йод з йодистого калію. При більш високій кислотності (6 – 10н. НСl) можна визначити миш'якову кислоту по кількості виділеного йоду.

При зниженій кислотності потенціал для системи а поступово зменшується. Наприклад, при рН = 7 і 1М (або взагалі рівних) концентраціях AsO_4^{3-} і AsO_3^{3-} :

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-7},$$

знаходимо

$$E_x = E_0 + \frac{0,06}{5} \lg [\text{H}^+]^2 = 0,58 + 0,03 \lg (10^{-7})^2 = 0,58 - 0,42 = 0,16 \text{ В}$$

Таким чином, при зміні середовища від сильно кислої до нейтральної окислювальний потенціал системи а зменшується на 0,42В. Тепер потенціал системи $\text{AsO}_4^{3-} / \text{AsO}_3^{3-}$ став менший, ніж потенціал системи $\text{I}_2 / 2\text{I}^-$, тому йод може окисляти трьохвалентний миш'як до п'ятивалентного і в нейтральному середовищі миш'якову кислоту та її солі можна титрувати розчином йоду.

3.2. Індикатори методів окислення та відновлення

При титруванні, в основі якого лежать реакції окислення та відновлення, змінюється окислювальний потенціал розчину; найбільш різка зміна спостерігається поблизу точки еквівалентності. Тому здавалося б, що найкращими індикаторами повинні бути речовини, які змінюють забарвлення при визначеному окислювальному потенціалі розчину, подібно до того як при кислотно – основному титруванні користуються індикаторами, які змінюють забарвлення при відповідному рН розчину.

Невелика частина індикаторів має суттєві недоліки. В залежності від рН розчину зазвичай змінюється значення потенціалу, при якому спостерігається перехід індикатора з одної форми в другу. Деколи зміна забарвлення проходить досить повільно або утворюються інші проміжні сполуки.

З іншої сторони при найбільш розповсюджених методах – перманганатометрія, йодометрія – мають добре розроблені та перевірені методики для визначення багатьох речовин. В першому випадку індикатори не застосовуються, тому що робочий розчин (перманганат) інтенсивно зафарбований; в другому випадку добре відоме застосування чутливого спеціального індикатора – крохмалю. Використовують декілька різних типів індикаторів:

1. Специфічні реактиви в якості індикаторів. В деяких методах в якості індикаторів застосовують речовини, які є специфічними реактивами. Таким чином, в кінці титрування спостерігається зникнення або поява забарвлення, що характерна для даного робочого розчину або для даної визначуваної речовини. До цієї групи можна віднести марганцевокислий калій, тому що навіть невеликий надлишок іонів перманганату, після досягнення точки еквівалентності, дає інтенсивне забарвлення. В йодометрії (при титруванні йодом і тіосульфатом)

застосовується крохмаль. При титруванні солей трьохвалентного заліза робочим розчином відновника (наприклад, $TiCl_3$) в якості індикатора застосовується роданід калію, при чому в точці еквівалентності спостерігається обезбарвлення розчину. Індикатори даної групи мають специфічний характер, вони не застосовні в інших методах, – наприклад, при титруванні бромуватокислим калієм або дихромокислим калієм. Такі індикатори в багатьох випадках дуже зручні та дають добрі результати.

2. Індикатори, що змінюють забарвлення в залежності від окислювального потенціалу розчину. Основна перевага цих індикаторів – можливість застосування їх для різних робочих розчинів. В залежності від умов можна підібрати для титрування даної визначаючої речовини підходящий робочий розчин (окисник або відновник) для того, щоб реакція проходила стехіометрично та достатньо швидко. Можливе також диференціальне титрування суміші декількох окисників або відновників з різними значеннями потенціалів. Основні труднощі, які виникають, пов'язані з впливом рН розчину та недостатньою швидкістю зміни забарвлення. Індикатори даної групи характеризуються рівновагою окисленої форми ($Ind_{окис}$) і відновленої форми ($Ind_{відн}$), які мають різне забарвлення



Відповідний вираз для окислювального потенціалу має вигляд

$$E_x = E_0 + \frac{0,06}{n} \lg \frac{[Ind_{окис}]}{[Ind_{відн}]}$$

При титруванні доливають до розчину невелику кількість індикатора тоді, як в розчині міститься значна кількість реагуючих речовин (визначаюча речовина та продукти реакції з робочим розчином). Таким чином, окислювальний потенціал розчину визначається цими речовинами, а в залежності від потенціалу розчину змінюється стан рівноваги індикатора. До цієї групи індикаторів належать: дифеніламін, фенілантранілова кислота, варіаміновий голубий.

3. Необоротні індикатори. Зміна забарвлення всіх вище названих індикаторів проходить зворотно; якщо надлишок окисника викликає появу забарвлення, то додавання відновника приводить до зникнення забарвлення. Такі індикатори не зручні в роботі. При недостатньо сильному перемішуванні під час титрування в деяких частинах розчину утворюється місцевий надлишок окисника, який викликає обезбарвлення індикатора. При подальшому перемішуванні розчину місцевий надлишок окисника зникає внаслідок реакції з невід титрованою визначаючою речовиною. Проте, забарвлення індикатора при цьому не відновлюється, та при недостатньому досвіді роботи нерідко отримується неправильний результат. У випадку титрування з необоротними індикаторами знебарвлення розчину не є надійною ознакою кінця титрування. Після знебарвлення необхідно додати ще трохи індикатора. Якщо в розчині дійсно знаходиться деякий надлишок окисника, то знову введений індикатор знебарвлюється. Якщо забарвлення залишається, необхідно продовжувати титрування. Практичне значення необоротні індикатори мають тільки при титруванні бромуватокислого калію. В якості індикатора беруть, звичайно, метилоранж

або метилчервоний. Індикатори спочатку зафарбовані в червоний колір, бо титрування ведеться в кислому середовищі. При додаванні розчину до бромату калію, бром, що виділився реагує спочатку з визначаючою речовиною, а після окислення поступово вступає в реакцію з індикатором, руйнуючи його. При цьому розчин знебарвлюється або слабо зафарбовується в жовтий колір від надлишку бром.

Характерні особливості методів окислення – відновлення:

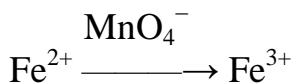
1. Точні, прості та не вимагають великих затрат часу.
2. Їх застосовують не тільки для визначення вмісту сполук, які легко окислюються чи відновлюються, а й для речовин, які не піддаються окисленню чи відновленню.
3. Ред–окс титрування можна реалізувати не тільки індикаторними, але й без індикаторними, інструментальними методами.
4. Визначення проводять методами прямого, оборотного, косвенного титрування.
5. Титрування окисниками та відновниками застосовне для всіх середовищ.
6. Дозволяють використовувати диференційоване титрування двох - і трьохкомпонентних сумішей.
7. Деякі окисники або відновники, що використовуються для приготування стандартних розчинів, легко отримують в хімічно чистому вигляді і тому придатні для встановлення стандартних розчинів по точній наважці.
8. Поєднання окисно – відновних методів з методами кислотно – основного і комплексонометричного титрування, а також з методами попереднього

розділення та концентрування відкриває великі можливості їх практичного застосування в різних областях.

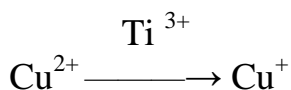
Всі ред-окс-методи класифікуються в залежності від характеру основного титранта, що використовують для даного конкретного випадку титрування індивідуальної сполуки чи окремих компонентів аналізованої суміші речовин. Наприклад, метод, оснований на окисленні перманганатом, називають перманганатометрією, на окисленні йодом – йодометрією, сполуками хрому (VI) – хроматометрією; на відновленні аскорбіновою кислотою – аскорбінометрією, на відновленні сполуками Ti^{III} – титанометрією і т.д.

3.3. Способи титрування

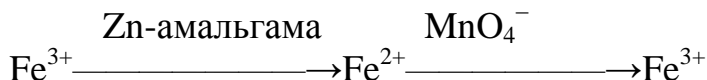
Як правило окисники титрують розчинами відновників, а відновники – розчинами окисників. Наприклад, сполуки низьких ступенів окислення багатьох елементів (Fe^{II} , Cr^{II} , Mn^{II} , Ti^{III} , V^{IV} , U^{IV}) окислюють в сполуки вищих ступенів окислення (Fe^{III} , Cr^{III} , Mn^{IV} , Ti^{IV} , V^V , U^V) титруванням такими сильними окисниками, як перманганат, біхромат та інші:



Сполуки вищих ступенів окислення багатьох елементів відновлюють в їх сполуки нижчих ступенів окислення титруванням такими сильними відновниками, як Sn^{II} , Cr^{II} , Ti^{III} , і т.д.

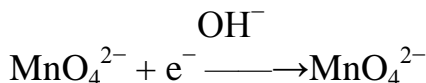
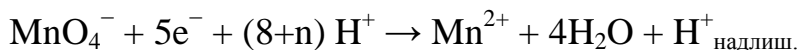


Дуже часто визначуваний окисник попередньо відновлюють до низького ступеня окислення, а потім титрують стандартним розчином другого окисника:



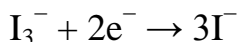
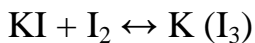
3.4. Титранти, що використовуються в методах окислення – відновлення

1. Перманганат калію в кислому, нейтральному та лужному середовищі: (KMnO_4 один із самих сильних окисників.)

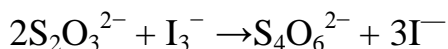


Точку еквівалентності визначають по рожевому забарвленні надлишку реагента, індикаторними та інструментальними методами.

2. Йод у вигляді розчину в водному розчині KI:



Основною речовиною, що застосовна в йодометричних методах титрування в якості відновника є тіосульфат натрію:

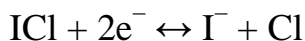


Титрування йодом проводять в нейтральних чи карбонатних, фосфатних, боратних та інших буферних розчинах. Для визначення точки еквівалентності використовують візуальні, індикаторні та інструментальні методи.

Методи титрування йодом широко використовуються для визначення неорганічних та органічних сполук.

3. Сполуки йоду, що проявляють властивості окисників:

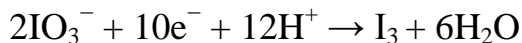
монохлорид йоду



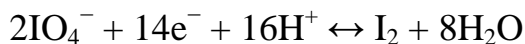
гіпойодити натрію та кальцію



йодат калію



періодат калію та йодна кислота



Точки еквівалентності встановлюють візуальними та індикаторними методами. Сполуки йоду використовують для визначення органічних та неорганічних сполук.

4. Хромат та біхромат калію і хромовий ангідрид, які є сильними окисниками. Титрування проводять в кислому середовищі індикаторними і без індикаторними методами. Основними реагентами, що застосовують в хроматометрії в якості відновників є вільні метали (редуктор Джонса), сполуки Fe^{II} , гідроксіон.
5. Сполуки хрому (II), що відрізняються сильними відновними властивостями. В якості розчинників використовують водні розчини хлориду і сульфату хрому (II). Титрування проводять в кислому середовищі в атмосфері індиферентних газів (азоту чи діоксиду вуглецю) для запобігання окислення Cr^{II} до Cr^{III} киснем повітря. Точку еквівалентності встановлюють індикаторним або потенціометричним методом.

Сполуки хрому (II) використовують для титрування високо зарядних іонів та іонів благородних металів, а також багатьох органічних речовин (барвників, хінонів, нітросполук).

6. Сполуки церію (VI), що є сильними окисниками. Вихідні реагенти, які застосовують для приготування титрованих розчинів — комплексні церати типу $(\text{NH}_4)_2[\text{CeX}_n]$, де X – NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} . Титрування ведуть в кислому розчині. Дякуючи тому, що солі Ce^{IV} використовують для приготування стандартних розчинів, стійкі, титровані розчини сполук Ce^{IV} можна приготувати і по точній наважці вихідного препарату. Для індикації точки еквівалентності використовують індикаторні та інструментальні методи. Розчини сполук Ce^{IV} застосовують для титрування неорганічних та органічних сполук.

7. Бромат калію являється сильним окисником:



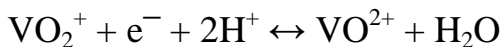
$$E^0_{\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-} = + 1,5\text{В}$$

Стандартні розчини готують розчиненням точної наважки KBrO_3 , до якої додають бромід калію. В точці еквівалентності при додаванні однієї надлишкової каплі стандартного розчину виділяється бром:



Титрування ведуть в кислому середовищі в присутності азоіндикаторів, що змінюють своє забарвлення внаслідок окислення азогрупи вільним бромом.

8. Сполуки ванадію (V) , що проявляють в кислому середовищі окислювальні властивості:



В сильно кислому середовищі VO^{2+} є відновником. Розчини ванадату встановлюють по стандартним розчинам біхромату, перманганату, йоду, оксалату та солі Мора. Точку еквівалентності визначають індикаторним методом в присутності фенілантранілової кислоти.

9. Аскорбінова кислота, яка володіє відновними властивостями. Вона являється однією з небагатьох органічних речовин, застосовних для приготування стандартних розчинів:



де АК – аскорбінова кислота;

ДГАК-- дегідроаскорбінова кислота.

Стандартні розчини встановлюють аскорбінову кислоту по йоду, йодату калію в присутності йодиду калію. Точку еквівалентності встановлюють індикаторним та інструментальним методами.

10. Сполуки титану (III) є сильними відновниками. Титровані розчини сполук титану (III) готують розчиненням хлориду чи сульфату титану (III) і встановлюють по біхромату чи перманганату калію. Внаслідок легкого окислення Ti^{III} киснем повітря титрування ведуть в атмосфері інертного газу в

кислому середовищі. Точку еквівалентності встановлюють, користуючись ред-окс-індикаторами.

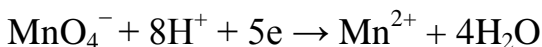
В методах окислення – відновлення застосовують й інші реагенти:

- окисники – перкупрати (сполуки Cu^{III}), плюмбати (сполуки Pb^{IV}), гексаціаноферати (III), H_2O_2 , хлорамін Ті;
- відновники – хлорид олова (II), гідрохінон, сполуки миш'яку (III), хлорид міді(I), H_2O_2 .

Проте, ці сполуки не мають важливого значення.

3.5. Титрування перманганатом

Приготування робочого титрованого розчину марганцевокислого калію. Перманганат – іон в сильно кислих розчинах окислює більшість речовин, відновлюючись при цьому до іону двохвалентного марганцю



$$E_0 = 1,5\text{В}$$

В зв'язку з високим окислювальним потенціалом перманганату, його можна використати для титрування майже всіх кислот, які можуть окислюватися.

Основною умовою титрування перманганатом є висока кислотність середовища. Окислювальний потенціал сильно залежить від рН розчину, що видно з рівняння

$$E_x = E_0 + \frac{0,06}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Тому кількість кислоти, що потрібна для визначення, не можна розрахувати по стехіометричному урівненню реакції. Якщо додати до розчину необхідну по рівнянню кількість кислоти, то в кінці титрування, внаслідок виходу кислоти на реакцію, концентрація водневих іонів сильно зменшується. Це приводить до зниження потенціалу, а також до побічного процесу – виділення осаду диоксиду марганцю. Необхідно, щоб розчин був приблизно 1н. по відношенню до кислоти.

Часто для підкислення використовують сірчану кислоту. Соляна кислота менш придатна для цього, бо при цьому можливе окислення іонів хлору перманганатом або іншими окислами, що утворюються при основній реакції. Тому солянокислі розчини використовують тільки в тих випадках, якщо це необхідно для переведення в розчин аналізуючого матеріалу. Азотна кислота, особливо та, що містить сполуки азоту, не застосовна тому, бо вона може викликати ряд побічних процесів.

В слабо кислих, нейтральних і лужних розчинах в кінці титрування виникає побічний процес. Аніони перманганату реагують з утвореними раніше катіонами двоцвального марганцю, окислюючи Mn^{2+} до MnO_2



Реакція використовується для визначення двоцвального марганцю; для цієї мети створюють середовище, яке ближче до нейтрального. При визначенні інших речовин, у випадку недостатньої кількості розчину, ця реакція приводить до помилок і точка еквівалентності спостерігається не чітко.

При титруванні перманганатом зазвичай не використовують індикатор, особисте забарвлення реактиву

достатньо інтенсивне. Для титрування дуже розведеними розчинами (0,01н. і слабші) деколи використовують в якості індикатора дифеніламін або фенілантранілову кислоту.

Як видно з реакцій, грам – еквівалент марганцевокислого калію рівний п'ятій частині молекулярної маси, тобто $158/5 = 31,6\text{г}$. Зазвичай використовують 0,1н. розчини; для приготування 1л 0,1н. розчину беруть 3,16г KMnO_4 .

Марганцевокислий калій не володіє властивостями вихідної речовини; його сіль часто містить незначну кількість різних сполук, головною з яких є диоксид марганцю, що утворюється при відновленні перманганату. Концентрація розчинів KMnO_4 деякий час після приготування поступово змінюється. Це приводить до того, що розчин марганцевокислого калію точно заданої концентрації не готують із точної наважки; нормальність розчину встановлюють по будь – якій вихідній речовині.

Для приготування розчину необхідно брати свіжо приготовану дистильовану воду. При стоянні в дистильовану воду попадають суміші органічних кислот, які поступово окислюються перманганатом, що приводить до зменшення концентрації розчину. Диоксид марганцю, що утворюється при відновленні перманганату органічними речовинами, каталітично прискорює руйнування перманганату з виділенням кисню. Тому для приготування розчину марганцевокислого калію дистильовану воду краще повторно перегнати, додаючи до неї перед перегонкою трохи перманганату та лугу. Це важливо у випадку приготування розчину перманганату з наважки чистого препарату або з фіксалялу. При користуванні не перегнаної повторно дистильованої води необхідно перечекати деякий час, поки не закінчиться окислення органічних речовин, а після цього відділяють

фільтруванням через скляний фільтр осад диоксиду марганцю. Паперовий фільтр не використовують, бо KMnO_4 при цьому частково відновлюється.

Розчини марганцевокислого калію необхідно захищати від пилуки. В лабораторіях його зберігають в темній пляшці, що сполучена скляним сифоном з бюреткою. Пляшка закривається корком або пробкою з двома отворами. Через один отвір проходить скляний сифон, що з'єднаний з бюреткою; в другий отвір вставляють U – подібну трубку, що заповнена ватою, щоб захистити від попадання пилуки.

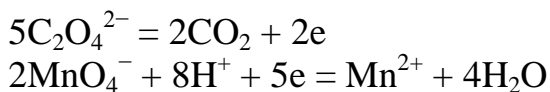
Не можна зберігати розчини KMnO_4 на світлі, а особливо під дією сонячних променів, бо під впливом світла проходить відновлення. Запобігши цьому 0,1н. розчини стійкі і їх концентрація змінюється дуже повільно. Проте, нормальність необхідно перевіряти час від часу по будь – якій вихідній речовині.

Розчини 0,01н. менш стійкі і їх не можна зберігати довго. При необхідності титрування 0,01н. розчином його готують шляхом розведення 0,1н. розчину перед визначенням.

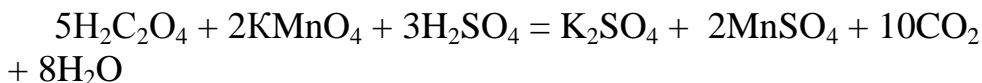
Для приготування 0,1н. розчину відважують на технічних терезах 3,16г KMnO_4 , переносять в літрову мірну колбу і розчиняють в 300 – 400мл дистильованої води. Розчинення йде досить повільно, тому його прискорюють добрим перемішуванням. Кінець розчинення визначити важко, бо кристали KMnO_4 не видно в зафарбованому в фіолетово – червоний колір розчину. Після повного розчинення, розчин розбавляють в колбі до мітки дистильованою водою і добре перемішують.

Вихідними речовинами служать щавлева кислота і щавлевокислий натрій, триоксид миш'яку, залізо – амоній – сульфат та інші речовини.

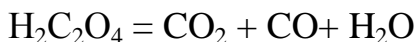
Встановлення нормальності KMnO_4 по щавлевій кислоті або щавлевокислому натрію. Реакція окислення щавлевої кислоти перманганатом протікає по рівнянні



або



Насправді процес окислення проходить значно складніше. Для встановлення нормальності розчин KMnO_4 доливають до розчину щавлевої кислоти, який нагрітий до $70 - 80^\circ\text{C}$. Не слід нагрівати розчин до кипіння, бо це приводить до часткового руйнування щавлевої кислоти



При кип'ятінні проходить частинне руйнування перманганату з виділенням кисню.

Гарячий розчин щавлевої кислоти краще готувати, доливаючи до холодного розчину кислоти в кип'ячу воду або нагріваючи цей розчин на водяній бані. При нагріванні розчину на плитці вода випаровується, та на стінках колби на границі розчину з повітрям утворюється плівка сухої щавлевої кислоти, яка може розкладатися в наслідок перегріву верхньої частини колби гарячим повітрям.

До гарячого розчину щавлевої кислоти доливають 10 – 15мл розведеної (1:4) сірчаної кислоти. При недостатній

кислотності проходить побічний процес – виділяється осад диоксиду марганцю.

При титруванні доливають спочатку кілька крапель розчину KMnO_4 і чекають коли розчин знебарвиться. Відновлення наступних порцій робочого розчину йде дуже швидко. Кінець титрування визначають по з'явленню незникаючого рожевого забарвлення. В цей момент долитий деякий незначний надлишок розчину, який можна визначити холостим дослідом. Для цього беруть в конічну колбу об'єм дистильованої води, що рівний кінцевому об'єму титрую чого розчину, та доливають до неї розчин KMnO_4 в такій кількості, щоб інтенсивність рожевого забарвлення в обох розчинах була однакова. Кількість розчину KMnO_4 , що долитий до води при проведенні такого контрольного дослідю, відділяють від кількості розчину KMnO_4 , що пішов на титрування.

3.6. Йодометрія. Титрування йодом.

Методи, що основані на виділенні або поглинанні йоду, займають особливе місце в положенні серед інших методів окислення і відновлення. Особливості йодометрії характеризуються не високим окислювальним потенціалом йоду при переході в йодид, доброю зворотністю цієї реакції, а також слабкою залежністю від рН розчину та присутності комплексоутворювачів.

Йодометричні методи використовують як для визначення відновників, так і для визначення окисників.

Сильні відновники визначають прямим титруванням робочим розчином йоду. Перехід йоду в йодид не зв'язаний з утворенням будь – яких проміжних продуктів окислення, тому різні побічні процеси спостерігаються рідко. Якщо з

розчинів видалений кисень, то титрування йде значно точніше, ніж в інших методах.

Більш слабкі відновники, як наприклад, солі закисного заліза або міді, не можна титрувати йодом в звичайних умовах. Проте, потенціал таких систем можна знизити, вводячи в розчин необхідні комплексоутворювачі та титрують розчином йоду.

Добре відомі методи визначення ряду металів у порошках, які містять частково окис металу (наприклад, цинкова пилюка). Реакція в цих випадках йде повільно, тому визначення часто ведуть по методу залишків. Наважку речовини обробляють визначеною кількістю робочого розчину йоду, а після закінчення реакції, титрують надлишок йоду робочим розчином сірчанокислового натрію.

Визначення виконується по методу заміщення наступним методом. До розчину окисника додають надлишок йодистого калію, при чому виділяється еквівалентна окиснику кількість йоду. Йод, що виділився титрують розчином сірчанокислим натрієм. Цим способом встановлюють нормальність розчинів перманганату, біхромату, бромату і визначають вільні галоїди, їх кислі кислоти та відповідні солі, а також трьохвалентне залізо, п'ятивалентний ванадій.

З реакції $I_2 + 2e = 2I^-$ видно, що окислювальний потенціал основної реакції йодометрії не залежить від рН середовища; тільки в лужному середовищі (при рН > 8 або 9) виникає побічний процес утворення аніону йодної кислоти (IO^-). Різні комплексоутворювачі (пірофосфат, фтори та ін.) також не впливають на величину потенціалу йоду. Між іншим потенціал багатьох інших окисно – відновних систем дуже залежить від рН розчину та інших умов. Ці особливості розширяють можливості йодометричних визначень. Умови середовища обирають в

залежності від властивостей визначаючої речовини. Цим методом можливе диференціальне визначення деяких окисників та відновників.

В суміші, що містить сполуки трьох-, п'ятивалентного миш'яку, можна визначити кожен з них йодометричним методом. В сильно кислому середовищі в присутності йодистого калію п'ятивалентний миш'як виділяє еквівалентну кількість йоду, який титрують розчином сірчаноокислого натрію. В іншій пробі розчину в нейтральному середовищі титрують трьохвалентний миш'як робочим розчином йоду.

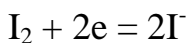
При аналізі миш'якоокислої міді визначають, як миш'як, так і мідь. В кислому розчині мідь реагує з йодистим калієм, виділяючи еквівалентну кількість йоду, який титрують сірчаноокислим натрієм. В другій пробі розчину зв'язують мідь в комплекс шляхом винноокислого натрію і титрують аніон AsO_3^{3-} робочим розчином йоду.

Нарешті, можливе йодометричне визначення сильних кислот, а також солей слабких основ (хлористий алюміній). Визначення основане на реакції



В методі йодометрії використовують два робочі розчини. Один з них, розчин йоду, що використовується для визначення відновників. Другий розчин, сірчаноокислий натрій, використовується для визначення кількості йоду, що виділився при реакції між йодистим калієм та окисником, тобто застосовується для визначення окисників.

Приготування робочого розчину йоду. Відновлення йоду проходить по реакції



З рівняння видно, що кожна молекула йоду приєднує два електрони; відповідно, грам – еквівалент йоду рівний атомній вазі, тобто 126,91. Для приготування одного літру 0,1н. розчину беруть 12,7г йоду. Реакція йоду з різними відновниками володіє високою чутливістю, тому часто застосовують 0,05 або 0,02н. розчини.

Йод дуже погано розчинний у воді тому для приготування розчину йоду користуються розчином КІ. Йодистого калію необхідно брати не менше, ніж трьохкратна кількість у порівнянні зі взятою наважкою йоду. Чистий йод помітно випаровується, тому при зважуванні на аналітичних терезах важко взяти точну наважку.

Для запобігання помилки у зважуванні в бюксі розчиняють в невеликій кількості води йодистий калій, який взяли в трьохкратній кількості по відношенню до розрахованої кількості йоду. Після того, як розчин матиме температуру навколишнього повітря (при розчиненні КІ проходить охолодження), закривають бюкс кришкою та зважують його на аналітичних терезах. Потім зважують на технічній вазі необхідну кількість сухого йоду та переносять наважку в бюкс з розчином йодистого калію. В концентрованому розчині КІ проходить швидке розчинення йоду, випаровування розчину якого значно менше, ніж випаровування в твердому вигляді. Бюкс закривають кришкою та знову зважують. Точну наважку йоду знаходять по різниці двох зважувань.

Розчин йоду в йодистому калію переливають з бюкса через лійку в мірну колбу, промивають бюкс водою та доводять об'єм розчину в колбі до мітки. Нормальність розчину знаходять, розділивши величини взятої наважки на 0,001г – екв. і на об'єм розчину

$$N = \frac{g}{0,001 \cdot E \cdot V},$$

де N – нормальність розчину йоду;

g – наважка йоду, г ;

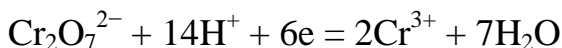
E – грам – еквівалент йоду;

V – об'єм розчину, мл.

3.7. Титрування біхроматом, броматом та ванадатом

Високий окислювальний потенціал перманганату являється інколи недостатком. Тому в якості робочих розчинів часто застосовують інші окисники: біхромат, ванадат і бромат.

Титрування біхроматом. Робочий розчин $K_2Cr_2O_7$ зазвичай готують, користуючись точною наважкою чистого препарату. Розчин відрізняється доброю стійкістю при зберіганні. При титруванні різних речовин проходить відновлення до трьохвалентного хрому



$$E_0 = 1,36В$$

Утворені солі трьохвалентного хрому зафарбовують розчин в зелений колір (інколи в залежності від температури та інших умов у фіолетовий). Тому, не дивлячись на інтенсивне забарвлення іонів біхромату, необхідно застосовувати індикатор; в якості індикатора беруть дифеніламін або фенілантранілову кислоту.

Окислювальний потенціал іонів біхромату дуже сильно залежить від кислотності розчину. Відповідно з рівнянням можна записати

$$E_x = E_0 + \frac{0,06}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

Тому титрування біхроматом необхідно проводити в сильно кислому розчині; під час титрування розчин повинен бути приблизно 1н. по відношенню до іонів водню.

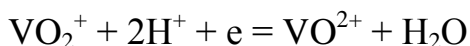
За допомогою робочого розчину двохромовокислого калію можна визначити майже всі речовини, які визначають за допомогою марганцевокислого калію. Виключенням є випадки, коли необхідний дуже високий окислювальний потенціал, наприклад, при титруванні чотирьохвалентного ванадію, перекисною водню, нітритів. Титрування двохромовокислим калієм (хроматометрію) використовують для визначення трьохвалентного заліза після його відновлення. При титруванні двохромовокислим калієм утворення різних активних проміжних продуктів не спостерігається або має менше значення, ніж при роботі з перманганатом.

Титрування розчинами солей п'ятивалентного ванадію. Сполуки п'ятивалентного ванадію являються окисниками, при чому ванадій може відновлюватися до різної валентності (4,3,2); це викликає деякі незручності, бо необхідно кожен раз брати до уваги строго визначені умови.

Простіше титрувати розчин відновника до тих пір, поки в розчині не з'явиться невеликий надлишок п'ятивалентного ванадію. При цьому, якщо в попередніх стадіях титрування і одержувались сполуки дво- і трьохвалентного ванадію, вони будуть реагувати з доданим

розчином п'ятивалентного ванадію з утвореними сполуками чотирьохвалентного ванадію. Якщо при титруванні застосовують в якості індикатора фенілантранілову кислоту, то зміна її забарвлення спостерігається при наявності слідів п'ятивалентного ванадію у рівновазі з чотирьохвалентним.

Солі ванадію знаходяться в розчині у вигляді різних комплексних іонів; так, п'ятивалентний ванадій утворює солі ва наділу VO_2^+ , а також сполуки полііону $\text{V}_3\text{O}_6^{3+}$ та ін. (в залежності від кислотності та аніонного складу розчину). Тому рівняння реакції відновлення являється тільки приблизним



$$E_0 = 1,0\text{В}$$

Методи титрування розчинами солей п'ятивалентного ванадію розроблені В.С.Сирокомським. В якості робочого титрованого розчину окисника використовується трьохвалентний ванадій в якості робочого титрованого розчину відновника. Використання методів, оснований на титруванні сполуками ванадію різної валентності, об'єднано під назвою ванадатометрією.

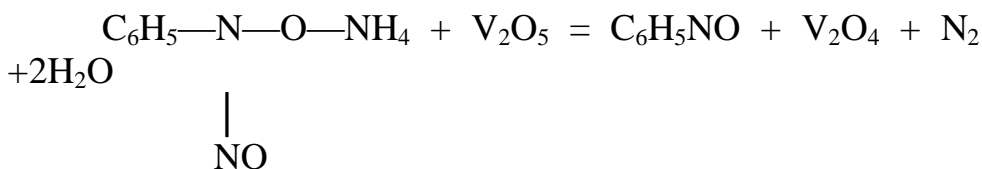
Окислювальний потенціал системи $\text{V}^{\text{V}} + e = \text{V}^{\text{IV}}$ і нижче, ніж окислювальні потенціали описаних вище окисників. В ряді випадків необхідно підвищити потенціал. Це досягається при збільшенні кислотності розчину.

Робочий титрований розчин зазвичай готують із точної наважки хімічно чистого препарату ванадій кислого амонію NH_4VO_3 . Наважку розчиняють у воді, потім до розчину додають надлишок сірчаної кислоти (з розрахунку на бн. концентрацію останньої в кінцевому об'ємі) і

розбавляють водою в мірній колбі. Розчин стійкий при зберіганні.

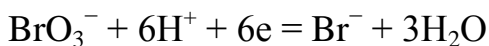
Титрування кислим розчином ванадій кислого амонію можна використовувати для тих визначень, що виконуються методом двох ромового кислого калію (і навпаки). Більш специфічне значення має визначення деяких органічних сполук, а також ряду металів, які осаджуються такими органічними реактивами, як купферон, диметилгліоксим.

Осади зазвичай проколюють і зважують у вигляді окислів. Осад можна відфільтрувати, промити і обробити надлишком робочого титрованого розчину ванадій кислого амонію. Купферон, що зв'язаний раніше з тим чи іншим катіоном, при нагріванні окислюється п'ятивалентним ванадієм. Реакція проходить по рівнянні



Потім осад п'ятивалентного ванадію титрують розчином солі двохвалентного заліза в присутності фенілантранілової кислоти.

Титрування броматом (броматометрія). В кислому розчині KBrO_3 являється сильним окисником. Електронно – іонну реакцію відновлення іонів бромату можна представити рівнянням

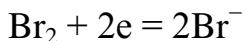


$$E_0 = 1,4\text{В}$$

Приведена реакція вважається схематичною і нормальний потенціал – визначеною величиною. В достатньо кислому розчині рівновага між іонами бромату та іонами броміду неможлива, бо вони взаємодіють між собою, виділяючи вільний бром:



Таким чином, окисником є бром, потенціал якого значно нижчий, ніж потенціал бромату

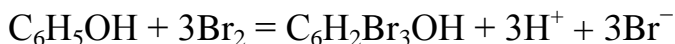


$$E_0 = 1,05\text{В}$$

Кінцевим продуктом є бром.

Робочий титрований розчин готують як завжди, користуючись точною наважкою чистого препарату бром кислого калію. При необхідності нормальність розчину встановлюють йодометричним методом. Розчин стійкий при зберіганні. Часто при приготуванні розчину до нього додають надлишок бромистого калію, щоб при титруванні в кислому середовищі полегшити виділення броду.

Використовують бром кислий калій (в присутності KBr) для визначення ряду органічних сполук. Ці сполуки реагують також з іншими окисниками, і на основі кількості затраченого реактиву не вдається розрахувати вміст речовини. Бродування багатьох органічних сполук проходить досить швидко. Наприклад, визначення фенолу засноване на утворенні трибромфенолу



Цей тип реакції приймається для визначення катіонів, які осаджуються оксихіноліном. Промитий осад оксихіноліна розчиняють в соляній кислоті, і виділений оксихінолін титрують (в присутності KBr) розчином бромату. Оксихінолін реагує з чотирма атомами броду.

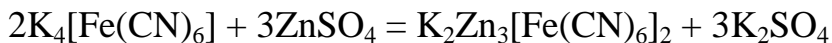
Як індикатор використовують метилоранж або метил червоний. Внаслідок необоротності забарвлення, титрування вимагає деяких навичок. В зв'язку з цим інколи додають визначений надлишок титрованого розчину $KBrO_3$, при чому виділяється бром, надлишок якого потім визначають йодометричним методом.

4. Методи осадження та комплексоутворення

4.1. Загальна характеристика методів

Реакції осадження та комплексоутворення рідко використовують при прямому титруванні. При утворенні осадів не рідко спостерігаються явища адсорбції, що заважають точному встановленню точки еквівалентності. Осад, що випав заважає спостерігати за забарвленням індикатора. Часто використовують титрування солями срібла (аргентометрія) Цим методом визначають аніони.

Використовуються реакції осадження при яких в точці еквівалентності проходить зміна окислювального потенціалу розчину. Наприклад, визначення цинку



До робочого розчину заліzosиньородного калію додають не багато $K_3[Fe(CN)_6]$; ця сіль є окисником і в кислому розчині викликає забарвлення дифеніламіну. На початку титрування, при надлишку солі цинку обидва аніони $[Fe(CN)_6]^{4-}$ і $[Fe(CN)_6]^{3-}$ знаходяться в осаді. Сполука

$K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ менш розчинна, ніж сполука аніону $[Fe(CN)_6]^{3-}$, тому відношення концентрацій іонів $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ в розчині над осадами збільшується. Це приводить до підвищення окислювального потенціалу у відповідності з формулою Нернста

$$E_x = E_0 + 0,061g \frac{[Fe(CN)_6]^{3-}}{[Fe(CN)_6]^{4-}}$$

Окислювальний потенціал системи ще більше збільшується під час титрування, бо іони $[Fe(CN)_6]^{4-}$ витісняють в розчин іони $[Fe(CN)_6]^{3-}$ з більш розчинної солі цинку. Таким чином, в процесі титрування забарвлення дифеніламіну посилюється. Проте, після точки еквівалентності в розчині з'являється надлишок реактиву – іонів $[Fe(CN)_6]^{4-}$. У відповідності з формулою Нернста величина окислювального потенціалу різко знижується і дифеніламін знебарвлюється.

Реакції комплексоутворення в розчині ідуть ступінчасто і часто не вдається визначити границю між окремими ступенями. Тому комплексні сполуки використовують для того, щоб запобігти шкідливому впливу окремих іонів при різних методах аналізу, і досить рідко – при прямому титруванні.

4.2. Титрування солями срібла (метод осадження)

Титрування хлоридів в нейтральному середовищі (метод Мора). Визначення основане на утворенні осаду хлористого срібла. В якості індикатора використовують хромово кислий калій K_2CrO_4 , який після досягнення точки еквівалентності утворює з надлишком срібла цегельно –

червоний осад Ag_2CrO_4 . Хромово кисле срібло, як сіль слабкої кислоти розчиняється при збільшенні концентрації водневих іонів. Тому метод використовують головним чином для титрування нейтральних розчинів хлоридів. Кислі розчини можна попередньо нейтралізувати лугом по фенолфталеїну, а потім прилити до них розведеної оцтової кислоти до зникнення забарвлення індикатора.

Метод не можна використовувати в присутності ряду інших аніонів (наприклад, CO_3^{2-} , PO_4^{3-}), які реагують в нейтральному розчині з іонами срібла. Титруванням іонів хлору з індикатором K_2CrO_4 часто користуються при аналізі природної води; проте, внаслідок високої вартості срібла, замість цього метода користуються титруванням азотнокислої ртуті $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

Необхідну концентрацію індикатора можна розрахувати наступним чином. В точці еквівалентності концентрація іонів срібла та іонів хлору повинні бути рівними. Відповідно,

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{\text{PP}_{\text{AgCl}}} = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5}.$$

Для утворення в цих умовах осаду хромово кислого срібла необхідно, щоб концентрація іонів CrO_4^{2-} була рівна

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{\text{PP}_{\text{AgCrO}_4}}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{10^{-12}}{(10^{-5})^2} = 0,01\text{н.}$$

Зазвичай додають 1 – 2 краплі насиченого розчину хромово кислого калію, що приблизно відповідає визначеній концентрації.

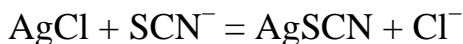
Титрування хлоридів в кислому середовищі (метод Фольгарда). Кислі (а також лужні) розчини хлоридів можна попередньо нейтралізувати і визначити хлориди, як вказано вище. Проте, точна нейтралізація розчину не завжди зручна, особливо в присутності солей алюмінію, заліза. Крім того, поряд з аніонами хлору в досліджуваному розчині можуть бути присутні і інші аніони (наприклад, CO_3^{2-}), які також осаджуються іонами срібла. Тому інколи необхідно визначати вміст хлоридів в кислих розчинах.

Визначення ведуть по методу залишків. До досліджуваного розчину додають надлишок робочого титрованого розчину азотнокислого срібла, а потім залишок срібла титрують роданідистим калієм (або амонієм). В якості індикатора використовують розчин азотнокислого заліза або залізних квасців. Після точки еквівалентності з'являється надлишок іонів родану, які утворюють з іонами трьохвалентного заліза забарвлений в червоний колір комплекс $[\text{FeSCN}]^{2+}$.

Титрування залишку азотнокислого срібла роданідистим калієм в присутності осаду хлористого срібла викликає деякі труднощі. Порівняння розчинності двох величин

$$\text{PP}_{\text{AgCl}} = 10^{-10} \text{ та } \text{PP}_{\text{AgSCN}} = 10^{-12}$$

показує, що розчинність роданідистого срібла менша, тому надлишок іонів родану може, хоч і повільно, реагувати з осадом хлоридистого срібла



В кінці титрування деякий надлишок іонів родану утворює зафарбований комплекс з іонами заліза. Це

забарвлення інколи буває не стійким і зникає при взбовтуванні, бо осад роданістого срібла містить зазвичай деяку кількість адсорбованих іонів срібла; тому необхідно титрувати до появи стійкого червоного забарвлення. Проте, в цей час може проходити вказана вище взаємодія; таким чином, важко точно визначити точку еквівалентності. Щоб запобігти помилкам можна попередньо відфільтрувати осад хлористого срібла, а потім фільтрат разом з промивними водами титрувати розчином роданістого калію.

Значно простіше використати інший спосіб. Перед титруванням роданідом до розчину додають 1 – 2мл чотирьох хлористого вуглецю (або хлороформу). Цей важкий розчинник (який не змішується з водою) змочує поверхню осаду хлористого срібла та запобігає взаємодії осаду з іонами родану.

Титрування з адсорбційними індикаторами. При титруванні іонів хлору розчином солі срібла частинки осаду хлористого срібла заряджені негативно до тих пір, поки в розчині знаходиться надлишок іонів хлору. Поблизу точки еквівалентності частинки осаду віддають адсорбовані іони хлору і після точки еквівалентності адсорбують іони срібла, набуваючи позитивний заряд. Зміна заряду частинок осаду сильно впливає на адсорбцію інших речовин, що знаходяться в розчині.

Деякі органічні розчинники при адсорбції їх на поверхні осаду різко змінюють забарвлення. Якщо титрувати хлориди розчином азотнокислого срібла в присутності флуоресцеїну спостерігається наступне. При відсутності осаду флуоресцеїн має жовто – зелене забарвлення та не змінює її від додавання хлоридів або введення іонів срібла (окремо). До тих пір, поки при титруванні в розчині знаходиться надлишок іонів хлору, флуоресцеїн також не змінює забарвлення. Флуоресцеїн –

сполука кислотного характеру та утворює зафарбовані аніони, які не адсорбуються на позитивно заряджених частинках осаду. Після точки еквівалентності, внаслідок адсорбції іонів Ag^+ , осад набуває позитивного заряду, що викликає адсорбцію барвника, при чому поверхня осаду зафарбовується в яскраво рожевий колір.

Слід додавати меншу кількість індикатора, в іншому випадку в розчині залишається багато не адсорбованого індикатора, і тому перехід забарвлення виходить менш інтенсивним.

Титрування флуоресцеїном необхідно вести в нейтральному розчині, бо при збільшенні концентрації водневих іонів зменшується дисоціація флуоресцеїну і таким чином, послаблюється адсорбція його аніонів. Деякі інші барвники (частково сполуки основного характеру) можна використовувати для титрування в кислому середовищі.

Адсорбційні індикатори можна використовувати для визначення йодидів в присутності хлоридів, а також при методах титрування, оснований на утворенні інших осадів, **в частині** нерозчинних солей свинцю. Відомо також застосування змішаних адсорбційних індикаторів.

4.3. Визначення хлору в органічних сполуках

Більшість органічних сполук, в склад яких входить хлор, містить його в неіонній формі. Тому необхідно попередньо розкласти органічну речовину і перевести хлор в іонну форму. Для цього існують різні методи: нагрівання речовини в запаяній трубці з азотною кислотою (метод Каріуса), проколювання його з металічним калієм чи магнієм, дія перекисню натрію в нікелевій бомбі.

Простіший спосіб полягає в спалюванні органічної речовини в атмосфері кисню на платиновому каталізаторі. 8 – 10мг аналізуючої проби висипають на аркуш беззольного фільтрованого паперу. Потім фільтрований папір складають конвертом так, щоб наважка речовини знаходилась всередині; поздовжня частина паперу залишається при цьому не загорнутою у вигляді смужки. Пакетик поміщають в петельку із платинової проволочки, що впаяна в скляну трубку, яка закріплена в резиновій пробці.

В конічну колбу наливають 10мл 2н. розчину їдкого натру і 4 – 5капель пергідролю і наповнюють колбу киснем із балону. Не загорнутий кінчик фільтрованого паперу підпалюють, скляну трубку з закріпленою наважкою швидко вносять в колбу і щільно закривають її пробкою. В атмосфері кисню фільтрований папір з наважкою речовини швидко згорає. Продукти згорання, що містять хлор в мінералізованій формі, поглинають розчином їдкого натру, збовтуючи вміст колби 5 – 10хвилин. Після цього виймають пробку і споліскують стінки колби дистильованою водою. В одержаному розчині можна тепер визначити хлор меркурметрично, по методу Фольгарда або іншими методами. В першому випадку в колбу додають біля 10мл 2н. розчину азотної кислоти з таким розрахунком, щоб довести рН розчину приблизно до двох (проба індикаторної смужки). Розчин кип'ятять 3 – 5хв., охолоджують, розводять водою до 100мл, додають 5 капель 2% спиртового розчину дифенілкарбазону і титрують 0,01н. розчином азотнокислої ртуті до появи фіолетово – синього забарвлення. Закінчуючи визначення по методу Фольгарда, одержаний після поглинання продуктів згорання розчин підкислюють 10 – 15мл 6н. розчину азотної кислоти, додають 10мл 0,01н. розчину азотнокислого срібла і

відтитрують надлишок останнього 0,01н. розчином роданідистого амонію.

Описаний метод придатний для визначення бромиду та сірки. Сірка після згорання речовини, поглинання продуктів згорання водою та дії перекисню водню перетворюється в H_2SO_4 .

4.4. Фторометрія

Іони фтору утворюють у водних розчинах різні комплексні (інколи нерозчинні) сполуки з алюмінієм, залізом, кремнієм, цирконієм, ураном, титаном та іншими елементами. Деякі сполуки (наприклад, фтористий алюміній) розчинні у воді, але дуже мало дисоціюють і майже не піддаються гідролізу. Ці властивості сполук фтору широко використовуються в хімічному аналізі для визначення ряду елементів, а також для визначення іонів фтору.

Осадження важкорозчинних фтори дів. Для визначення фтору колись використовували осадження його у вигляді фтористого кальцію. Проте, цей осад помітно розчинний ($\text{PP}_{\text{CaF}_2} = 4 \cdot 10^{-11}$); як відомо, створити концентрацію іонів кальцію, достатню для практично повного осаження іонів фтору, неможливо. Крім того, осад фтористого кальцію в слабо кислих і в нейтральних розчинах утворює колоїдні розчини і тому дуже погано відділяється фільтруванням, а в лужних розчинах разом з ним осаджується зазвичай CaCO_3 .

Для вагового та об'ємного методів визначення іонів фтору найбільше значення має осаження подвійної солі PbFCl . Ця сполука утворюється у вигляді добре відфільтрованого осаду при обробці розчинних фторидів надлишком насиченого розчину хлористого свинцю (або

суміші азотнокислого і хлористого свинцю). Осад $PbFCl$ промивають і зважують або аналізують об'ємним методом, наприклад, шляхом титрування розчином азотнокислого срібла іонів хлору, зв'язаних в осад $PbFCl$. Крім названих сполук, дуже важко розчинні фториди багатьох рідкоземельних металів.

Утворення важкорозчинних комплексних сполук фтору. Із цієї групи реакцій найбільше значення має утворення сполук типу кріоліту $Na_3[AlF_6]$; аналогічні важкорозчинні комплекси утворюють іони трьохвалентного заліза та трьохвалентного хрому. Ці сполуки використовуються для визначення названих елементів, а також для вагового та об'ємно – аналітичного їх визначення. В останньому випадку необхідно взяти до уваги те, що склад осаду в звичайних умовах не точно відповідає формулі, а точніше вміст фтору в ньому менше ($2 AlF_3 \cdot 5NaF$); кріоліт $Na_3[AlF_6]$ стійкий тільки в присутності виділеного надлишку фтористого натрію в розчині.

Утворення розчинних малодисоційованих сполук. Деякі фториди добре розчинні у воді, але мало дисоціюють. Тому можливий ряд визначень, що оснований на утворенні таких солей. Так, наприклад, розчин азотнокислого або хлористого алюмінію, внаслідок гідролізу, має кислу реакцію по метил червоному. Такий розчин можна титрувати розчином фтористого натрію. При цьому утворюється малодисоційований фтористий алюміній



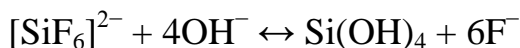
Таким чином, в точці еквівалентності спостерігається перехід забарвлення метил червоного.

Аналогічна реакція застосовується при визначенні фтору. Ряд методів визначення фтору оснований на

утворенні малодисоційованих фтори дів торію або цирконію (ThF_4 або ZrF_4). В якості індикатора беруть алізарин (натрієва сіль алізарин сульфокислоти), який є дуже чутливим реактивом по відношенню до торію та цирконію, утворюючи з ними сполуки зафарбовані в червоно – фіолетовий колір. Розчин фтористого натрію, що використовують титрують в слабо кислому середовищі робочим розчином азотнокислого торію та цирконію. Метод використовують для визначення малих кількостей фтору в природній воді та в різних матеріалах.

Кислотно – основні реакції комплексних фторидів.

Найбільш важлива реакція цієї групи наступна:

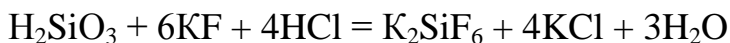


Ця реакція використовується при прямому титруванні кремнефторидів різних металів (Na, K, Ba, Mg та ін.), які застосовують в якості інсектицидів та для інших цілей. Ця реакція в різних формах застосовується і для визначення кремнієвої кислоти.

Наприклад, при обробці кислим розчином фтористого калію, кремнієву кислоту можна перевести у важкорозчинний кремнефторид калію (K_2SiF_6). В присутності надлишку фтористого калію при кімнатній температурі кремнефторид калію не реагує з лугами; тому можна нейтралізувати надлишок вільної кислоти. Після цього розчин розводять водою, нагрівають і титрують лугом.

Другий метод використовують при аналізі силікатів після виділення, фільтрування та промивання осаду кремнієвої кислоти. Осад кремнієвої кислоти, що не містить сторонніх кислот, обробляють надлишком фтористого

калію та визначеним надлишком робочого розчину соляної кислоти. При цьому проходить реакція

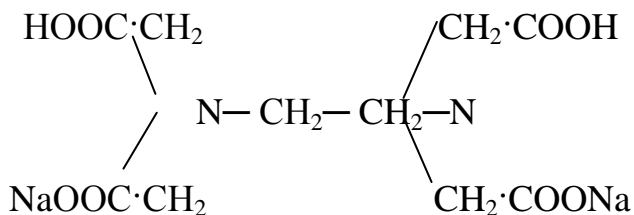


Надлишок кислоти титрують лугом; для повного осадження K_2SiF_6 необхідний надлишок фтористого калію.

4.5. Використання комплексонів

Комплексони – це похідні імінодіоцтової кислоти $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\text{—NH—CH}_2\cdot\text{COOH}$, де NH – аміногрупа.

Найбільш вивчене використання етилендіамінотетраоцтової кислоти (ЕДТА). Вільна кислота мало розчинна у воді, тому зазвичай використовують її двох заміщену натрієву сіль, яка називається трилон Б (звідси термін трилонометрія), або комплексон III



трилон Б

Більшість металів можуть заміщати атоми водню карбоксильних груп ЕДТА, одночасно зв'язуючись координаційно з азотом аміно групи. Утворюються дуже міцні комплексні сполуки з деякими п'ятичленними кільцями. Будова комплексу двох валентного металу можна схематично виразити формулою

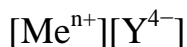
кислоти колір розчину спочатку червоно – фіолетовий, характерний для сульфосаліцилового комплексу заліза. ЕДТА зв'язує залізо, і до кінця титрування фіолетовий колір зникає, залишається лише слабо жовте забарвлення від комплексу заліза з ЕДТА. Титрування іде при слабкому нагріванні.

Група Б. Металохромні індикатори – органічні речовини, часто самі забарвлені та утворюють теж забарвлені сполуки з різними металами. Рівноваги в розчинах досить складні. Ці індикатори, як правило, багатоосновні кислоти. Вони утворюють з визначаючим металом кислі та середні солі, які відрізняються між собою по забарвленні. Деякі комплекси з металами, крім того, змінюють свій колір у визначеному інтервалі рН.

Багато металохромних індикаторів недостатньо стійкі при зберіганні у водних розчинах, тому часто використовують тільки розчини приготовані в день роботи. Зручно також брати ці індикатори у вигляді сухої суміші з хлористим натрієм або азотнокислим натрієм у співвідношенні 1:100. Суміш добре розтирають і перед титруванням висипають її в аналізований розчин.

Такими індикаторами є мурексид, пірокатехіновий фіолетовий, ксиленоловий оранжевий.

Вплив кислотності. ЕДТА – чотирьохосновна кислота, ступінчасті константи її дисоціації відповідають значенням pK : 2,0; 2,7; 6,2; 10,3. $pK_{\text{заг.}} = 21,2$. В комплексі катіон металу заміщає водневі іони двох чи більше карбоксильних груп реактиву. Тому концентрація водневих іонів має велике значення для титрування ЕДТА. **ПРОЧНОСТЬ** комплексів металів з ЕДТА виражається константою дисоціації



$$K_{\text{компл.}} = \frac{1}{[\text{MeY}^{n-4}]},$$

де Y^{4-} - аніон ЕДТА. $pK_{\text{компл.}}$ Для деяких металів має наступні значення:

Таблиця 3

Магній	8,7	ртуть (II)	21,8
Кальцій	10,7	алюміній	16,1
Марганець	13,8	залізо (III)	25,1
Кобальт	16,3	лантан	15,5
Мідь	18,8	лютецій	19,8
Цинк	16,5	індій	24,9
Кадмій	16,5	торій	23,2

Враховуючи умови титрування, беруть до уваги ряд вимог. В точці еквівалентності метал практично повністю, наприклад, на 99%, повинен бути зв'язаний в комплекс. Зв'язування металу в комплекс посилюється з ростом рН. Проте, не можна досить сильно підвищувати рН, бо перед титруванням випаде осад гідроксиду металу. Індикатор при обраному рН повинен утворювати комплекс даного металу, але не дуже **ПРОЧНИЙ – НЕ ПРОЧНЕЕ** комплексу металу з ЕДТА, бо пройде „блокування” індикатора і він не змінить забарвлення поблизу точки еквівалентності.

Визначення деяких катіонів при спільній присутності.

1. *Регулювання кислотності розчину.* Цирконій можна титрувати в присутності майже всіх елементів у середовищі 2н. соляної кислоти, залізо, вісмут і торій – при рН = 2 – 3 в присутності будь – яких двохвалентних елементів, цинк, кадмій, свинець та ін. – при рН = 7 в присутності кальцію та магнію.

Для титрування кальцію та магнію в суміші використовують малу розчинність гідроксиду магнію.

Комплекс магнію з ЕДТА руйнується їдким лугом, виділяючи гідроксид магнію, тоді як комплекс кальцію з ЕДТА стійкий, адже гідроксид кальцію краще розчинний у воді. Тому при $\text{pH} = 10$ (в середовищі аміачного буфера) титрують суму кальцію і магнію. До другої частини досліджуваного розчину додають їдкий луг (без карбонатів) і після осадження гідроксиду магнію титрують кальцій.

2. *Використання маскуючих засобів.* Метод оснований на тому, що один або група металів зв'язуються в комплекси більш міцніші, ніж ЕДТА або осаджуються. Так, алюміній чи титан заважають титруванню рідко земельних та лужноземельних елементів. Проте, алюміній і титан можна замаскувати, зв'язавши їх в міцний комплекс з пірокатехіном. Рідко земельні елементи, а також індій та свинець можна титрувати в присутності цинку, міді, кадмію, кобальту та інших металів, якщо їх можна зв'язати в міцні комплекси з ціанистим калієм. Титруванню цинка, кадмію та ін. заважає ртуть (II), яку легко замаскувати йодидом.

Інколи застосовують інший спосіб. Суміш цинка та кадмію спочатку титрують, потім вносять диетилдитіокарбамат кадмію. Він не руйнує комплекс цинку з ЕДТА, але повністю руйнує комплекс кадмію з ЕДТА, переводячи кадмій в осад – диетилдитіокарбамінат кадмію. В результаті звільняється ЕДТА в кількості, еквівалентній кадмію. Вільну ЕДТА титрують, наприклад, робочим розчином солі цинка.

Крім маскування використовують методи розділення заважаючи іонів осадженням або екстракцією, а після розділення визначають окремі компоненти титруванням ЕДТА.

ДОДАТОК

Характерні реакції на іони

Елемент, іон	Реактив і аналітичний сигнал присутності визначуваного іона
КАТІОНИ	
Калій	У нейтральному або кислому середовищі: 1. $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ – жовтий кристалічний осад. 2. Дипікриламін - оранжево-червоний осад або червоне забарвлення розчину. 3. Забарвлення полум'я - фіолетове, видиме через кобальтове синє скло.
Натрій	1. В нейтральному або слаболужному розчині $\text{KSb}(\text{OH})_6$ - білий кристалічний осад. 2. Забарвлення полум'я - жовте.
Амоній	Реактив Неслера – оранжево-коричневий осад.
Барій	1. В оцтовокислому середовищі K_2CrO_4 або $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{CP}_3\text{COONa}$ – світло-жовтий осад. 2. H_2SO_4 у відсутності Sr^{2+} , Ca^{2+} - білий осад. 3. Краплинна реакція: родизонат натрію в нейтральному розчині дає червоний осад, який не знебарвлюється 2 н розчином HCl . 4. Забарвлення полум'я - жовто-зелене.
Стронцій	Реакції проводять у відсутності Ba^{2+} , крім забарвлення полум'я. 2. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - білий осад. 3. Краплинна реакція: родизонат натрію – червоно-бурий осад, знебарвлюється 2 н розчином HCl . 4. Забарвлення полум'я – червоне.

Кальцій	Мікрокристалоскопічна реакція в H_2SO_4 , форма кристалів у вигляді довгих голок або пластинок.
Алюміній	1. Їдкі луги в надлишку NH_4Cl (твердий) і при кип'ятінні – білий осад. 2. Прожарювання гідроксиду алюмінію із сіллю кобальту – синє забарвлення.

Елемент, іон	Реактив і аналітичний сигнал присутності визначуваного іона
Хром	1. Окислення Cr^{3+} в хромат або біхромат іони. а) бромною водою в лужному середовищі; б) пероксидом водню в лужному середовищі; в) перманганатом в кислому розчині. 2. Сухим шляхом – прожарювання сполук хрому з бурою – перлина забарвлена в зелений колір. Після окислення Cr (III) до Cr (VI). а) бензидин – синє забарвлення; б) AgNO_3 – цеглисто червоний осад.
Залізо (III)	1. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{HCl}$ – синій осад. 2. Роданід – жовто-рожеве забарвлення
Марганець	1. Бензидин – синє забарвлення 2. Аміакат срібла –коричнева пляма.
Нікель	Реактив Чугуєва (диметилгліоксим) + NH_4OH – червоний осад.
Кобальт	1. α -нітро- β -нафтол – синій осад. 2. Сухий спосіб – прожарювання солей кобальту з бурою – перлина синього кольору.
Срібло	Хлоридна кислота – білий осад, розчинний в аміаку, при підкисленні HNO_3 аміачного розчину знову випадає білий осад.
Ртуть (I)	1. Хлоридна кислота – білий осад, який чорніє від дії аміаку. 2. Хлорид олова (II) – чорний осад. 3. Мідна пластинка – сріблясто-біла пляма. 4. Нітрит натрію і нітрат срібла – чорний осад.
Свинець	5. Йодид калію – жовтий осад. Розчинний у гарячій воді, при охолодженні знову випадають

	<p>золотисто-жовті кристали.</p> <p>6. Сульфатна кислота – білий осад, розчинний в лугах; при підкисленні і додаванні CH_3COOH і K_2CrO_4 випадає жовтий осад.</p> <p>7. Дитизон в нейтральному або слаболужному розчині – червоне забарвлення.</p>
Елемент, іон	Реактив і аналітичний сигнал присутності визначуваного іона
Ртуть (II)	<ol style="list-style-type: none"> 1. SnCl_2 – білий, сірий або чорний осад. 2. Мідна пластинка – сріблясто-біла пляма. 3. Йодид калію – червоний осад, який розчиняється в надлишку реактиву. 4. Дитизон – оранжеве забарвлення.
Мідь	<ol style="list-style-type: none"> 1. Аміак у надлишку – синє забарвлення. 2. $\text{K}_4 [\text{Fe} (\text{CN})_6] + \text{HCl}$ – червоно-коричневий осад. 3. Бензидин – синє забарвлення. 4. Дитивон – червоно-буре забарвлення.
Кадмій	$\text{K}_4 [\text{Fe} (\text{CN})_6]$ в нейтральному або слабо кислому розчині – білий осад.
Арсен (III)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Нітрат срібла – жовтий осад. 2. Хлорид олова (II) в присутності концентрованої хлоридної кислоти – чорний осад.
Арсен (V)	Нітрат срібла – осад шоколадно-коричневого кольору.
Стибій (V)	Метилловий фіолетовий – фіолетове забарвлення.
Олово (II)	HgCl_2 – білий, сірий або чорний осад.
Молібден (VI)	1. Роданід калію в присутності хлориду олова (II) – червоне забарвлення, яке екстрагується ефіром.

	2. Метали Zn, Al в присутності HCl – синє забарвлення.
Вольфрам (VI)	1. Хлорид олова в присутності концентрованої хлоридної кислоти – синє забарвлення. 2. Метали Zn, Al в присутності HCl – синє забарвлення.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Федоров О.М. Методична розробка з аналітичної хімії. //Чернівці.-видавництво Чернівецького державного університету.- 1998.- 118 с.
- 2.Мельник М.В. Методичний посібник заналітичної хімії. Якісний аналіз. // Івано-Франківський інститут нафти і газу.- видав. Івано-Франківського інституту нафти і газу – м. Іван-Франківськ. - 1997.
- 3.М.В. Коротун Методична розробка з аналітичної хімії (Якісний аналіз). Для студентів загально технічного факультету. – видав. Чернівецького державного університету. – м. Чернівці. – 1982. – 67 с.
- 4.Жаровський Ф.Г., Пилипенко А.Т., П'ятницький І.В. Аналітична хімія.-К.: Вища школа, 1969.-530с.
- 5.Федоров А.О. Аналітичні реакції та хімічний аналіз.- Чернівці.: Рута, 1997.-120с.
- 6.Барсукова З.А. Аналітична хімія.- М.: Вища школа, 1990.- 239с.
- 7.Шапіро С.А., Шапіро М.А. Аналітична хімія.-М.: Высшая школа,1971.-700с.
- 8.Гороновский И. Т. , Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. К.: Наукова думка , 1974.
- 9.Крешков А.П. Основы аналитической химии.т.1, М.:Химия, 1976.-472с.
- 10.Сегеда А.С. Аналітична хімія.-К.: ЦУЛ, 2002.-524с.
- 11.Алексеев В.Н. Качественный анализ. Ч.4 –М.: Химия, 1972 –584с.
- 12.Пилипенко А. Т., П'ятницький И.В. Аналитическая химия.-М.: Химия, 1990.-т. 1-2 –805с.
- 13.Золотов Ю.А. Очерки аналитической химии.-М.: Химия, 1977.-558с.

14. Лайтинен Г.А. Химический анализ. Изд.4.-М.: Химия, 1979.-240с.
15. Крешков А.П., Ярославцев А.А. Курс аналитической химии. Изд. 4.-М.:Химия,1975.-594с.
16. Крешков А.П. Основы аналитической химии.т.2, М.:Химия, 1976.-480с.
17. Степаненко О.М., Рейтер Л.Г., Ледовських В.М., Иванов С.В. Загальна хімія.// Педагогічна преса. – К.: - 2000. – 780 с.
18. Туркевич М., Владзімірська О., Лесик Р. Фармацевтична хімія. Підручник. Вінниця: Нова книга, 2003. -464 с.
19. Кирхнер Ю. Тонкослойная хроматографія : В двух т. : Пер. С англ.. – М.: Мир, 1981; Т.1 – 616 с.; Т.ІІ – 523 с.
20. Мазор Л. Методи органічного аналізу : Пер. С англ.. – М.: Мир, 1986. – 584 с.
21. Алесковський В.Б., Яцимирський К. Б. Фізико-хімічні методи аналізу // М., Хімія. – 1971. – 347 с.