

**Міністерство освіти і науки України**  
**ХАРКІВСЬКИЙ АВТОМОБІЛЬНО-ДОРОЖНІЙ**  
**УНІВЕРСИТЕТ**

**КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ**  
**«Аналітична хімія. Якісний аналіз»**

Харків  
2026

**Укладачі:**

доц. Даценко В.В.,  
проф. Ненастіна Т.О.,  
доц. Єгорова Л.М.

Конспект лекцій «Аналітична хімія. Якісний аналіз» затверджено  
Методичною Радою ХНАДУ: Протокол №2 від 25.11.2025 р.

## Тема 1

### ОСОБЛИВОСТІ, ПРЕДМЕТ ТА ЗАВДАННЯ СУЧАСНОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ. МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Серед хімічних дисциплін у вищих навчальних закладах України важливе місце в підготовці спеціалістів-хіміків, хіміків технологів посідає аналітична хімія.

**Аналітична хімія** – це наука про методи розділення, ідентифікації та визначення хімічного складу речовин. Під хімічним складом розуміємо склад елементний, молекулярний, фазовий, ізотопний.

**Метою** навчальної дисципліни є надання здобувачам вищої освіти спеціальності «Хімічні технології та інженерія» теоретичних основ аналітичної хімії; комплексу знань теоретичного та практичного рівня, необхідного для освоєння спеціальних предметів, де використовується хімічний аналіз природних та штучних об'єктів, а також для використання отриманих знань у вирішенні різнопланових задач у галузі хімічної інженерії та біоінженерії.

**Предметом** аналітичної хімії як науки є теоретичні та методологічні основи практики хімічного аналізу на сучасному етапі. Таким чином, аналітична хімія як фундаментальна наука розробляє та теоретично обґрунтовує методи хімічного аналізу речовин або їх сумішей.

**Основними завданнями вивчення навчальної дисципліни є:**

- сформулювати базові знання з аналітичної хімії;
- формування теоретичних та лабораторних уявлень для організації та проведення лабораторного хімічного експерименту;
- вимоги щодо знань і вмінь по курсу обмежені знаннями основних теоретичних питань, без яких неможливо вірно користуватися практичними методиками досліджень і виконувати експериментальну роботу;
- перетворити якомога більшу частину теоретичних знань у навички, засвоїти прийоми роботи в хімічній лабораторії, набути досвіду поводження з хімічними реактивами при виконанні експериментальних лабораторних дослідів.

**Практичною задачею** аналітичної хімії є встановлення хімічного складу (якісного та кількісного) речовин або їх сумішей.

**Зміст** аналітичної хімії мінювався за ходом її розвитку, що, в першу чергу, залежало від потреб виробництва та розвитку хімічної науки в цілому. Аналітична хімія займається одержанням інформації про речовинні системи: про природу та кількість складових часток, про їх просторове розташування та локальне розподілення, зміну вмісту компонента за часом.

Українська аналітична хімія може пишатися своїми аналітиками: академіки А.К. Бабко, А.Т. Пилипенко, професор І.В. П'ятницький – київська школа, академіки М.С. Полуєтков, В.А. Назаренко – одеська, професор Н.П. Комарь – харківська, професори Ю.І. Усатенко, В.Т. Чуйко –

дніпропетровська, професор М. Кіш – ужгородська, професор І.О. Шевчук – донецька. Достойне місце займають їх учні. У теперішній час спостерігається новий виток розвитку аналітичної хімії, її межі розповсюдились та поєдналися з усіма природознавчими науками та виробництвом.

Аналітична хімія відіграє велику та важливу роль в соціальному, науковому та технічному прогресі людства і сприяє розвитку таких наук як біологія, геологія, агрохімія, матеріалознавство, фармація і медицина. Її **завданнями** є розробка нових та вдосконалення існуючих методик ідентифікації (якісний аналіз) та визначення (кількісний аналіз) відносного вмісту одного або декількох компонентів у речовині, яку аналізують.

Велике значення аналітична хімія має в промисловому виробництві, де є необхідним постійний аналітичний контроль продукції. За даними хімічного аналізу ґрунтів геологи проводять пошук корисних копалин. За даними аналізу крові лікарі роблять висновок про стан здоров'я людини. Без сучасних методів аналізу не можливий синтез нових хімічних сполук. Аналіз лікарських речовин і відповідних лікарських форм дозволяє зробити висновок про якість ліків. Без аналітичної хімії не може існувати ні одне виробництво, ні одна із сфер життя, побуту, сільського господарства. Не занурилися б в такі глибини геологи, у живу клітину – біологи, у давнину – археологи, якби не розвивалися методи аналітичної хімії. Без аналітиків не можуть працювати виробники сучасних електронних матеріалів, бо концентрації домішок 10–7 % та менше змінюють властивості напівпровідників, особливо чистих речовин. Все це свідчить про те, що сучасна аналітична хімія стала універсальною за розповсюдженням та зв'язками з другими науками. Це і є першою особливістю сучасної аналітичної хімії. Повернемося ще раз до змісту аналітичної хімії.

**Методи аналітичної хімії.** Аналітична інформація існує в самому аналізованому об'єкті, але вона закодована. Задача аналітиків вилучити цю інформацію і розшифрувати її. Щоб вилучити її, необхідно подіяти якимось полем (фізичним, хімічним тощо), тобто прикласти енергію до аналізованої речовини. Для розв'язання цього завдання аналітична хімія розробляє і використовує різноманітні принципи і методи.

**Принцип аналізу** – це явище, на якому ґрунтуються методи аналізу. Наприклад, хімічна взаємодія – це і є принцип аналізу.

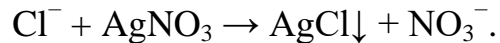
**Методи аналізу** – це стратегія одержання аналітичної інформації безвідносно об'єкта аналізу, наприклад, ваговий аналіз, титриметрія. Більш вузьким поняттям є методика аналізу.

**Методика аналізу** – це тактика одержання конкретної інформації про вміст якогось компонента в речовині (гравіметричне визначення барію у розчині; титриметричне визначення кальцію у крейді, вапняку).

**Класифікація методів аналізу** Усі методи аналізу можна класифікувати за наступними ознаками:

- *за об'єктами аналізу* – неорганічний і органічний аналіз;

• *за ціллю аналізу* – якісний і кількісний. За допомогою якісного аналізу встановлюють принципову вірогідність наявності певної речовини (іону) в даному об'єкті дослідження. Для цього використовують якісні реакції на той чи інший іон. Наприклад, для визначення наявності у воді  $\text{Cl}^-$  - іону проводять якісну реакцію з  $\text{AgNO}_3$ , у результаті якої (при наявності хлорид-іонів) випадає білий осад  $\text{AgCl}$ :



Якісні реакції мають місце практично для всіх іонів. Але знання якісного складу недостатньо для встановлення формули сполуки. Наприклад, до складу каолініту і пірофіліту входять  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , але це різні речовини, бо вони мають відмінні фізичні і хімічні властивості, що зумовлено різним кількісним вмістом компонентів. Кількісний аналіз встановлює кількісний вміст компонентів у речовині або в тому чи іншому середовищі.

• *за способом виконання* – фізичні, фізико-хімічні (інструментальні), хімічні методи аналізу. У **фізичних і фізико-хімічних методах** виявлення і кількісне визначення складових частин речовини, що аналізується, ґрунтується на спостереженні та вимірюванні якоїсь фізичної властивості речовини (наприклад, інтенсивності забарвлення розчину – фотоелектроколориметрія, електропровідності – кондуктометрія, величини електрорушійної сили – потенціометрія тощо). При цьому хімічні реакції з речовиною не проводять, або вони грають допоміжну роль. У **хімічних методах** речовина, яку визначають, зазнає дії хімічного реагенту, тобто спочатку проводиться хімічна реакція, а потім проводять вимірювання якоїсь фізичної властивості речовини. До хімічних методів аналізу відносяться гравіметричний і титриметричний методи аналізу.

• *за масою визначаємої проби* – макро– (значно більше 0,10 г), полумікро– (0,10–0,01г), мікро– (0,01– $10^{-6}$  г), ультрамікро– (менше  $10^{-6}$  г) аналіз.

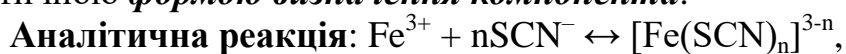
Методи аналітичної хімії можуть бути класифіковані на основі різних принципів або підходів. Їх можна класифікувати за тим явищем, яке застосовується для одержання аналітичної інформації про склад речовин. За цією класифікацією методи поділяють на чотири групи:

1. *Хімічні* методи, в яких використовують хімічні реакції.
2. *Фізико-хімічні* методи ґрунтуються на використанні взаємодії речовини з фізичними полями (електромагнітним, електричним, тощо), цій дії передуює хімічна реакція.
3. *Фізичні* методи аналізу використовують ці ж взаємодії без хімічної реакції.
4. *Біологічні* методи засновані на біохімічних процесах та взаємодії речовини з мікроорганізмами.

Сучасні дослідження в аналітичній хімії повинні задовольняти двом основним вимогам: мати високу точність і швидкість проведення аналізу. До

таких методів, перш за все, відносяться фізичні і фізико-хімічні методи аналізу. Найчастіше їх називають *інструментальними методами аналізу*, оскільки ці методи проводять за допомогою вимірювальних приладів.

Хімічні методи ґрунтуються на хімічних реакціях. Реакції, які застосовують в аналітичній хімії, називають *аналітичними*. Вимоги до цих реакцій: вони повинні мати велику швидкість, тобто бути практично незворотними, надавати аналітичний сигнал про визначуваний елемент. Наприклад, осад  $\text{AgCl}$ , забарвлення розчинів  $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , тощо, свідчать про присутність іонів  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ . Реагент, за допомогою якого розпізнають присутність компонентів, називають *аналітичним реагентом (АР)*, а сполуку, в яку переводять визначуваний компонент – аналітичною *формою визначення компонента*.



де:  $\text{SCN}^-$  – аналітичний реагент;

$[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$  – аналітична форма.

*Методи аналізу класифікують* також за тими завданнями, які вони вирішують:

1. Методи ідентифікації (виявлення) – це якісний аналіз, який вирішує, які компоненти містить аналізований об'єкт.

2. Методи визначення – це кількісний аналіз, який дозволяє знайти кількісний вміст компонентів в аналізованому об'єкті.

3. Методи розділення використовують у якісному і кількісному аналізі. Ці методи необхідні для розділення визначуваних та заважаючих елементів.

У кожній з цих груп методів застосовують і хімічні реакції, і фізичні явища.

Таким чином, *метод аналізу* – це процес переробки аналітичної інформації, яка існує в аналітичному об'єкті і обов'язково пов'язана з аналітичним сигналом.

**Аналітичний сигнал, аналітичний процес.** *Сигналом аналітичної реакції* є ефект, який візуально спостерігають (якісний аналіз) або вимірюють (кількісний аналіз) – це поява осаду ( $\text{BaSO}_4$ ) при визначенні барію, забарвлення розчину  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  при визначенні кобальту,  $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$  при визначенні заліза, утворення газоподібної речовини ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ). У фізико-хімічних методах аналізу – це поглинання або емісія електромагнітного випромінювання, інтенсивність забарвлення, потенціал системи окисник – відновник, сила струму та інше. Такий сигнал називають аналітичним, він є носієм інформації про склад речовини, яку аналізують.

Аналітичний сигнал має *якісну і кількісну* характеристики. Поява осаду  $\text{AgCl}$  – це аналітичний сигнал наявності  $\text{Cl}^-$  у розчині, забарвлення розчину  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  у яскраво синій колір свідчить про присутність  $\text{Cu}^{2+}$ .

Якісні характеристики аналітичного сигналу використовуються для ідентифікації. Кількісні параметри аналітичного сигналу пов'язані з

концентрацією чи кількістю компонента і використовуються в кількісному аналізі.

Аналітичні сигнали можуть бути *специфічними та неспецифічними*. *Специфічним* можна назвати такий сигнал, появи та ідентифікації якого не заважають присутні в аналізованому зразку інші компоненти. В інших випадках сигнал є *неспецифічним*, тому необхідне маскування чи розділення компонентів суміші.

Об'єкт, який аналізують, є носієм статичних аналітичних сигналів, які ми не можемо спостерігати. Їх необхідно перевести в динамічні сигнали, які можна вимірювати. Для цього необхідно провести аналітичний процес, який складається з багатьох стадій (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 Схема стадій аналітичного процесу

Етапи отримання аналітичної інформації	Етапи аналітичного процесу
	1. Вибір методики аналізу.
	2. Пробовідбір.
Кодування аналітичного сигналу (АС)	3. Пробопідготовка (розчинення зразка, одержання аналітичної форми, маскування заважаючих компонентів або розділення, концентрування).
Вимірювання закодованого АС	4. Вимірювання аналітичного сигналу.
Декодування АС	5. Розрахунки і оцінка одержаних результатів

Хімічна реакція, взаємодія речовин з енергетичним полем і є процесом одержання динамічних сигналів, – тобто кодування аналітичних сигналів. *Декодування* – це одержання інформації у вигляді рівняння  $y = f(C)$ , де  $y$  – це кількісна характеристика аналітичного сигналу,  $C$  – концентрація компонента, який визначають. Далі будують графік (рис.1.1) або складають градууювальну таблицю (табл.1.2), за якими в подальшому проводять визначення вмісту аналізованого компонента.

Таблиця 1.2 Градууювальна таблиця

Вміст компонента, $C$	$C_1$	$C_2$	$C_3$
Аналітичний сигнал, $y$	$y_1$	$y_2$	$y_3$

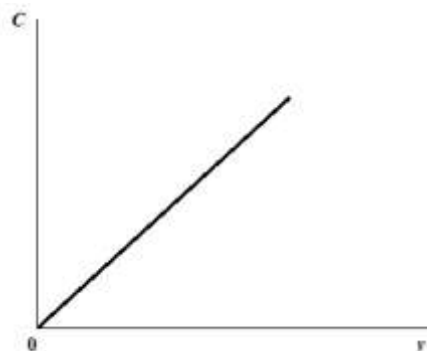


Рис 1.1 Градууювальний графік

Концентрацію  $C$  можна виразити в:

а) моль, ммоль, мкмоль;

б) г, мг, мкг, нг;

в) г/л, мг/мл, мкг/мл, нг/мл; де м – мілі, мк – мікро, н – нано.

Якщо результати подаються в масових одиницях, обов'язково необхідно вказувати об'єм аналізованої проби.

**Інфраструктура аналітичної хімії.** Перед аналітичною хімією стоять як наукові, так і практичні завдання, тобто вона складається з теоретичної аналітичної хімії та аналітичної служби, але інколи аналітичну хімію як науку ототожнюють з аналітичною службою.

Теоретична аналітична хімія вирішує такі *завдання*, як пошук нових та удосконалення існуючих методів аналізу, удосконалення пробопідготовки, винаходи нових аналітичних приладів, синтез нових аналітичних реагентів.

**Винахід нового методу** аналізу – це велике досягнення, у ряді випадків - це наукове відкриття, за ряд методів аналітичної хімії вчені-хіміки одержали Нобелівські премії.

**Практична** аналітична хімія – це і є аналіз, вона застосовує розроблені наукові досягнення для вирішення конкретних завдань аналізу численних об'єктів: промислових, навколишнього середовища, різних типів вод, продуктів харчової промисловості, фармпрепаратів тощо.

**Аналіз** – складне поняття, яке включає:

- 1) якісний та кількісний аналіз;
- 2) валовий (загальний) та локальний аналіз;
- 3) деструктивний та недеструктивний аналіз;
- 4) контактний та дистанційний аналіз; 5) дискретний та безперервний аналіз.

Для проведення аналізу відбирають невелику кількість речовини, величина якої залежить перш за все від обраної методики

**Проба** для аналізу – це частка речовини, яка аналізується. Вона повинна бути представницькою, тобто її склад повинен максимально відповідати складу всієї речовини.

За розміром аналітичної проби аналіз поділяють на декілька груп (табл. 1.3).

Таблиця 1.3 Класифікація методів аналізу

Назва (прийнята раніше і рекомендована IUPAC)	Маса досліджуваної речовини, г	Об'єм досліджуваної речовини, см <sup>3</sup>
Макро-(Грам)-метод	1–10	10–100
Напівмікро-(Сантіграм)-метод	0,05–0,5	1–10
Мікро-(Міліграм)-метод	$10^{-6}$ – $10^{-3}$	$10^{-4}$ – $10^{-1}$
Ультрамикро-(Мікрограм)-метод	$10^{-9}$ – $10^{-6}$	$10^{-6}$ – $10^{-4}$
Субмікро-(Нанограм)-метод	$10^{-12}$ – $10^{-9}$	$10^{-10}$ – $10^{-6}$
Субультрамикро-(Пікограм)-	$< 10^{-12}$	–

метод		
-------	--	--

За проблемами, які вирішуються, аналіз поділяють на:

- 1) ізотопний аналіз, який застосовується найчастіше в археології, геології, радіо-хімії;
- 2) елементний – один з найбільш поширених методів аналізу, який використовується у різних галузях;
- 3) функціональний – визначення функціональних груп сполуки або конкретної молекулярної форми речовини: при аналізі, наприклад, токсичних речовин, необхідно не тільки визначити вміст  $\text{Hg}^{2+}$ , але й сполуку, у вигляді якої вона існує в аналізованій речовині тому, що  $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  більш токсичні, ніж  $\text{Hg}^{2+}$ ;
- 4) молекулярний аналіз – аналіз повітря, газів ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  та інші);
- 5) фазовий аналіз – визначення окремих фаз сплавів, цей аналіз необхідний перш за все металургам.

#### **Вимоги до методів аналізу. Пробовідбір та пробопідготовка.**

Основні вимоги до методів аналізу – *чутливість, правильність, точність, вибірковість, простота виконання, експресність, можливість автоматизації, економічність*. Не всі вони притаманні одному методу чи методиці аналізу. Якщо метод високочутливий, він рідко буває експресним і т. д. *Чутливість, точність, вибірковість* – це метрологічні характеристики методу (методики) аналізу або аналітичної реакції.

При виконанні аналізів не можна одержати абсолютно точні результати, тобто допускаються похибки, які необхідно вміти оцінювати. Похибки класифікують:

- 1) за способом їх виразу – абсолютні та відносні;
- 2) за характером прояву – систематичні та випадкові;
- 3) промахи.

При повторних вимірюваннях аналітичного сигналу систематична помилка повторюється, а випадкова – ні, промахи – це як правило помилка аналітика.

**Чутливість** – це та мінімальна концентрація чи кількість компонента, яку можна ідентифікувати або визначити за допомогою даного методу чи аналітичної реакції. У кількісному аналізі чутливість характеризують СН (нижня визначувана концентрація) та границею визначення (ГВ), в якісному – межею виявлення (МВ).

Правильність результатів аналізу характеризується близькістю до нуля систематичних похибок.

**Відтворюваність** – це близькість результатів аналізів одержаних в різних умовах.

**Збіжність** – це близькість результатів аналізів одержаних в однакових умовах.

**Точність** – це мінімальне відхилення між одержаним результатом і вмістом компонента в аналізованому зразку.

**Селективність (вибірковість)** – це можливість визначення одного елемента в присутності інших. Експресністю називають швидкість виконання аналізу. Цій вимозі більше відповідають фізико-хімічні та фізичні методи аналізу. Застосування ЕОМ (електронна обчислювальна машина) сприяє підвищенню експресності. Спектрометр „Полівак” (Італія) дозволяє визначити 25 елементів. Скорочення визначення одного елемента на одну хвилину дає економію в 750 тисяч доларів за рік, тобто підвищується економічність аналізу. Найбільш автоматизованим є аналіз газів (на 97%). Для цих цілей розроблені різноманітні газоаналізатори ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_x$  та інші). Поєднання двох методів аналізу (гібридні методи), використання обчислювальної техніки сприяють підвищенню селективності і чутливості аналізу: хроматоспектрометр + ЕОМ; екстраційно-спектрофотометричні методи дозволяють не тільки визначати, але й попередньо розділяти складні суміші аналізованих компонентів.

**Пробовідбір.** Для одержання правильного результату аналізу необхідно знати вагомість кожного ступеня аналітичного процесу, його внесок у помилки аналізу. *Перша стадія* – це вибір методу аналізу, який залежить від постановки завдання, необхідної точності (табл. 1.1). Стадії 2 – 4 (табл. 1.1) (пробовідбір, пробопідготовка, вимірювання аналітичного сигналу) є джерелом помилок в аналізі. *Задача аналітика* – звести ці помилки до мінімуму. Для цього необхідно знати тонкощі кожної з цих стадій. В аналітичній лабораторії аналізують тільки частину речовини. *Аналізовану речовину* називають **об’єктом аналізу**, елемент або групу елементів, які визначають, називають часто **компонентами**, частку речовини, яку аналізують, називають **аналітичною пробой або зразком**. *Вимоги до аналізованої проби* – вона повинна відповідати складу аналізованого об’єкту, тобто бути представницькою відносно об’єкта аналізу. Відбір проби є важливою стадією аналітичного процесу, він відповідає за ряд помилок аналізу. Для того, щоб проба відповідала за складом і властивостями складу аналізованого об’єкта, при її відборі необхідно враховувати особливості аналізованого об’єкта. Спочатку відбирають генеральну пробу, яка може складати від 1 до 50 кг. Після усереднення відбирають **лабораторну пробу** (25 г – 1 кг). Лабораторна проба розділяється на три частини. Перша – для попередніх досліджень, друга – для проведення аналізу (аналізована проба), третя – для арбітражу (перевірки).

Пробовідбір залежить від агрегатного стану об’єкта, однорідності та розміру частинок. *Відбір проб речовин в газоподібному стані.* Речовини в газоподібному стані характеризуються високою однорідністю, генеральна проба може бути великого об’єму, ця величина залежить від вмісту аналізованого компонента. Невеликі за об’ємом проби можна відбирати в спеціальні ємкості-бюретки, евакуйовані колби, піпетки, газові камери. Для відбору великих об’ємів газових проб застосовують *аспіраційний спосіб*, тобто прокачують повітря чи газ через тверді чи рідкі поглинувачі.

Складніше відбирати проби у потоці. Існують спеціальні стандарти на відбір проб. Відбір проб проводять у різний час, на різній висоті та різній відстані від джерела викиду. Є також способи безперервного відбору проб повітря в автоматичних аналізаторах для визначення токсичних домішок  $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $NO$  та інше.

*Відбір проб рідких речовин.* Рідини можуть бути гомогенними або гетерогенними. Так як гомогенні рідини досить однорідні, їх перемішують і відбирають проби, вимірюють об'єми бюретками, піпетками, вимірювальними колбами. Складніше відбирати проби неоднорідних рідин, вони часто розшаровуються, необхідна попередня гомогенізація. Це може бути перемішування, нагрівання, дія ультразвуку (УЗ).

*Відбір проб твердих речовин.* Найбільш складна проблема – це відбір проб твердих речовин, особливо при високій неоднорідності та різному розмірі частинок. Основні етапи пробовідбору:

1. Відбір генеральної проби (іноді до 50 – 100 кг).
2. Подрібнення на спеціальних млинах.
3. Усереднення і відбір лабораторної проби.

Ці етапи відбору проби характерні для сипучих речовин. Проби зливків металів, сплавів відбирають висвердлюванням у різних місцях та на різній глибині. Від стрижнів відпилюють декілька частин: за правилами кожен третину використовують для аналізу. Кусочки металу потім подрібнюють.

*Способи усереднення проб.* Проби твердих сипучих речовин можна усереднювати методом конверта, квартуванням. *Метод конверта* (рис. 1.2): подрібнену пробу насипають у вигляді прямокутника, розділяють діагоналями, відбирають середину, з нею повторюють теж саме, з третього конверта відбирають четвертину.

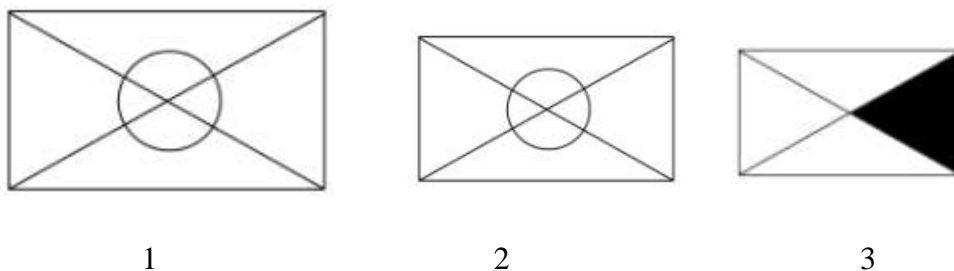


Рис. 1.2. Усереднення аналітичних проб методом конверта

При *квартуванні* (рис. 1.3) насипають речовину у вигляді конуса і далі роблять наступне: відбирають та відкидають верхню частину конуса, а те, що залишилось ділять на чотири частини, відбирають дві четвертини і повторюють усі операції

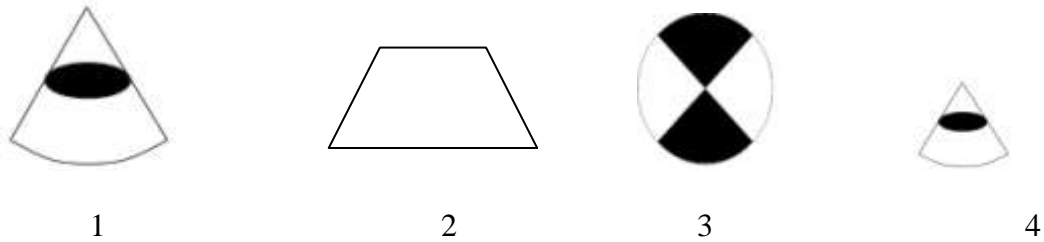


Рис. 1.3. Усереднення проб методом квартування

**Підготовка проби до аналізу** включає декілька стадій:

- висушування проби;
- розкладання проби;
- усунення впливу заважаючих компонентів: маскування, розділення.

У пробі може бути присутня не зв'язана хімічна вода, хімічно зв'язана та конституційна вода. Не зв'язана вода – це  $H_2O$ , яка сорбована речовиною (гігроскопічна волога), хімічно зв'язана – це кристалогідратна вода –  $CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ . Конституційна вода входить до структури речовини  $Ca(OH)_2$ ,  $KHSO_4$ . При висушуванні проби усувається гігроскопічна вода. Висушують або на повітрі, при цьому, одержують повітряно сухий зразок, або у сушильній шафі при  $100 - 105 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Для деяких фізичних методів аналізу – спектральних, рентгеноструктурних, – не потрібно розкладати пробу. Але більшість методів аналізу ґрунтується на проведенні хімічної реакції в розчинах. Вибір способу розкладання проби залежить від декількох чинників: природи матриці (основи) речовини, від природи визначуваного компонента. Наприклад, для визначення лужних металів обирають один шлях, для Fe, Al, Ti – інший. Крім цього, спосіб розкладання залежить також від мети аналізу та обраного методу аналізу.

Існують мокрий та сухий способи розкладання. **Мокрий** – це розчинення проби у воді, кислотах та їх сумішах, лугах, органічних розчинниках, при цьому розчинення відбувається за рахунок перебігу реакцій обміну, окиснення і комплексоутворення. В таблиці 1.4 наведені деякі розчинники та їх дія.

Таблиця 1.4 Найважливіші розчинники та їх дія

Розчинник	Об'єкт аналізу	Дія розчинника
HCl	Метали, оксиди металів	Обмін, комплексоутворення
HNO <sub>3</sub>	Метали, оксиди металів	Окиснення
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Метали, сплави, органічні сполуки	Обмін та окиснення
HClO <sub>4</sub>	Сплави, Fe, нержавіючі сталі	Окиснення
HF	Силікати	Розкладання з утворенням SiH <sub>4</sub>
HCl : HNO <sub>3</sub> 3:1 (царська водка)	Сплави, благородні метали	Окиснення, комплексоутворення

$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$	Феросплави	Окиснення, комплексоутворення
Луги	Al або його сплави	Обмін, комплексоутворення

При розчиненні проб у кислотах є декілька переваг: розчин не забруднюється катіонами, кислоти ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ) легко усуваються із реакційного середовища, вони мають різні властивості: можуть бути розчинниками і окисниками.

В хімічних лабораторіях як правило є концентровані кислоти;  $\text{HCl}$ , питома вага  $\rho = 1,18 - 1,19 \text{ г/см}^3$ ,  $\omega = 36 - 38\%$  (13 М);  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\rho = 1,96 - 1,98 \text{ г/см}^3$ ,  $\omega = 96 - 98\%$  (26 М).

**Сухий** – це сплавлення, спікання, термічна деструкція. Для сухого розкладання використовують спеціальні речовини – *плавні*. Це солі і пероксиди лужних металів, іноді застосовують їх суміші. Плавні є лужні –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ; кислі –  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; окиснювачі –  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$ . В табл. 3.2. наведені основні плавні та посуд, в якому проводять плавлення. Гарячий плав розчиняють у воді.

Крім сплавлення використовують спікання. При цьому зменшується надлишок плавню, нижче температура. Недоліками сплавлення та спікання є забруднення об'єкту іонами лужних металів (табл. 1.5).

Таблиця 1.5 Основні плавні для розкладання проб

Плавень	Аналізований об'єкт	Матеріал посуду
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (850 °C)	Силікати, сульфати, фосфати	Pt
$\text{NaOH}$ (318 °C)	Силікати	Ni
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaNO}_3$ 3 : 2	Сульфіди металів	Fe
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$	Оксиди	Pt, фарфор

Один із способів розкладання є *термоліз*. Це розкладання при високій температурі під тиском. У такий спосіб розкладають органічні речовини, каучук, деякі газоподібні речовини.

### Методи маскування, розділення та концентрування

Основними хіміко-аналітичними характеристиками аналітичних реакцій, аналітичних методик є чутливість, вибірковість. Але не всі методики можна віднести до вибірових, особливо для багатокомпонентних систем. Для усунення впливу заважаючих компонентів при визначенні одного компонента використовують маскування або розділення.

**Методи маскування.** *Маскування* – це спосіб усунення впливу заважаючих (сторонніх) компонентів без їх відокремлення.

### **Способи маскування:**

1. Зміна ступеню окиснення визначуваного або заважаючого компонента.

Наприклад: при визначенні  $\text{Ni}^{2+}$  за реакцією з диметилгліоксимом (Dm) заважають іони  $\text{Fe}^{2+}$ , які утворюють теж забарвлену сполуку. До розчину, що аналізують, необхідно додати окисник, який переведе іони  $\text{Fe}^{2+}$  у  $\text{Fe}^{3+}$ .

2. Зв'язування домішок у комплексну сполуку.

Наприклад: при використанні аналітичної реакції утворення комплексу  $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2+}$  іони  $\text{Fe}^{3+}$  перешкоджають виявленню  $\text{Co}^{2+}$  через утворення забарвленої сполуки  $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{(n-3)}$ . Замаскувати  $\text{Fe}^{3+}$  можна зв'язуючи їх у більш стійку комплексну безбарвну сполуку  $\text{FeF}_6^{3-}$ ,  $\beta(\text{FeF}_6^{3-}) > \beta[\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}]$ , де  $\beta$  це константа стійкості комплексної сполуки. В якості маскуючих реагентів використовують карбонові кислоти (тарtratну, цитратну, оксалатну тощо), неорганічні аніони ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{F}^-$ ), комплекси (трилон Б).

Якщо необхідне подальше демаскування, застосовують розкладання комплексів  $\text{M}_{\text{заваж}}\text{L}$ , де L – ліганд (комплексант –  $\text{NH}_3, \text{OH}^-, \text{CN}^-, \text{F}^-$ ), змінюючи рН розчинів.

**Ступенем маскування** називають величину

$$\lg C_{0(\text{заваж.})}/C_0 - C_{(\text{зв'яз.})},$$

де:  $C_{0(\text{заваж.})}$  – початкова концентрація компонента, який заважає;

$C_{(\text{зв'яз.})}$  – концентрація компонента, який заважає, у вигляді комплексу;

$C_{0(\text{заваж.})} - C_{(\text{зв'яз.})}$  – залишкова концентрація заважаючого компонента.

### **Розділення і концентрування.**

При неможливості замаскувати заважаючий компонент необхідно використовувати розділення. При визначенні дуже малих вмістів компонента не завжди можна підібрати методику, яка характеризується високою чутливістю. В такому випадку виникає необхідність сконцентрувати мікрокомпонент. Розділення та концентрування дуже часто пов'язані між собою, тому їх необхідно розглядати разом.

Операція, яка дозволяє розділити компоненти суміші, носить назву **розділення**.

**Концентрування** – це операція, яка дозволяє підвищити концентрацію мікродомішок елемента, який необхідно визначати.

При розділенні концентрації компонента, який визначають, і компонента, вплив якого не бажаний, можуть бути близькими і досить різними. Концентрування ж проводять в умовах різкої різниці концентрацій мікро- і макрокомпонентів.

При концентруванні речовину, яка має малу концентрацію, збирають у меншому об'ємі або масі – це є **абсолютне концентрування**.

**Абсолютне концентрування** – це операція, яка дозволяє підвищити концентрації мікродомішок і макрокомпонента. Для цього проводять часткове випаровування або виморожування матриці (розчинника).

**Відносне концентрування** – підвищення співвідношення концентрацій мікрокомпонента і макрокомпонента. Здійснюють шляхом переведення мікрокомпонента і частини макрокомпонента в іншу фазу – осад, органічний розчинник, тощо.

**Класифікація і кількісні характеристики розділення.** Існує декілька класифікацій методів розділення. Найчастіше їх класифікують за фазовим станом системи. Класифікація методів розділення та концентрування за фазовою ознакою складає чотири групи:

I – нову фазу утворює речовина, яка відокремлюється: осадження, електроосадження, відгонка, кристалізація, сублимація та виморожування;

II – використання різниці у розподілі речовин між фазами: екстракція, співосадження, хроматографічні методи (іонний обмін, сорбція тощо);

III – використання різниці у масоперенесенні, яка спостерігається при переході з однієї фази в другу через третю (мембрану): діаліз, електродіаліз, ультрацентрифугування тощо.

IV – застосування механізму внутрішньофазового розділення за рахунок різниці у властивостях іонів, молекул, атомів в межах однієї гомогенної системи.

Більшість методів розділення ґрунтується на використанні двох фаз, які не змішуються: рідина-рідина, рідина-тверда фаза, рідина-газ. Розподіл речовини між двома фазами є рівноважним процесом:  $AI \leftrightarrow AII$ .

Кількісно розподіл можна характеризувати **коефіцієнтом розподілу  $D$** , який дорівнює відношенню концентрацій у двох фазах:

$$D = C(AII)/C(AI)$$

Таким чином, абсолютно повне вилучення компонента із фази I у фазу II неможливе.

**Ступінь вилучення  $R$**  характеризує ефективність розділення:

$$R = (Q_{II}/Q_{II} + Q_I) \cdot 100\%,$$

де:  $Q_I$  та  $Q_{II}$  – кількості речовини в різних фазах. Бажано, щоб ця величина наближалась до 100%. Якщо ступінь вилучення  $R_A = 99,9\%$ , це свідчить про те, що у фазі I залишилось 0,1% речовини A.

**Ступінь розділення** характеризують коефіцієнтом розділення  $\alpha$ :

$$\alpha_{A/B} = D^A/D^B,$$

де:  $\alpha$  – коефіцієнт розділення;

$D^A$  і  $D^B$  – коефіцієнти розподілу речовин A і B.

Чим більше відрізняються  $D^A$  і  $D^B$ , тим більше  $\alpha$ .

Для кількісної оцінки ступеня концентрування застосовують **коефіцієнт концентрування  $S_K$** :

$$S_K = (q/Q)/(q_{\text{зразка}}/Q_{\text{зразка}}),$$

де:  $q$ ,  $q_{\text{зразка}}$  – кількість мікрокомпонента у концентраті і зразку;

$Q$ ,  $Q_{\text{зразка}}$  – кількість макрокомпонента у концентраті і зразку.

Для розділення і концентрування використовують процеси осадження і співосадження, екстракції, сорбції тощо.

**Осадження і співосадження.** Осадження використовують найчастіше для розділення неорганічних сполук. Розділення засновано на різниці розчинності сполук. *Коефіцієнт розподілу*  $D(Kt^+)$  дорівнює:

$$D(Kt^+) = \frac{C(Kt^+) - [Kt^+]}{[Kt^+]},$$

де:  $C(Kt^+) - [Kt^+]$  – кількість  $Kt^+$  в осаді;  
 $[Kt^+]$  – рівноважна концентрація  $Kt^+$ ;  
 $C(Kt^+)$  – загальна концентрація  $Kt^+$ .

$$[Kt^+] = \frac{ДР_{Kt2An}}{[An^-]}, \text{ де: } ДР - \text{ добуток розчинності.}$$

тоді

$$D = \frac{C(Kt^+)[An^-] - ДР_{KtAn}}{ДР_{KtAn}}.$$

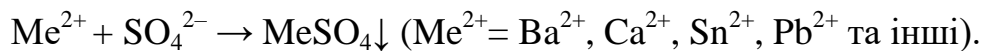
Якщо  $C(Kt^+) = C(Kt_2^+) = C$ , то

$$\frac{DK_{t1An}}{K_{t2An}} = \frac{ДР_{Kt2An}}{ДР_{Kt1An}}.$$

Для розділення і концентрування використовують осадження у вигляді:

1. Кислот, гідратованих оксидів металів:  $H_2SiO_3$ ,  $H_2SnO_2$ ,  $H_2WO_4$ ,  $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ,  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ ,  $TiO_2 \cdot nH_2O$ .

2. Малорозчинних солей – сульфатів, фосфатів, карбонатів:



3. Малорозчинних комплексних слук металів з органічними лігандами (оксихінолін та інші).

4. У вигляді металів (наприклад, Ві) із концентрованих розчинів  $HNO_3$ .

У гравіметричному аналізі зтикаються з таким явищем, як співосадження мікрокомпонентів у процесі утворення осадів. **Співосадження** – це складний процес захвату мікрокомпонентів осадом макрокомпоненту за рахунок адсорбції, абсорбції, іонного обміну тощо. У гравіметрії це небажане явище, але його використовують для розділення і концентрування. На процес співосадження впливає стан мікрокомпонента у розчині, властивості осаду макрокомпонента, його старіння, рН і температура середовища.

Малорозчинні неорганічні і органічні сполуки, які захвачують мікрокомпонент, називають *носіями* або *колекторами*.

Серед неорганічних сполук як носії використовують гідроксиди ( $MnO(OH)_2$ ), сульфіді, фосфати, молібдофосфати металів ( $Cs_3PMo_{12}O_{40}$ ) або суміші ( $MgCO_3 + Mg(OH)_2$ ). Бажано, щоб осади були аморфними з досить розвиненою поверхнею.

**Способи співосадження.** Існує два способи співосадження.

1. Якщо у розчині, який аналізують, присутній мікрокомпонент (наприклад, домішки солей  $Co^{2+}$ ), але немає іонів макрокомпонента, в такому разі необхідне введення макрокомпонента і реагенту-осаджувача –  $Mg^{2+} + OH^-$

, де  $Mg^{2+}$  макрокомпонент,  $OH^-$  – осаджувач. Осад  $Mg(OH)_2$ , який при цьому утворюється і є колектором.

2. Якщо в розчині, який аналізують, (наприклад, річкова вода з мікрокомпонентом  $Cu^{2+}$ ) є макрокомпонент (в річковій воді це  $Mg^{2+}$  і  $Ca^{2+}$ ), використовують його часткове осадження додаванням реагенту-осаджувача ( $Na_2CO_3$ ). При цьому утворюється осад  $Mg(OH)_2 + CaCO_3$ , який і є колектором.

**Сорбція. Сорбцією** називають процес поглинання розчинених речовин, газів твердими або рідкими сорбентами (активоване вугілля, кремнезем,  $Al_2O_3$ , синтетичні смоли (іонообмінні та хелатоутворюючі), целюлоза тощо). За механізмом сорбцію поділяють на *фізичну та хемосорбцію*. Можуть спостерігатися змішані варіанти. *Фізична сорбція* відбувається за рахунок дисперсійних Ван-дер-Ваальсових сил (активоване вугілля), електростатичних сил (цеоліти). Фізична сорбція процес оборотний. При утворенні хімічного зв'язку між речовиною, яку сорбують, та сорбентом відбувається *хемосорбція*.

Основна кількісна характеристика сорбції – це **коефіцієнт розподілу**  $D$ :

$$D = C^{сорб} / C_0,$$

де:  $C_{сорб}$  – концентрація сорбованої речовини;

$C_0$  – її вихідна концентрація.

**Екстракція.** Екстракція ґрунтується на розподілі речовини між двома рідкими фазами, які не змішуються. Цей метод застосовується в аналізі для відокремлення із суміші одного чи декількох компонентів, а також для збагачення суміші цими компонентами. Тобто, **екстракція** – це метод і розділення, і концентрування.

Факторами, які обумовлюють екстракцію, є:

- ван-дер-Ваальсові сили (взаємодія між незарядженими частинками);
- іон-дипольна взаємодія;
- сольватація молекул, які екстрагуються;
- можлива хімічна взаємодія речовини, що відокремлюється, з екстрагентом;
- гідрофобні взаємодії.

Солі і сполуки, які складаються із іонів малих розмірів екстрагуються погано через їх сильну гідратацію у водних розчинах. Добре екстрагуються сполуки, до складу яких входять крупні аніони і катіони (хелати, іонні асоціати). **Основні поняття, які застосовуються в екстракції:**

– **екстрагент** – розчинник, який витягує речовину із водного (окремий випадок) або іншого розчину.

– **екстракт** – відокремлена органічна фаза.

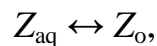
– **екстракційний реагент** – це реактив, який взаємодіє з компонентом і переводить його у форму, яка екстрагується. Наприклад, іон металу - у хелат.

– **реекстракція** – процес зворотного вилучення речовини із екстракту у водну фазу.

– **екстрагент активний** – приймає участь у вилученні компонента, який екстрагується, за рахунок утворення хімічного зв'язку (наприклад, сольватів), це – спирти, етери тощо. Найчастіше – це оксигеновмісні органічні розчинники.

Інертний екстрагент не утворює сольватів або вони не стійкі ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  тощо).

Розподіл речовини між двома рідкими фазами є рівноважним процесом.



де:  $Z$  – речовина, яка вилучається;  $\text{aq}$  – водний розчин;  $\text{o}$  – органічний розчинник.

Відношення активних концентрацій речовини у двох фазах є константою, яка визначається величинами енергії Гібса  $\Delta G$  і температури  $T$ :

$$a(Z)_{\text{o}}/a(Z)_{\text{aq}} = e^{-\Delta G^0/RT} = K^a,$$

де:  $(Z)$  – активна концентрація,

$K^a$  – термодинамічна константа розподілу.

Для практичних цілей використовують **концентраційну константу**  $K^c$ :

$$K^c = [Z]_{\text{o}} / [Z]_{\text{aq}}$$

Але ще краще для практичних цілей користуватись коефіцієнтом розподілу:

$$D^c = C_{\text{o}} / C_{\text{aq}}$$

де:  $C_{\text{o}}$  і  $C_{\text{aq}}$  – загальна концентрація всіх форм у органічній і водній фазах відповідно.

У вираз  $K^c$  входять тільки дві форми в обох рідинних фазах, а у рівняння для  $D^c$  – усі форми. Наприклад, при екстракції  $\text{HgCl}_2$ :

$$K^c = [\text{HgCl}_2]_{\text{o}} / [\text{HgCl}_2]_{\text{aq}}$$

$$D^c = [\text{HgCl}_2]_{\text{o}} / ([\text{Hg}^{2+}] + [\text{HgCl}] + [\text{HgCl}_2] + [\text{HgCl}_3^-] + [\text{HgCl}_4^{2-}]).$$

Необхідно пам'ятати, що коефіцієнт розподілу  $D^c$  не є константою.

**Екстракція** – це процес масопереносу, супрятий з хімічними реакціями. Швидкість екстракції обумовлена найбільш повільною стадією, якою, звісно, може бути як перебіг реакції, так і масоперенос. Взагалі швидкість масопереносу велика (секунди). Стадія встановлення екстракційної рівноваги, що пов'язана з хімічними реакціями утворення сполуки, яка екстрагується, може бути повільною.

**Типи сполук, які екстрагуються.** Класифікація сполук, які екстрагуються, безпосередньо пов'язана з механізмом екстракції.

I тип – сполуки з ковалентним зв'язком, які координаційно-несольватовані:  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ , галогеніди ( $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{SnI}_4$ ), оксиди –  $\text{RuO}_4$ ,  $\text{OsO}_4$ .

II тип – хелати металів (8-оксихіноляти, етилдитіокарбамінати тощо), координаційно-сольватовані нейтральні комплекси ( $\text{MCl}_n\text{L}_x$  ( $\text{M}=\text{Sc(III)}$ ,  $\text{Zr(IV)}$ ,  $\text{Hf(IV)}$ ) та інші).

III тип – несольватовані іонні асоціати  $\text{B}^+\text{A}^-$ ;  $\text{B}^+$  – крупний катіон,  $\text{A}^-$  – крупний аніон ( $\text{A}^-$  –  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  тощо), часто  $\text{B}^+$  – це катіони органічних барвників,  $\text{A}^-$  – ацидокомплекс металу ( $(\text{OK}^+)_4\text{ZnCl}_6$ ,  $(\text{OK}^+)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  та інші; комплексні кислоти:  $\text{HSbCl}_6$ ,  $\text{H}_2\text{CdI}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ).

Найчастіше в аналітичній практиці використовують екстракцію органічними розчинниками із водної фази. Наприклад, мінеральні кислоти сорбуються полярними розчинниками з високою основністю – спиртами, естерами, кетонами тощо (нітратна, сульфатна, галогеноводневі кислоти).

При цьому слід ураховувати вплив ряду факторів: рН розчинів, природу сполуки, яку екстрагують, особливо при екстракції комплексних сполук, асоціатів тощо.

**Способи проведення екстракції.** Залежно від завдання екстракцію поділяють на періодичну (одноразову та багаторазову), безперервну та протиточну.

**Періодична екстракція** – це переведення речовини із водної фази в органічну окремими порціями екстрагента. Вона може бути одноразовою або багаторазовою.

*Розрахунок ступеня вилучення при однократній екстракції:*

– вихідна кількість речовини у водній фазі –  $C_0 \cdot V_{\text{aq}}$ ;

– кількість речовини в органічній фазі після встановлення рівноваги –  $C_1 \cdot V_o$ ;

– кількість речовини, що залишилась у водній фазі –  $C_2 \cdot V_{\text{aq}}$ .

*Після встановлення рівноваги:*

$p$  – доля речовини в органічній фазі =  $C_1 \cdot V_o / C_0 \cdot V_{\text{aq}}$ ;

$q$  – доля речовини у водній фазі =  $C_2 \cdot V_{\text{aq}} / C_0 \cdot V_{\text{aq}}$ ;

де:  $C_0 \cdot V_{\text{aq}} = C_1 \cdot V_o + C_2 \cdot V_{\text{aq}}$ ;

$p + q = 1$ . Позначимо відношення  $V_o / V_{\text{aq}} = V_r$ ,

$$p = C_1 \cdot V_o / C_1 \cdot V_o + C_2 \cdot V_{\text{aq}}; \quad q = C_2 \cdot V_{\text{aq}} / C_1 \cdot V_o + C_2 \cdot V_{\text{aq}}$$

Пов'яжемо  $p$  та  $q$  з коефіцієнтом розподілу:

$$p = D^c \cdot V_r / D_r^c \cdot V_r + 1; \quad q = 1 / D^c \cdot V_r + 1;$$

тоді ступінь вилучення  $R = p \cdot 100 \%$ .

**Приклад:** Екстрагують ацетанлід етером із 100 мл  $10^{-2}$  М водного розчину. Об'єм етеру – 100 мл.  $D^c = 3,0$ . Розрахувати: 1) ступінь вилучення; 2) як зміниться ступінь вилучення при екстракції 1000 мл етеру.

Розрахуємо долю речовини в органічній фазі:

$$p = D^c \cdot V_r / D_r^c \cdot V_r + 1 = 3,0 / 3,0 + 1 = 0,75.$$

$$V_r = 100\text{мл} / 100\text{мл} = 1.$$

Ступінь вилучення  $R = p \cdot 100\% = 0,75 \cdot 100 = 75\%$ ;

залишок у водній фазі -  $q = 1 - p = 1 - 0,75 = 0,25$ .

Таким чином, в екстракт вилучилось 75 % ацетаніліду, у водному розчині залишилось 25 %.

Якщо збільшено об'єм етеру до 1000 мл,  $V_r = 1000/100 = 10$ .

Розрахуємо

$$p = D^c \cdot V_r / D_r^c \cdot V_r + 1 = 3,0 \cdot 10 / 3,0 \cdot 10 + 1 = 0,97$$

$R = 0,97 \cdot 100\% = 97\%$ . Залишилось у водній фазі – 3 %.

*Висновок перший:* для підвищення ступеня екстракції необхідно збільшити об'єм екстрагента. Для підвищення ступеня вилучення дуже ефективна багаторазова екстракція.

У наведеній задачі можна екстрагувати 10 разів об'ємом етеру по 100 мл.

У органічну фазу вилучено  $p \cdot q^{n-1} = p \cdot q^9$ , у водній –  $q^{10}$ .

Загальна кількість речовини в екстракті

$$R = 0,999 \cdot 100\% = 99,9\%$$

*Висновок другий:* багаторазова екстракція має значні переваги, ступінь вилучення підвищився з 97 % до 99,9 % при збереженні об'єму екстрагента. Але маємо програш у часі.

Найчастіше в аналізі використовують періодичну екстракцію. *Безперервну і протиточну екстракцію* застосовують в технологічних процесах.

**Безперервна** екстракція здійснюється при безперервному і відносному переміщенні двох фаз, одна з яких, найчастіше це вода, залишається нерухомою. Безперервний процес здійснюється у декількох (n) послідовно встановлених апаратах з подачею в кожен з них екстрагента. На практиці найчастіше  $n = 4-6$ .

Послідовність операцій у **протиточному** розподіленні така: верхня фаза (найчастіше це органічна фаза) переноситься послідовно через серію екстракційних трубок. У кожній з них вона контактує зі свіжими порціями нижньої водної фази, доки не встановиться рівновага. Тобто на кожній стадії речовина розподіляється між свіжими порціями обох фаз.

Таким чином, ефективність розподілу різко зростає через те, що процес здійснюється в багатоступінчастих апаратах при протитоці вихідного розчину і екстрагента.

**Хроматографічні методи розділення та аналізу.** Хроматографічний метод аналізу є найбільш універсальним серед методів розділення та визначення сумішей. Він широко застосовується в аналітичній хімії та на виробництві.

**Хроматографія** – це метод розділення, який ґрунтується на розподілі речовин між двома фазами: рухомою (газ, рідина) і нерухомою (тверда фаза, рідина) за рахунок різних сорбційних властивостей та швидкості пересування компонентів суміші. Різниця у швидкості обумовлена неоднаковою взаємодією речовин з нерухомою фазою, і, таким чином, різним терміном їх утримання цією фазою. Взаємодії з *нерухомою фазою* (НФ) можуть бути різними: адсорбція, абсорбція, розчинення, екстракція тощо. При хроматографуванні компоненти суміші пересуваються через НФ під дією *рухомої фази* (РФ). Нерухомою фазою може бути твердий сорбент, який має розвинену поверхню, або плівка рідини, закріплена на твердому носії. НФ розміщують у трубках, які називають *хроматографічними колонками*, або на *пластинках*. Роль НФ – сорбувати речовини. *Рухомі фази* – це рідина або газ, роль яких – вимивання речовин з колонки.

Особливістю хроматографічних методів є багаторазове повторення актів сорбції-десорбції речовини, що досягається за рахунок великої поверхні розподілу фаз.

### **Класифікація хроматографічних методів.**

1. **Класифікація за агрегатним станом фаз.** За агрегатним станом фаз поділяють хроматографію на газову та рідинну:

- *газова* включає газо-рідинну (Г-Р) та газо-твердофазну (Г-Т) хроматографію. На першому місці в позначеннях типу хроматографії завжди ставлять рухому фазу.

- *рідинна* хроматографія включає рідинно-рідинну (Р-Р), рідинно-твердофазну (РТ) та рідинно-газову (Р-Г).

2. **Класифікація за механізмом розділення.** За механізмом розділення хроматографічні методи поділяють на:

- *абсорбційну* хроматографію, яка ґрунтується на розділенні залежно від різниці у сорбційній здатності до твердих носіїв речовин, які розділяють;

- *розподільна* хроматографія ґрунтується на різниці в розчинності речовин в нерухомій фазі (газова хроматографія) або в рухомій та нерухомій фазах (рідинна хроматографія);

- *іонообмінна* хроматографія заснована на різній здатності речовин до іонного обміну;

- *проникна* хроматографія використовує різницю у розмірах або формах речовин (молекулярні сита);

- *осадова* хроматографія ґрунтується на утворенні осадів з сорбентом з різною розчинністю;

- *електрохроматографія* заснована на розділенні за допомогою електрофорезу.

3. **Класифікація за технікою, яку застосовують у хроматографії.**

- *колоночна* хроматографія, в ній для розділення використовують спеціальні колонки;

– *плщинна* – розподіл проводять на пластинах: паперу (паперова хроматографія) або в тонкому шарі сорбенту на твердому носії (тонкошарова хроматографія).

## Тема 2

### ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ. КЛАСИФІКАЦІЯ ІОНІВ НА АНАЛІТИЧНІ ГРУПИ

Аналітична хімія включає два основних розділи: якісний аналіз та кількісний аналіз.

**Якісний аналіз** вирішує питання про те, з яких компонентів складається аналізований об'єкт, а **кількісний** – про кількісний вміст кожного або всіх компонентів, які входять до складу об'єкту, що вивчається.

Якісний аналіз є **систематичним** – повний аналіз з розділенням катіонів та аніонів на невеликі групи, та **дробним** – визначення кожного елемента у присутності інших.

**Загальні положення.** Метою якісного аналізу є виявлення в пробі окремих іонів, функціональних груп або елементів, що входять до її складу за допомогою хімічних або фізико-хімічних методів аналізу.

В хімічних методах якісного аналізу визначуваний елемент чи іон переводять в будь-яку сполуку, яка має характерні властивості, за якими можна встановити, що утворилась саме ця сполука.

У якісному аналізі використовують характерні *аналітичні реакції*, що супроводжуються певним зовнішнім ефектом – появою або зникненням забарвлення, характерного запаху, зміною агрегатного стану речовини.

**Аналітичні реакції** поділяють на реакції *виявлення (ідентифікації) та розділення (відділення)*. **Мета реакцій виявлення** – встановити присутність того чи іншого іону в розчині. Якщо одні іони заважають виявленню інших (присутніх у суміші), то їх слід розділити і тоді використовують реакції розділення (відділення).

**Селективність реакції** визначається загальним числом іонів, які здатні давати схожий аналітичний ефект з одним і тим же реагентом. Чим із меншим числом іонів взаємодіє реагент, тим вищою вважається його селективність. Реакції, в яких реагент взаємодіє лише з одним іоном, називають **специфічними**. На жаль, таких реакцій дуже мало. Але, застосовуючи різні прийоми, селективність реакцій можна суттєво збільшити й наблизити їх до специфічних. Якщо це зробити не вдається, то для відділення сторонніх іонів від визначуваних (чи навпаки) слід використовувати реакції розділення (відділення). Основна вимога до таких реакцій – **селективність і ефективність** (повнота розділення).

#### Основні умови виконання аналітичних реакцій.

а) **Реакційне середовище.** При виконанні будь-якої аналітичної реакції необхідно створювати певні умови. Так, осад, що розчиняється в кислотах, в кислому середовищі утворюватися не будуть, а осад, які розчинні в лугах, не можуть бути одержані в лужному середовищі. Якщо ж осад розчиняється в кислотах і в лугах, то його можна одержати тільки в нейтральному середовищі. Тому однією з найважливіших умов виконання реакцій є

створення необхідного середовища шляхом додавання до розчину кислоти або лугу.

б) *Температура розчину.* Осади, розчинність яких дуже збільшується при підвищенні температури, не слід одержувати з нагрітого розчину, а необхідно одержувати при кімнатній температурі, а іноді навіть і при охолодженні розчину.

в) *Концентрація речовини, що визначається.* При дуже малій концентрації іона, що визначається, реакція може просто не відбуватись.

Реакції, що використовуються в якісному аналізі, характеризуються своєю *чутливістю та селективністю*. Реакція тим чутливіша, чим меншу кількість речовини можна виявити за допомогою цієї реакції. Кількісно **чутливість реакції** визначається відкритим мінімумом, граничним розведенням і мінімальною (граничною) концентрацією ( $C_{\min}$ ):

–  $m$  – *відкриваний мінімум* (найменша кількість (маса) речовини, яку можна виявити даною реакцією); мікрограм, мкг (1 мкг=10<sup>-6</sup> г), нанограм, нг (1нг=10<sup>-9</sup> г), пікограм, пг (1пг=10<sup>-12</sup> г).

–  $W$  – *граничне розведення* (число мілілітрів розчину, що містить 1 г речовини, при якому дану речовину ще можна виявити)

–  $C_{\min}$  – *мінімальна концентрація* речовини, при якій ще спостерігається ефект аналітичної реакції виявлення, г/см<sup>3</sup>, г/мл.

Знаючи один із способів вираження чутливості, можна вирахувати інші:

$$m = C_{\min} \cdot V \cdot 10^6,$$

де  $V$  – найменший об'єм досліджуваного розчину; см<sup>3</sup>.

$$\text{Так як } C_{\min} = 1 : W, \text{ то } W = V \cdot 10^6 / m.$$

**Приклад.** Визначити чутливість реакції на Fe<sup>3+</sup>-іон за допомогою реакції з амоній тіоціанатом: для цього готують розчин у 500 см<sup>3</sup> якого міститься 1 г Fe<sup>3+</sup>-іонів. Реакцію виконують краплинним методом. Встановлено, що при розведенні цього розчину у 20 разів в одній його краплині об'ємом 0,02 см<sup>3</sup>

$$\begin{array}{l} \text{Дано:} \\ \text{Fe}^{3+} + 3\text{NCS}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{NCS})_3] \\ C(\text{Fe}^{3+}) = 1/500 = 0,002 \text{ г/см}^3 \\ n = 20 \\ V_{\min} = 0,02 \text{ см} \end{array}$$

Мінімальна концентрація:

$$C_{\min} = \frac{0,002}{20} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3$$

$$V_{\lim} = \frac{1}{C_{\min}} = 1 \cdot 10^4 \text{ см}^3 / \text{г}$$

$$C_{\min} - ? \quad V_{\lim} - ? \quad m - ?$$

$$m = C_{\min} \cdot V_{\min} \cdot 10^6 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3 \cdot 0,02 \text{ см}^3 \cdot 10^6 \text{ мкг/г} = 2 \text{ мкг}$$

ще можна виявити Fe<sup>3+</sup>-іони.

Проте для повної характеристики чутливості реакції слід враховувати дуже велику кількість факторів (концентрації та об'єми розчинів реагентів та визначуваних компонентів, кислотність середовища, температуру, іонну силу розчину, наявність і концентрація сторонніх іонів та ін.).

Для проведення якісного аналізу обирають реагенти, які:

- а) утворюють малорозчинні продукти реакції з визначуваним компонентом, так  $\text{SO}_4^{2-}$  утворює з іонами  $\text{Ba}^{2+}$  осад  $\text{BaSO}_4$ ;
- б) утворюють з досліджуваним компонентом забарвлену сполуку: роданід-іони є реагентом, який утворює з іонами  $\text{Co}^{2+}$  комплексну сполуку  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]$  – блакитного кольору;
- в) реагують з речовиною, яку аналізують, з виділенням газів ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ).

Не кожна реакція може бути використана як якісна аналітична. Реакція, яка використовується в якісному аналізі, повинна задовольняти наступним вимогам:

- 1) перебігати швидко, практично миттєво;
- 2) супроводжуватись зовнішнім ефектом: утворення характерного осаду, газу або появою забарвлення;
- 3) бути практично необоротною, тобто перебігати переважно в одному напрямку;
- 4) бути якомога більш специфічною і відрізнятись високою чутливістю.

Слід зазначити, що при визначенні якісного складу речовини в багатьох випадках немає потреби брати велику кількість цієї речовини. Робота з великими кількостями або великими об'ємами розчину дуже уповільнює аналіз особливо в тих випадках, коли необхідно розділити іони або компоненти за допомогою осадження, екстракції, перегонки або за допомогою інших методів. При фільтруванні великих об'ємів розчинів необхідно витратити більше часу, ніж при фільтруванні малих об'ємів. Тому у більшості випадків при визначенні якісного складу речовини використовують напівмікрометод.

**Способи проведення аналітичних реакцій.** Аналітичні реакції можуть бути виконані “сухим” або “мокрим” способом. В першому випадку речовину і відповідні реагенти беруть в твердому стані і проводять реакцію, розтираючи суміш або при нагріванні до високої температури. У другому випадку реакцію між речовиною, що досліджують, і реагентами проводять у розчині і спостерігають за появою зовнішнього ефекту.

**Техніка виконання аналітичних реакцій виявлення. Мета реакцій виявлення** – встановити присутність того чи іншого іону в зразку. В залежності від агрегатного стану, в якому перебувають аналізовані речовини – змінюється методика проведення якісних реакцій, які можуть виконуватись з твердими речовинами та в розчинах. Аналітичні реакції виявлення можна проводити з речовинами, що перебувають у твердому, рідкому, рідше – газоподібному стані. В першому випадку говорять про аналіз “сухим шляхом” (речовину і відповідні реагенти беруть в твердому стані і проводять реакцію, розтираючи суміш або при нагріванні до високої температури), який проводять пірохімічним методом (забарвлення полум'я чи утворення забарвлених перлів). Аналіз “мокрим шляхом” (речовину і відповідні

реагенти беруть в твердому стані і проводять реакцію, розтираючи суміш або при нагріванні до високої температури) зручніший і використовуються набагато частіше. Це можуть бути будь-які перетворення, що супроводжуються зміною фізичних властивостей речовин, які можна фіксувати або візуально, або за допомогою якогось приладу (спектральний, люмінесцентний аналіз).

За технікою виконання аналітичних реакцій «мокрим» методом розрізняють наступні способи відкриття іонів у розчинах: пробірковий, мікрокристалоскопічний, краплинний.

*Пробірковий.* У пробірку вносять 2-3 краплі аналізованого розчину, додають 2-3 краплі реактиву (якщо необхідно, додають кислоту або луг, буферний розчин, іноді розчин нагрівають) і спостерігають зовнішній ефект реакції.

*Мікрокристалоскопічний.* На чистому і сухому предметному склі змішують краплю досліджуваного розчину і краплю реактиву, суміш упарюють і після охолодження скла розглядають під мікроскопом кристали характерної форми, що утворилися.

*Краплинний.* На смужку фільтрувального паперу наносять краплю досліджуваного розчину і краплю реактиву і розглядають забарвлення плями на папері. Краплинні і мікрокристалоскопічні реакції доцільно використовувати при дробному методі аналізу.

**Реакції виявлення, що проявляються у зміні, появі чи зникненні кольору.** Кольорові реакції є одними з основних типів реакцій виявлення речовин. Колір може з'являтися внаслідок поглинання квантів світла у видимій області спектра. Такими поглинанням володіють багато комплексних й органічних сполук:

1. Забарвленими є багато катіонів d- і f-елементів, що перебувають у розчинах у вигляді сольватоконкомплексів.

2. Інтенсивно забарвленими є комплекси металів з переносом заряду. Наприклад, галогенідні комплекси кобальту забарвлені завдяки переходу електронів від галогенід-іонів на вакантні d-орбіталі атома кобальту.

3. Забарвлення з'являється або змінюється в тому випадку, якщо в молекулі речовини з'являються хромофорні групи, які представляють собою систему сполучених  $\pi$ -зв'язків. Наприклад, наявністю хромофорних груп зумовлено забарвлення азо- і нітросполук.

4. Забарвлення також виникає або змінюється при поляризації електронних оболонок великих аніонів або катіонів під дією іона протилежного знака. Так, безбарвні  $\text{Ag}^+$  і  $\text{I}^-$  утворюють осад  $\text{AgI}$  жовтого кольору.

5. Забарвленими є ряд аніонів ( $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ). Залежно від типу аніона забарвлення катіонів може змінюватися. Наприклад,  $\text{CuSO}_4$  утворює розчини синього кольору,  $\text{CuCl}_2$  – зеленого,  $\text{Cu}(\text{BrO}_3)_2$  – синьо-зеленого.

**За технікою виконання розрізняють декілька видів кольорових реакцій:**

1. Кольорові реакції, які проводяться методом розтирання сухих порошків та реактивів. У фарфоровий тигель (можна скористатись також фарфоровими чашкою чи пластинкою) поміщають кілька кристалів досліджуваної речовини й реагенту, а тоді добре розтирають суміш фарфоровою паличкою чи ступкою. Спостерігають появу чи зміну кольору суміші і роблять висновок про присутність (відсутність) визначуваного компонента в досліджуваній речовині. Приклади деяких реакцій виявлення методом розтирання порошку приводяться в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 Виявлення іонів методом розтирання порошку

Іон	Реактив	Продукт реакції	Колір
$\text{Fe}^{3+}$	$\text{NH}_4\text{SCN}$	$\text{Fe}(\text{NCS})_3$	Червоний
$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Na}_2\text{S}$	$\text{CdS}$	Жовтий
$\text{Hg}^{2+}$	$\text{KI}$	$\text{HgI}_2$	Оранжевий
$\text{Ba}^{2+}$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{BaCrO}_4$	Жовтий
$\text{Br}^-$	$\text{AgNO}_3$	$\text{AgBr}$	Жовтий
$\text{I}^-$	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{HgI}_2$	Оранжевий

2. Кольорові реакції, що проводяться в розчинах. При цьому до розчину досліджуваної речовини додають розчин (чи сухий) реактиву. Спостерігають аналітичний ефект (зміни, появи чи зникнення кольору), по якому роблять висновок про присутність (відсутність) визначуваного компонента.

3. Кольорові реакції, які супроводжуються появою кольорового осаду. Спостерігають аналітичний ефект появи муті чи осаду, по якому роблять висновок про присутність (відсутність) визначуваного компонента. При необхідності суміш переносять у центрифужну пробірку, останню ставлять у гніздо центрифуги і центрифугують протягом 1-3 хвилин (не забути зрівноважити іншою пробіркою з відповідним об'ємом води!). Після повної зупинки центрифуги пробірку виймають, розчин над осадом зливають, осад промивають і досліджують (колір, розчинність тощо).

4. Екстракційні кольорові реакції виконують, додаючи до розчину органічний реагент, який не змішується з водою.

5. Хроматографічні кольорові реакції проводять на папері, тонкому шарі (паперова чи тонкошарова хроматографія) чи в хроматографічній колонці, пропускаючи через колонку розчин реактиву.

**Реакції з виділенням газу.** Такі реакції проводять у пробірці або газовій камері.

У пробірку вносять невеликий об'єм (до 1 мл) розчину досліджуваної речовини піпеткою, не торкаючись при цьому стінок пробірки. Тоді добавляють рівний об'єм розчину реагенту і спостерігають аналітичний ефект (виділення газу). Ідентифікацію газу проводять за його фізичними (колір, запах) чи хімічними властивостями. В останньому випадку пробірку

закривають пробкою з газовідвідною трубкою, кінець якої занурюють у пробірку з розчином відповідного реагенту. В деяких випадках наносять розчин реагенту на фільтрувальний папір, який підносять до отвору пробірки.

Іноді зручніше такі реакції проводити в газовій камері. Складають газову камеру з двох однакових скляних посудин (чашки Петрі, годинникові скла). На внутрішню частину однієї посудини ставлять папірці, змочені розчином реагенту (або індикаторні папірці). На нижню частину другої посудини вносять розчини досліджуваної речовини та реагенту. Складають камеру і спостерігають аналітичний ефект на фільтрувальному (чи індикаторному) папері.

**Мікрокристалоскопічна реакція.** По одній краплині розчинів досліджуваної речовини та реагенту наносять на предметне скло за допомогою піпеток чи скляних паличок. Тоді краплини з'єднують, не перемішуючи, скляною паличкою і через кілька хвилин спостерігають під мікроскопом аналітичний ефект (форму та колір утворених кристалів осаду).

**Екстракційна реакція.** Такі реакції найзручніше проводити в пробірці з пришліфованою пробкою чи ділильній лійці (рис. 2.1). Для цього вносять невеликий об'єм розчину досліджуваної речовини піпеткою і, при необхідності, створюють кисле чи лужне середовище. Тоді добавляють близький об'єм розчину реагенту й суміш перемішують. Після цього доливають органічного розчинника (екстрагента), закривають посудину пробкою і струшують. Фіксують зміну кольору однієї з фаз. При необхідності фази розділяють у ділильній лійці.



Рис. 2.1 Ділильна лійка

**Метод забарвлення полум'я.** Платинову чи ніхромову дротинку (рис. 2.2) з спіраллю опускають в концентровану хлоридну кислоту і прокалюють в полум'ї пальника. Тоді на петлю розпаленої дротинки поміщають порошок аналізованої речовини і вносять її у мало забарвлене (аналітичне) полум'я пальника (спиртівки). Фіксують зміну забарвлення полум'я, по чому судять про присутність (відсутність) визначуваного компонента в досліджуваній речовині.



Рис. 2.2 Дротина для дослідження речовин методом забарвлення полум'я

Приклади визначення деяких речовин таким методом приводяться в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 Виявлення речовин за їх здатністю забарвлювати полум'я

Елемент	Забарвлення полум'я	Елемент	Забарвлення полум'я
Li	Коричнево-червоне	Ba	Жовто-зелене
Na	Жовте	Cu	Зелене
K	Фіалкове	Bi	Зелене
Ca	Цегляно-червоне	Pb	Блакитне
Sr	Карміново-червоне	As	Блакитне
Sb	Блакитне	B	Зелене

**Метод забарвлення перлів.** Платинову чи ніхромову дротинку із спіраллю опускають в розчин концентрованої хлоридної кислоти і прокалюють у полум'ї пальника. Тоді на петлю розпаленої дротинки поміщають небагато сухої бури (можна гідрофосфату натрію-амонію) і визначуваної речовини і нагрівають у полум'ї пальника (спиртівки) до розплавлення й утворення склоподібної маси (перла). Фіксують колір перла й роблять висновок про присутність (відсутність) визначуваного компонента в досліджуваній речовині. Колір перлів сполук деяких елементів приводиться в табл. 2.3.

Таблиця 2.3 Колір перлів сполук деяких елементів

Елемент	Гарячий перл	Холодний перл
Cu	Зелений	Блакитний
Co	Блакитний	Блакитний
Fe	Жовтий	Жовто-червоний
Cr	Зелений	Зелений
Ni	Жовтий	Коричневий
Mn	Фіалковий	Фіалковий
Bi, Sb	Жовтий	Безбарвний

**Класифікації іонів на аналітичні групи (угруповання).** При проведенні аналізу виділяють найбільш поширені схеми класифікацій катіонів та аніонів на групи (угруповання).

**Кисотно-лужна класифікація катіонів.** Всі катіони ділять на аналітичні групи. *Аналітична група* – це група катіонів, яка з одним реактивом вступає у подібні реакції. Існує декілька методів систематичного ходу аналізу катіонів: сірководневий, амоніачно-фосфатний, кисотно-основний (табл. 2-4). Фундаментом якісного аналізу аніонів є класифікація їх

на групи, що базується на різній розчинності відповідних солей барію чи аргентуму (табл. 5).

1. Класичною вважається **сульфідна (сірководнева)** класифікація катіонів на групи. В основі поділу катіонів на аналітичні групи у цьому методі лежить різна розчинність сульфідів катіонів у залежності від рН середовища (табл. 2.4). Вона логічна, тісно пов'язана з Періодичною системою елементів. Всі катіони розділені на 5 аналітичних груп.

*Переваги:*

- цей класичний метод використовується понад 100 років;
- теоретичні основи добре розроблені;

*Недоліки:*

- токсичність реагентів, перш за все  $\text{H}_2\text{S}$ ;
- складність систематичного аналізу;
- дуже низька розчинність сульфідів, іноді утворення колоїдних розчинів (сульфіди  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ );
- важко розділити  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ .

Таблиця 2.4 Сірководнева (сульфідна) класифікація катіонів на групи

Номер група	Катіони	Груповий реагент	Продукти реакції, їх властивості
I	$\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{Mg}^{2+}$	Відсутній	Відсутні
II	$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , ( $\text{Pb}^{2+}$ )	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (у присутності $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ) <b>pH = 9,25</b>	Осади ( $\text{CaCO}_3$ , $\text{SrCO}_3$ , $\text{BaCO}_3$ ) розчиняються в кислотах, не розчиняються в лугах, розчині амоніаку
III	$\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (у присутності $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ) <b>pH = 9,25</b>	Осади ( $\text{ZnS}$ , $\text{MnS}$ , $\text{NiS}$ , $\text{CoS}$ , $\text{FeS}$ , $\text{Fe}_2\text{S}_3$ , $\text{Al}(\text{OH})_3$ , $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ) розчиняються в кислотах
IV	$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Sb}^{3+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{4+}$ , $\text{As}^{3+}$	$\text{H}_2\text{S}$ (у присутності $\text{HCl}$ ) <b>pH=0,5</b>	Осади ( $\text{CuS}$ , $\text{CdS}$ , $\text{HgS}$ , $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , $\text{SnS}$ , $\text{SnS}_2$ , $\text{As}_2\text{S}_3$ ) не розчиняються в кислотах. Сульфіди $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , $\text{SnS}$ , $\text{SnS}_2$ , $\text{As}_2\text{S}_3$ розчиняються в амонію полісульфіді $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$
V	$\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Hg}_2^{2+}$	$\text{HCl}$	Осади ( $\text{AgCl}$ , $\text{PbCl}_2$ , $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) не розчиняються в розведених кислотах

2. Аміачно-фосфатна базується на різній розчинності фосфатів металів у воді, розчині амоніаку, слабких та сильних кислотах. Всі катіони поділяють на 5 аналітичних груп (табл. 2.5).

*Переваги:*

- не потрібно використовувати токсичний сірководень;
- висока точність і ефективність методу;

– присутність  $\text{PO}_4^{3-}$  іонів в вихідній суміші зазвичай ускладнює систематичний хід аналізу катіонів іншими методами, внаслідок утворення в нейтральному або слабо лужному середовищі малорозчинних фосфатів, що не заважає ходу аналізу аміачно-фосфатним методом;

– дозволяє на практиці ознайомитись з великою різноманітністю властивостей сполук, які зустрічаються.

Таблиця 2.5 Аміачно-фосфатна класифікація катіонів на групи

Номер групи	Катіони	Груповий реагент	Продукти реакції, їх властивості
I	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	Відсутній	Відсутні
II	$\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (у присутності $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )	Осади розчиняються в ацетатній кислоті (крім $\text{AlPO}_4, \text{SrPO}_4, \text{FePO}_4, \text{BiPO}_4$ )
III	$\text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (у присутності $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )	В надлишку амоніаку осади фосфатів розчиняються з утворенням комплексних йонів $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}, [\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}, [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}, [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}, [\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
IV	$\text{Sb}^{3+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{As}^{3+}$	$\text{HNO}_3$ (при кип'ятінні)	Утворюються осади $\text{H}_2\text{SnO}_3, \text{H}_3\text{SbO}_4, \text{H}_3\text{AsO}_4$
V	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$	$\text{HCl}$	Осади ( $\text{AgCl}, \text{PbCl}_2, \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) не розчиняються в розведених кислотах

3. За кислотно-основною класифікацією катіони металів розділені на 6 аналітичних груп в залежності від їх відношення до хлоридної і сульфатної кислот, розчинів лугів і аміаку (різна розчинність гідроксидів металів у лугах та кислотах) (табл. 2.6).

*Переваги:*

- не використовується токсичний сірководень;
- знайомство з різноманітними властивостями сполук, які утворюють визначувані йони;

*Недоліки:*

- необхідність проведення попередніх дослідів на присутність  $\text{NH}_4^+, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ .

Таблиця 2.6 Кислотно-основна класифікація катіонів на групи

Номер групи	Катіони	Груповий реагент	Продукти реакції, їх властивості
I	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	Відсутній	Відсутні
II	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$	$\text{HCl}$	Осади ( $\text{AgCl}, \text{PbCl}_2, \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) не розчиняються в розведених кислотах
III	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, (\text{Pb}^{2+})$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Осади ( $\text{CaSO}_4, \text{SrSO}_4, \text{BaSO}_4$ ) не розчиняються в кислотах, лугах, розчині амоніаку

IV	$Zn^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, As^{3+}$	NaOH (надлишок)	В надлишку лугу осаді гідроксидів розчиняються з утворенням йонів $Zn(OH)_4^{2-}, Al(OH)_6^{3-}, Cr(OH)_6^{3-}, SnO_2^{2-}, SnO_3^{2-}, AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}$
V	$Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Bi^{3+}, Sb^{3+}$	NaOH	Осаді $(Mg(OH)_2, Mn(OH)_2, Fe(OH)_2, Fe(OH)_3, Bi(OH)_3, Sb(OH)_3)$ не розчиняються в надлишку лугу та амоніаку
VI	$Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}$	$NH_3 \cdot H_2O$ (надлишок)	В надлишку амоніаку осаді гідроксидів розчиняються з утворенням йонів $[Ni(NH_3)_6]^{2+}, [Co(NH_3)_6]^{2+}, [Cu(NH_3)_4]^{2+}, [Cd(NH_3)_4]^{2+}, [Hg(NH_3)_4]^{2+}$

Таблиця 2.7 Класифікація аніонів на групи

Номер групи	Аніони	Груповий реагент	Продукти реакції, їх властивості
I	$SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, S_2O_3^{2-}, CO_3^{2-}, C_2O_4^{2-}, PO_4^{3-}, B_4O_7^{2-}, AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}, SiO_3^{2-}, F^-$	$BaCl_2$	Осаді барієвих солей мають різну розчинність у кислотах: $BaSO_4$ не розчинний у сильних (мінеральних) кислотах; $BaSO_3, BaC_2O_4, BaF_2$ не розчинні в ацетатній кислоті; інші соли добре розчинні у кислотах
II	$Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-, S^{2-}$	$AgNO_3$ (у присутності $HNO_3$ )	Соли аргентуму не розчинні у воді та нітратній кислоті
III	$NO_3^-, NO_2^-, CH_3COO^-$	Відсутній	Відсутні

**Роздрібний та систематичний методи аналізу.** У більшості випадків при аналізі катіонів присутність одних іонів заважає визначенню інших, тому що специфічні реакції існують тільки на окремі іони. У зв'язку з цим, виявлення іонів найчастіше проводять за допомогою систематичного ходу аналізу. Якщо в пробі, що аналізується, знаходиться невелика кількість катіонів і усунути їх заважаючий взаємний вплив порівняно нескладно, застосовують роздрібний аналіз. Аналіз, який базується на використанні специфічних реакцій, називається **роздрібним**. Аналіз аніонів (за винятком особливих випадків) найчастіше виконують роздрібним методом. Проте повний аналіз багатокомпонентної системи можна провести, застосувавши систематичний аналіз. **Систематичний аналіз** – це певна послідовність відкриття іонів, що знаходяться в суміші.

Систематичний аналіз розпочинають з попередніх випробувань, які виконують переважно сухим способом, з послідуєчим розчиненням проби і виявленням деяких катіонів ( $NH_4^+, Fe^{2+}, Fe^{3+}$  тощо). Потім дією  $K_2CO_3$  або  $Na_2CO_3$  на окремі порції розчину, осаджують у вигляді оксидів, гідроксидів, карбонатів і основних солей катіони II-VI груп, а в розчині виявляють  $Na^+$  і  $K^+$ . Із окремої порції розчину, що аналізують, осаджують катіони II аналітичної групи дією 2М розчину хлоридної кислоти. Із одержаного центрифугату 1М розчином сульфатної кислоти в присутності етанолу

осаджують катіони III аналітичної групи у вигляді сульфатів, а катіони I, IV, V, VI аналітичних груп при цьому залишаються в розчині. Їх розділяють дією надлишку NaOH в присутності 3 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. При цьому гідроксиди катіонів V і VI груп випадають в осад, а катіони I, IV груп залишаються в розчині. Подальше розділення гідроксидів катіонів V і VI груп виконують дією надлишку розчину амоніаку, який переводить гідроксиди катіонів VI аналітичної групи в розчинні амоніакати.

Таким чином, груповий реагент в аналізі катіонів використовують для відкриття аналітичної групи та відокремлення катіонів цієї групи від катіонів інших аналітичних груп.

### Тема 3

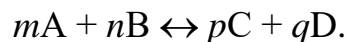
## ЗАКОН ДІЮЧИХ МАС. ОСНОВНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ РОЗЧИНІВ. КЛАСИФІКАЦІЯ АНІОНІВ ТА ЇХ ОСОБЛИВОСТІ В ЯКІСНОМУ АНАЛІЗІ

Теоретичну основу всіх хімічних методів аналізу складають основні теоретичні положення загальної хімії – закон дії мас, теорія розчинів, теорія електролітичної дисоціації, хімічна рівновага в гомогенних і гетерогенних системах, питання гідролізу солей та ін.

Хімічні рівноваги, які встановлюються в розчинах сильних і слабких електролітів, підкоряються закону дії мас і застосовуються для розрахунків рН і концентрацій розчинів кислот і лугів, які використовуються в якісних аналізах.

До катіонів II аналітичної групи відносяться катіони d-елементів:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  і p-елемент  $\text{Pb}^{2+}$ . Сполуки даних елементів застосовуються в медицині тому що входять до складу багатьох лікарських засобів. Присутність катіонів плюмбуму (поряд з іншими токсичними металами) контролюють у лікарських речовинах як неприпустиму домішку. Реакції ідентифікації катіонів II аналітичної групи використовують при встановленні дійсності лікарських препаратів, а також при дослідженні їх на вміст домішок.

**Закон діючих мас.** Хімічна рівновага і поняття рівноваги. Рівновага в розчинах солей, що гідролізуються. Рівноваги в розчинах слабких кислот і основ Закон діючих мас є одним з основних законів хімії і описує взаємозв'язок між концентрацією реагуючих речовин і швидкістю хімічної реакції. Допустимо, що в розчині протікає оборотна реакція:



Для цієї реакції математичний вираз ЗДМ мас має вигляд:

$$V = k C_A^m C_B^n$$

де:  $k$  – концентраційна константа рівноваги.

*Хімічною рівновагою* називають такий стан системи реагуючих речовин, при якому швидкості прямої і зворотної реакцій рівні. Для кількісної характеристики рівноваги використовують константи рівноваги, що виражаються через рівноважні концентрації компонентів реакції. Так, для системи  $mA+nB \leftrightarrow pC+qD$  константу рівноваги ( $K$ ) обчислюють відповідно до ЗДМ за формулою:

$$K = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n}$$

При хімічній рівновазі відношення добутку концентрацій продуктів реакції до добутку концентрацій вихідних речовин є величина стала при даній температурі, яка називається **константою хімічної рівноваги**.

Концентрації речовин беруться в ступенях, рівних коефіцієнтам стехнометричності.

Для оборотної реакції рівновага, яка утворилася, може зберігатися як завгодно довго. Але зміна зовнішніх умов ( $T$ ,  $P$ ,  $C$ ) спонукає зміщенню рівноваги у тому напрямку, який визначається принципом Ле-Шательє – якщо на систему, яка знаходиться у рівновазі, подіяти зовнішнім впливом, то рівновага зміститься у напрямку тієї реакції, яка протидіє цьому впливу. По відношенню до зміни концентрації це можна сформулювати таким чином: при збільшенні концентрації однієї з речовин рівновага зміщується у сторону тієї реакції, за котрою ця речовина витрачається. Таким чином, збільшуючи концентрацію реактиву можливо досягнути більшу ступень перетворення компоненту, який визначається.

Константа рівноваги, яка виражена через концентрації реагуючих речовин називається **концентраційною**. Константа хімічної рівноваги  $K$  залежить від природи реагуючих речовин і температури і не залежить від концентрацій реагуючих речовин. Чисельне значення константи рівноваги надає можливість встановити:

- а) напрямок протікання хімічної реакції;
- б) повноту протікання, тобто чи є реакція оборотною або практично необоротною (чим більше чисельне значення  $K$ , тим повніше протікає реакція).

Якщо  $K > 1$  – переважає пряма реакція, якщо  $K < 1$  – оборотна. Часто в аналітичній хімії користуються величиною  $pK = -\lg K$ . Тоді, якщо  $pK > 0$ , то переважає пряма реакція, якщо  $K < 0$  – оборотна. Використовуючи надлишок реактиву можна змістити рівновагу реакції, у якій  $K_C < 1$  у бік утворення продуктів реакції. Практично надлишок реактиву може вплинути на хід реакції, якщо  $K > 10^{-4}$ . В цьому випадку можливо, додаючи у 10000раз більше реактиву, змістити частково рівновагу у бік продукту реакції. Якщо  $K < 10^{-4}$  це зробити вже неможливо.

Константа рівноваги хімічної реакції, яка враховує активність іонів, називається **термодинамічною константою рівноваги**. Значення термодинамічних констант рівноваги використовують для точних розрахунків рівноважних станів в реальних системах. Для оборотних реакцій у системі встановлюється рухлива хімічна рівновага, при якій одночасно присутні як вихідні речовини, так і ті, що утворюються.

**Основні характеристики розчинів.** Всі реакції між речовинами, які використовують при аналізі, протікають в основному в розчинах. У природі і техніці розчини мають величезне значення. Рослини засвоюють речовини у вигляді розчинів. Засвоєння їжі пов'язане з переведенням живильних речовин у розчин. Всі природні води є розчинами. Багато хімічних реакцій протікають у розчинах.

*Розчини* – це системи, що складаються з двох і більше компонентів (складових частин) і продуктів їх взаємодії. Наприклад, розчин сірчаної

кислоти складається з розчинника – води (перший компонент) і розчиненої речовини – кислоти (другий компонент) і продуктів їх взаємодії – гідратованих іонів:  $\text{H}^+$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Важливою характеристикою будь-якого розчину є його склад, який виражається концентрацією. Концентрація розчину – це вміст розчиненої речовини в певній масовій або об'ємній кількості розчину або розчинника.

Для чисельного виразу концентрації розчинів існують різні способи: визначення масової або мольної частки розчиненої речовини, молярної, моляльної, нормальної концентрації та ін.

*Масова частка розчиненої речовини* – це фізична величина, яка дорівнює відношенню маси розчиненої речовини до загальної маси розчину

$$\omega = \frac{m_{\text{р.р}}}{m_{\text{р-ну}}},$$

де:  $\omega$  – масова частка розчиненої речовини, мас. доля;

$m_{\text{р.р}}$  – маса розчиненої речовини, г;

$m_{\text{р-н}}$  – загальна маса розчину.

*Мольна доля (N)* – це фізична величина, яка дорівнює відношенню кількості розчиненої речовини або розчинника до суми кількості усіх речовин, які входять до складу розчину:

$$N_1 = \frac{v_1}{v_1 + v_2},$$

де:  $N$  – кількості розчиненої речовини, моль;

$v_1$  і  $v_2$  – число молей розчиненої речовини і розчинника.

*Молярна концентрація* – це фізична величина, яка дорівнює відношенню кількості розчиненої речовини до об'єму розчину:

$$C_M = \frac{v_{\text{р.р}}}{V_{\text{р-ну}}} = \frac{m_{\text{р.р}}}{M \cdot V_{\text{р-ну}}},$$

де:  $C_M$  – молярна концентрація частиць, моль/л (або М);

$v$  – кількості розчиненої речовини, моль;

$V_{\text{р-ну}}$  – об'єм розчину, л;

$m_{\text{р.р.}}$  – маса розчиненої речовини, г;

$M$  – молярна маса розчиненої речовини, г/моль.

*Моляльна концентрація або моляльність* – це фізична величина, яка дорівнює відношенню кількості розчиненої речовини до об'єму розчинника

$$m = \frac{v_{\text{р.р}}}{m_{\text{р-ка}}},$$

де:  $m$  – моляльна концентрація, моль/кг;

$v_{\text{р.р.}}$  – кількість розчиненої речовини, моль;

$m_{\text{р-ка}}$  – маса розчинника, кг.

*Нормальна концентрація* – це фізична величина, яка дорівнює відношенню кількості еквівалентів розчиненої речовини до об'єму розчину

$$C_n = \frac{v_e}{V_{p-ny}} = \frac{m_{p.p.}}{E \cdot V_{p-ny}},$$

де:  $C_n$  (або  $N$ ) – нормальна (еквівалентная) концентрація, г-екв/л (або н);  
 $v_e$  – кількості еквівалентів розчиненої речовини, г-екв/моль;  
 $V_{p-ny}$  – об'єм розчину, л;  
 $m_{p.p.}$  – маса розчиненої речовини, г;  
 $E$  – еквівалентна маса розчиненої речовини, г-екв/моль.

*Еквівалент* – це умовна одиниця речовини, яка в даній кислотно-основній реакції еквівалентна(рівноцінна) одному іону гідрогену, а в даній окисно-відновній реакції – одному електрону. Еквівалент – безрозмірна величина і може змінюватися для однієї і тієї ж речовини в залежності від реакції, в якій приймає участь дана речовина.

*Моль-еквівалентів*, як і моль часток, містить  $6,02 \cdot 10^{23}$  еквівалентів.

Розчин, 1 літр якого містить 1 моль еквівалентів речовини, називається *нормальним*.

$$E_{\text{кислоти}} = \frac{M_{\text{кислоти}}}{\text{Основність}}$$

Приклад,  $E_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{2} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль} \cdot$

$$E_{\text{основи}} = \frac{M_{\text{основи}}}{\text{Кислотність}}$$

Приклад,  $E_{\text{NaOH}} = \frac{M_{\text{NaOH}}}{1} = \frac{40}{1} = 40 \text{ г/моль} \cdot$

$$E_{\text{солі}} = \frac{M_{\text{солі}}}{\text{Числометалу} \cdot \text{Валентність металу}}$$

Приклад,  $E_{\text{NaCl}} = \frac{M_{\text{NaCl}}}{1 \cdot 1} = \frac{58,45}{1} = 58,45 \text{ г/моль} \cdot$

де:  $M$  – молярна маса речовини.

*Титр* – це фізична величина, яка дорівнює відношенню маси розчиненої речовини до об'єму розчину:

$$T = \frac{m_{p.p.}}{V_{p-ny}}$$

де:  $T$  – титр розчину, г/мл;  
 $m_{p.p.}$  – це маса розчиненої речовини, г;  
 $V_{p-ny}$  – це об'єм мірної колби, мл.

Титр розчину та нормальна концентрація розчину пов'язані співвідношенням

$$N = \frac{T \cdot 1000}{E}$$

*Закон еквівалентів:* об'єми реагуючих речовин, оберненопропорційні їх нормальним концентраціям

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1} \quad \text{або} \quad N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2,$$

де:  $N_1$  та  $N_2$  – нормальні концентрації реагуючих речовин;  
 $V_1$  та  $V_2$  – це їх об'єми.

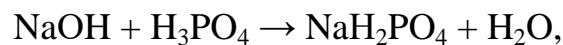
**Фактор еквівалентності**  $f_{\text{екв}}$  – це число яке показує яка доля реальної частки речовини еквівалентна одному іону гідрогену в реакціях кислотно – основних, чи одному електрону в реакціях окиснення – відновлення. Фактор еквівалентності розраховується на основі стехіометричного рівняння реакції.

**Молярна маса еквівалента**  $M_{\text{екв}}$ , г/моль-екв. – це маса одного моль-еквівалента цієї речовини і дорівнює:

$$M_{\text{екв}} = f_{\text{екв}} \cdot M.$$

Зауважимо, що молярна маса речовини це величина абсолютна і для даної речовини незмінна, а молярна маса еквіваленту величина відносна і залежить від конкретної реакції в якій приймає участь дана речовина.

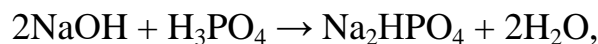
Наприклад, для кислотно-основної реакції:



фактор еквівалентності  $\text{H}_3\text{PO}_4$  –  $f_{\text{екв}}(\text{H}_3\text{PO}_4)$  дорівнює 1, молярна маса еквіваленту:

$$M_{\text{екв}}(1 \text{ H}_3\text{PO}_4) = f_{\text{екв}}(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1 \cdot 98 \text{ г/моль} = 98 \text{ г/моль-екв.}$$

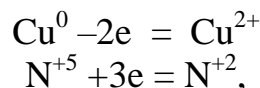
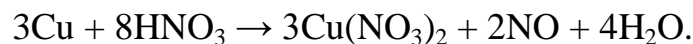
Для реакції:



відповідно:

$$M_{\text{екв}}(\frac{1}{2}\text{H}_3\text{PO}_4) = f_{\text{екв}}(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{2}98 \text{ г/моль} = 49 \text{ г/моль-екв.}$$

Для окисно-відновної реакції:



фактор еквівалентності  $f_{\text{екв}}(\text{Cu}) = 3/6 = 1/2$ , молярна маса еквіваленту купрум:

$$M_{\text{екв}}(\frac{1}{2}\text{Cu}) = f_{\text{екв}}(\text{Cu}) \cdot M(\text{Cu}) = \frac{1}{2}63,54 \text{ г/моль} = 31,77 \text{ г/моль}.$$

Для нітратної кислоти:  $f_{\text{екв}}(\text{HNO}_3) = 8/6 = 4/3$ . Молярна маса еквіваленту:

$$M_{\text{екв}}(\frac{4}{3}\text{HNO}_3) = \frac{4}{3}M = \frac{4}{3}63 = 84 \text{ г/моль-екв.}$$

Аналогічно можна розрахувати фактори еквівалентності і молярні маси еквіваленту усіх інших учасників реакції. Варто лише мати на увазі, що розраховувати фактори еквівалентності треба за одними правилами.

**Перша аналітична група аніонів.** У якісному аналізі аніони прийнято ділити на три аналітичні групи по дії групового реагенту (випадінню в осад групи іонів, або, навпаки, по розчиненню осаду) (табл. 3.1.).

Таблиця 3.1 Класифікація аніонів

Номер групи	Аніони	Груповий реагент	Продукти реакції, їх властивості
I	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{AsO}_3^{3-}$ , $\text{AsO}_4^{3-}$ , $\text{CrO}_4^{2-}$ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , $\text{SiO}_3^{2-}$ , $\text{F}^-$ , $\text{BO}_2^{2-}$ , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	$\text{BaCl}_2$	Осади барієвих солей мають різну розчинність у кислотах: $\text{BaSO}_4$ не розчинний у сильних (мінеральних) кислотах; $\text{BaSO}_3$ , $\text{BaC}_2\text{O}_4$ , $\text{BaF}_2$ не розчинні в ацетатній кислоті; інші солі добре розчинні у кислотах
II	$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{CN}^-$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{S}^{2-}$	$\text{AgNO}_3$ (у присутності $\text{HNO}_3$ )	Солі аргентуму не розчинні у воді та нітратній кислоті
III	$\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$	Відсутній	Відсутні

До I аналітичної групи відносяться наступні аніони:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ),  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{BO}_2^{2-}$  ( $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ) та ін. Це аніони кислот, що дають нерозчинні у воді осади барієвих солей. Барієві солі аніонів I групи розчинні в кислотах, за винятком сульфату барію. Тому осадження аніонів I групи проводять в нейтральному або слабо лужному середовищі.

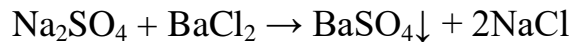
До I групи, в основному, входять, як видно із формул, аніони оксигеновмісних кислот сульфуру, карбону, кремнію, фосфору і хрому. Аніони I групи також утворюють (крім  $\text{SO}_4^{2-}$ ) нерозчинні у воді солі срібла. На відміну від аніонів II групи, солі аргентуму аніонів I групи розчинні в нітратній кислоті. Нерозчинні у воді також солі плюмбуму аніонів I групи. Деякі аніони I групи (сульфіт-, тиосульфат-, оксалат-іони) проявляють властивості відновників. Хромат-іони є окисником.

Всі аніони I групи в розчинах безбарвні, крім хромат-іону, який в розчинах має жовтий колір. В кислих розчинах хромат-іон переходить в дихромат-іон помаранчевого кольору. Сполуки аніонів I групи широко використовуються в техніці для самих різноманітних цілей, в хімічній промисловості як сировина для виробництва добрив (фосфати), в будівництві (карбонати, силікати) та інших галузях народного господарства.

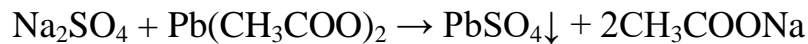
#### Якісні реакції на аніони першої аналітичної групи.

**Реакція сульфат-іону ( $\text{SO}_4^{2-}$ ).** Більшість сульфатів добре розчиняються у воді, але сульфати Барію, Кальцію, Стронцію і Плюмбуму малорозчинні в ній. Іон сульфату безбарвний.

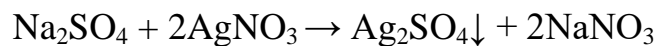
1. З розчином  $\text{BaCl}_2$  випадає білий кристалічний осад, не розчинний у кислотах:



2. З розчином  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  випадає білий кристалічний осад, нерозчинний у розведених мінеральних кислотах, але розчинний у лугах:

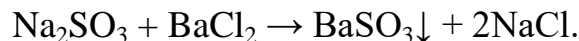


3. З розчином  $\text{AgNO}_3$  білий кристалічний осад утворюють тільки концентровані розчини сульфатів:

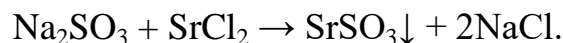


**Реакція сульфит-іону ( $\text{SO}_3^{2-}$ ).** Іон сульфиту безбарвний, нестійкий і окислюється до сульфат-іону  $\text{SO}_4^{2-}$ :

1. З розчином  $\text{BaCl}_2$  випадає білий кристалічний осад, розчинний в хлоридній та нітратній кислотах з виділенням сульфур оксиду:



2. З розчином  $\text{SrCl}_2$  випадає білий осад, розчинний в розбавлених хлоридній та нітратній кислотах:



3. З хлоридною і сульфатною кислотами виділяється  $\text{SO}_2$ , який визначають за запахом або по знебарвленню розчину йоду або калій перманганату :

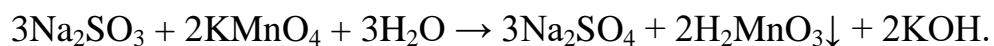


4. З сильними окисниками ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{J}_2$  та ін.) іон  $\text{SO}_3^{2-}$  переходить в іон  $\text{SO}_4^{2-}$ :

а) у кислому середовищі зникає фіолетове забарвлення розчину:



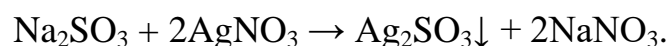
б) у нейтральному або лужному середовищі утворюється бурий осад:



5. З розчином фуксину утворюється безбарвна сполука, і червоне забарвлення фуксину зникає.

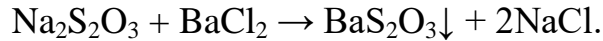
6. З розчином натрій нітропрусиду  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  протікає реакція, за результатом якої розчин забарвлюється в рожевий колір. Якщо до розчину додати  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  випадає червоний осад. Хімізм цієї реакції не вивчений.

7. З розчином  $\text{AgNO}_3$  випадає білий кристалічний осад, який розчиняється в надлишку натрій сульфиту і нітратній кислоті:

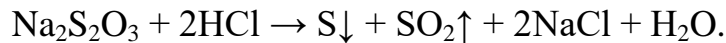


**Реакції тіосульфат-іону ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ).** Розчини тіосульфат-іону  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  безбарвні.

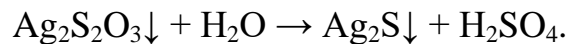
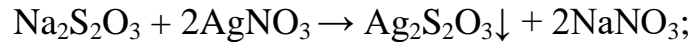
1. З розчином  $\text{BaCl}_2$  випадає білий осад, розчинний в мінеральних кислотах з виділенням сірки:



2. З мінеральними кислотами спостерігається помутніння розчину:



3. З розчином  $\text{AgNO}_3$  випадає білий осад, який швидко жовтіє, потім буріє і чорніє:



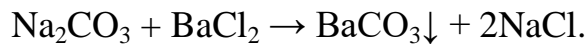
4. З сильними окисниками ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{J}_2$  та ін.) іон  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  переходить в іон  $\text{SO}_4^{2-}$ :

а) у кислому середовищі зникає фіолетове забарвлення розчину:

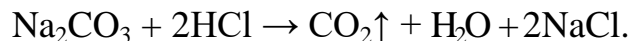


**Реакції карбонат-іону ( $\text{CO}_3^{2-}$ ).** Розчини карбонат-іону  $\text{CO}_3^{2-}$  безбарвні.

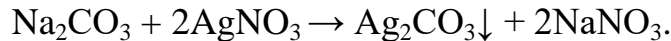
1. З розчином  $\text{BaCl}_2$  випадає білий осад, розчинний в  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :



2. З хлоридною і сульфатною кислотами виділяється газ:

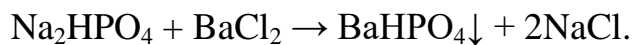


3. З розчином  $\text{AgNO}_3$  випадає білий осад, розчинний в кислотах:

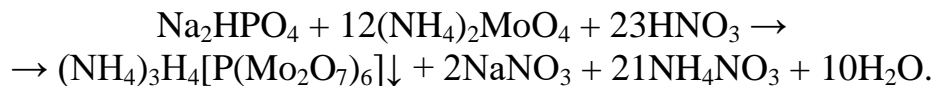


**Реакції фосфат-іону ( $\text{PO}_4^{3-}$ ).** Розчини фосфат-іону  $\text{PO}_4^{3-}$  безбарвні.

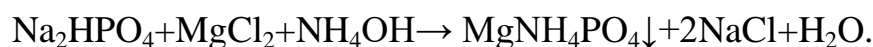
1. З розчином  $\text{BaCl}_2$  випадає білий осад, розчинний у сильних кислотах (крім сульфатної), а також в оцтовій кислоті:



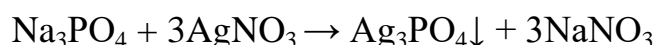
2. З розчином молібденової рідини  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  при підігріванні утворюється жовтий осад, розчинний в  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$ :



3. З розчином магnezійної суміші  $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$  випадає білий кристалічний осад, розчинний у сильних кислотах (крім сульфатної), а також в оцтовій кислоті:

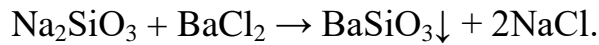


4. З розчином  $\text{AgNO}_3$  випадає жовтий осад, розчинний в нітратній кислоті та  $\text{NH}_4\text{OH}$ :

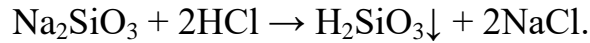


**Реакція силікат-іону ( $\text{SiO}_3^{2-}$ ).** Іон  $\text{SiO}_3^{2-}$  безбарвний, його солі Натрію і Калію розчинні у воді.

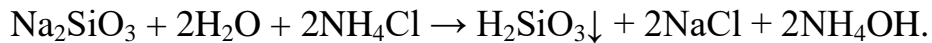
1. З розчином  $\text{BaCl}_2$  випадає білий осад, розчинний у кислотах:



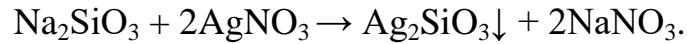
2. З розбавленими кислотами відбувається утворення гелю:



3. З солями амонію ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ) утворюється пластівчастий осад:

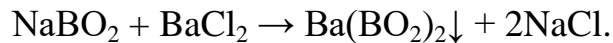


4. З розчином  $\text{AgNO}_3$  випадає жовтий осад, розчинний у нітратній кислоті:



**Реакції борат-іонів ( $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$  і  $\text{BO}_2^-$ ).** Розчини цих іонів безбарвні і мають лужну реакцію. Розчинні лише борати лужних металів.

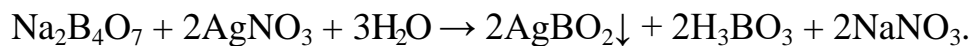
1. З розчином  $\text{BaCl}_2$  випадає білий осад, розчинний у кислотах:



2. Фарбування полум'я. Борат спочатку переходить в боретилловий ефір  $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , який горить зеленим полум'ям.

3. З куркумовим папірцем утворює червоно-буре забарвлення.

4. З розчином  $\text{AgNO}_3$  випадає білий осад, розчинний в нітратній кислоті та  $\text{NH}_4\text{OH}$ :



**Друга аналітична група аніонів.** До II групи відносяться аніони:  $\text{Cl}^-$  (хлорид-іон),  $\text{Br}^-$  (бромід-іон),  $\text{I}^-$  (йодид-іон),  $\text{S}^{2-}$  (сульфід-іон),  $\text{SCN}^-$  (роданід-іон),  $\text{BrO}_3^-$  (бромат-іон),  $\text{IO}_3^-$  (йодат-іон),  $\text{ClO}^-$  (гіпохлорит-іон) та ін. Ці аніони осаджуються іонами  $\text{Ag}^+$  у слабоазотнокислому розчині, так як солі срібла, що утворюються, нерозчинні в розведений (2 н)  $\text{HNO}_3$  (сульфід аргентуму  $\text{Ag}_2\text{S}$  розчиняється в  $\text{HNO}_3$  при нагріванні).

Груповим реактивом II групи аніонів є  $\text{AgNO}_3$  в присутності розведеної  $\text{HNO}_3$ . Іони  $\text{S}^{2-}$  окиснюються нітратною кислотою до сірки (або навіть до  $\text{SO}_4^{2-}$  тому при дослідженні на присутність аніонів II групи її груповим реагентом слід підкислювати не дослідний розчин, а розчин нітрата аргентуму).

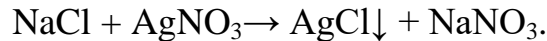
Аніони I аналітичної групи також дають осад срібних солей, але ці осад розчинні в нітратній кислоті, тому в її присутності осадження срібних солей аніонів I групи не відбувається.

Солі барію аніонів II групи розчинні у воді, тому аніони II групи не осаджуються  $\text{BaCl}_2$ , на відміну від аніонів I групи.

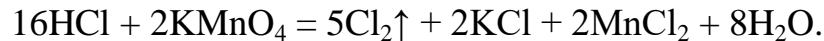
**Якісні реакції на аніони другої аналітичної групи**

**Реакції хлорид-іону (Cl<sup>-</sup>).** Іон безбарвний. Більшість хлоридів розчинні у воді, крім AgCl, PbCl<sub>2</sub>, SbOCl.

1. З розчином AgNO<sub>3</sub> утворює білий осад, нерозчинний в кислотах, але розчинний в NH<sub>4</sub>OH:

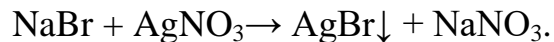


2. З сильними окисниками KMnO<sub>4</sub>, KClO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> у кислому середовищі виділяється вільний хлор, який можна виявити за кольором та запахом:

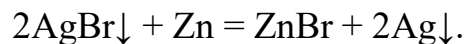


**Реакції бромід-іону (Br<sup>-</sup>).** Іон безбарвний. У воді нерозчинні броміди Аргентуму, Гідраргірису (I) та Плюмбуму.

1. З розчином AgNO<sub>3</sub> утворює жовтуватий осад, нерозчинний у нітратній кислоті, амоній карбонаті, але розчинний у NH<sub>4</sub>OH:



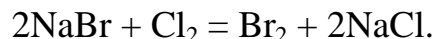
При дії цинкового пилу у присутності води (або 2 н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) осад AgBr розкладається з виділенням срібла:



2. З сильними окисниками KMnO<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> у кислому середовищі виділяється вільний бром, який можна виявити, якщо додати до осаду, що утворився, 1-2 краплі хлорної води і 2-3 краплі бензину:



Особливо зручна як окисник хлорна вода:



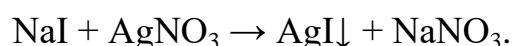
3. З фуксинсерністою кислотою пари бром утворюють синьо-фіолетове забарвлення розчину (на відміну від хлоридів і йодидів, які не утворюють забарвлення з цим реактивом).

4. З флюоресцеїном C<sub>20</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub> утворює осад червоного кольору:

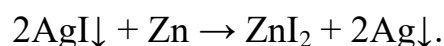


**Реакції йодид-іону (I<sup>-</sup>).** Іон безбарвний. Нерозчинний у воді AgI, PbI<sub>2</sub>, Hg<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, HgI<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub>.

1. З розчином AgNO<sub>3</sub> утворює блідо-жовтий осад, нерозчинний в нітратній кислоті та NH<sub>4</sub>OH, але розчинний у Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>:

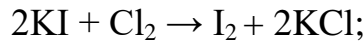


При дії цинкового пилу у присутності води (або 2 н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) AgI розкладається з виділенням срібла:

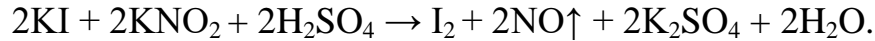


2. З сильними окисниками реагує легше, ніж хлорид- або бромід- іони:

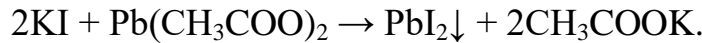
а) з хлорною водою:



б) з розчином  $\text{KNO}_2$ :

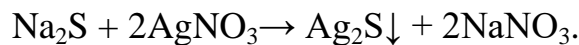


3. З розчином солі  $\text{Pb}^{2+}$  випадає жовтий осад, розчинний при нагріванні у воді:

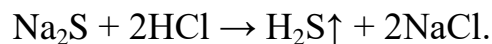


**Реакції сульфід-іону ( $\text{S}^{2-}$ ).** Іон безбарвний.

1. З розчином  $\text{AgNO}_3$  утворює чорний осад, нерозчинний у  $\text{NH}_4\text{OH}$ , але розчинний при кип'ятінні в нітратній кислоті з виділенням сірки:



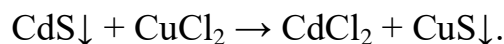
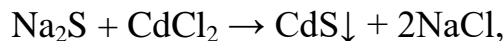
2. З розбавленими  $\text{HCl}$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4$  з утворенням сірководню, який можна визначити за різким запахом:



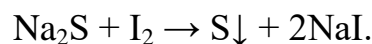
3. З натрій нітропрусидом  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  утворює комплексна сполука червоно-фіолетового кольору:



4. З розчинами солей кадмію утворюють жовтий осад, який каламутніє при додаванні розчину купрум сульфату:



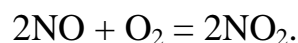
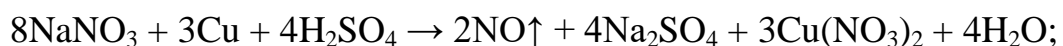
5. З окисниками окислюється до вільної  $\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , розчин при цьому каламутніє:



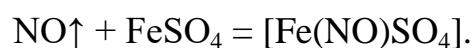
**Третя аналітична група аніонів.** До III аналітичної групи відносяться іони  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

**Реакції нітрат-іону ( $\text{NO}_3^-$ ).** Іон безбарвний. Більшість нітратів розчинні у воді.

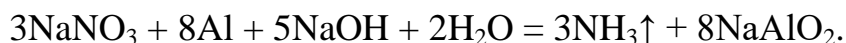
1. З міддю і сульфатною кислотою реагують з утворенням бурого  $\text{NO}_2\uparrow$ :



2. З розчином  $\text{FeSO}_4$  і концентрованою сульфатною кислотою утворює буре кільце між двома шарами розчинів:



3. З металевим алюмінієм у присутності луку виділяється аміак (характерний запах):



3. З дифеніламіном  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$  окиснюється до продукту, що має синє забарвлення.

4. З антипиріном  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{HON}_2(\text{CH}_3)_2$  утворюється яскраво-червоний нітроантипирін  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{ON}_2(\text{NO}_2)(\text{CH}_3)_2$ .

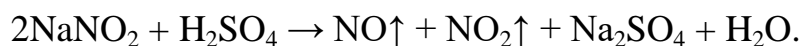
**Реакції нітрит-іону ( $\text{NO}_2^-$ ).** Іон безбарвний. Більшість нітратів добре розчинні у воді.

Далі розглянемо реакції, що дозволяють відокремити іон  $\text{NO}_2^-$  від  $\text{NO}_3^-$ .

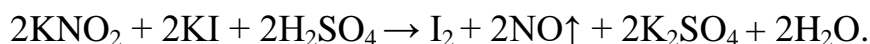
1. З сульфаніловою кислотою  $\text{H}[\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2]$  +  $\alpha$ -нафтиламіном  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$  (реактив Гріса-Ілосвая) з'являється червоне забарвлення розчину.

2. З антипиріном  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{HON}_2(\text{CH}_3)_2$  утворюється зелене забарвлення нітритоантипиріна  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{ON}_2(\text{NO})(\text{CH}_3)_2$ .

3. З розбавленими кислотами виділяється бурий  $\text{NO}_2\uparrow$ :



4. З сумішшю  $\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4$  + бензин (або бензол) з'являється синє забарвлення розчину, яке утворюється при взаємодії вільного йоду з крохмалем:

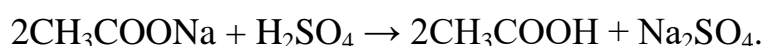


5. З  $\text{KMnO}_4$  знебарвлює розчин:



**Реакція ацетат-іону ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ).** Іон безбарвний.

1. З 2 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і підігрівом з'являється запах оцтової кислоти:



**Аналіз суміші аніонів.** Аналіз аніонів має свої особливості. Аніони не заважають визначенню один одного. Тому багато хто з них визначають дробовим методом в окремих порціях аналізованого розчину. Груповий реагент використовують не для аналітичної групи, а для її визначення.

При виконанні аналізу суміші аніонів необхідно дотримуватися наступної послідовності проб.

**Аналіз суміші аніонів без іонів-відновників** –  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{NO}^{2-}$ .

**Випробування реакції розчину.** Кисле середовище розчину указує на відсутність в ньому аніонів летких і нестійких кислот, наприклад  $\text{CO}_3^{2-}$ .

**Пробу на аніони першої аналітичної групи** потрібно проводити в нейтральному або слаболужному середовищі. Якщо до аналізованого розчину додати розчин  $\text{BaCl}_2$ , і випаде білий осад – це ознака присутності в розчині аніонів першої аналітичної групи. Якщо осад з груповим реагентом не утворюється, то це свідчить про відсутність аніонів першої аналітичної

групи і не вимагає виконання аналізу суміші аніонів без іонів-відновників –  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{NO}^{2-}$ .

**Специфічні реакції на аніони першої групи**

*Проба на іон  $\text{SO}_4^{2-}$ .* До осаду, який був отриманий в пункті 1, додати розчин  $\text{HCl}$ . Якщо осад не розчиняється, то це свідчить про присутність в розчині іона  $\text{SO}_4^{2-}$ .

*Проба на іон  $\text{CO}_3^{2-}$ .* До аналізованого розчину додати розчин  $\text{HCl}$ . Розчинення осаду і виділення газу – це ознака присутності в розчині іона  $\text{CO}_3^{2-}$ .

*Проба на іон  $\text{PO}_4^{3-}$ .* До аналізованого розчину додати розчин молібденової рідини і підігріти. Поява жовтого кристалічного осаду  $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$  – ознака наявності в розчині  $\text{PO}_4^{3-}$ .

*Проба на іон  $\text{SiO}_3^{2-}$ .* До аналізованого розчину додати розчин аміаку, насичений розчин амоній хлориду і підігріти. Утворення білого студневидного осаду – ознака присутності в розчині  $\text{SiO}_3^{2-}$ .

**3. Проба на аніони другої аналітичної групи.** До аналізованого розчину додати розчин  $\text{AgNO}_3$  у присутності 2 н розчину  $\text{HNO}_3$ . Утворення білого осаду є ознакою наявності в аналізованому розчині аніонів другої аналітичної групи. Якщо осад з груповим реагентом не утворюється, то це свідчить про відсутність аніонів другої аналітичної групи і не вимагає виконання аналізу суміші аніонів без іонів-відновників –  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{NO}^{2-}$ .

**Специфічні реакції на аніони другої аналітичної групи.** За допомогою групового реагенту, розчину  $\text{AgNO}_3$ , необхідно добитися повного осадження аніонів другої групи, отцентрифугувати і промити осад.

*Проба на іон  $\text{Cl}^-$ .* До осаду додати розчин  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . При цьому  $\text{AgCl}$  розчиняється, а бромід і йодид залишаються у розчині. Необхідно отцентрифугувати осад, і досліджувати центрифугат на присутність хлорид-іонів за допомогою нітратної кислоти. Якщо при збільшенні концентрації  $\text{HNO}_3$  розчин мутніє – це ознака присутності у розчині іона  $\text{Cl}^-$ .

Отцентрифугований осад необхідно промити, відфільтрувати і досліджувати по реакціях на наявність у розчині іонів  $\text{Br}^-$  і  $\text{I}^-$ .

*Проба на іон  $\text{Br}^-$  і  $\text{I}^-$ .* Розчините отриманий осад, додавши до нього воду і трохи цинковому пилу. Отцентрифугуйте отриманий осад, що містить вільне срібло і цинк. Отриманий центрифугат підкисляйте розчином  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , додайте хлорну воду і бензол (бензин). Якщо розчин спочатку забарвиться у фіолетовий колір – це ознака присутності  $\text{I}^-$ . Якщо при подальшому збільшенні хлорної води бензоловий шар забарвиться в червоно-бурий колір – це ознака наявності в розчині іона  $\text{Br}^-$ .

**Специфічні реакції на аніони третьої аналітичної групи.**

*Проба на іон  $\text{NO}_3^-$*  (реакція „бурого кільця”). У пробірку поміщаємо дві-три краплі аналізованого розчину, додаємо три-чотири краплі розчину  $\text{FeSO}_4$  і обережно по стінці пробірки додаємо 0,5-1,0 мл концентрованої

сульфатної кислоти. Поява бурого кільця на межі двох шарів розчину є ознакою наявності у розчині іона  $\text{NO}_3^-$ .

*Проба на іон  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .* У пробірку поміщаємо 0,5 мл аналізованого розчину і додаємо сім-вісім крапель 2 н розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Розчин підігриваємо і до отвору пробірки підносимо лакмусовий папірець. Запах оцтової кислоти, а також червоне забарвлення лакмусу – ознака наявності у розчині іона  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

Аналіз суміші аніонів 1-3 аналітичних груп у присутності іонів-відновників ( $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ) складніший і розглядатися в цьому розділі не буде.

## Тема 4

**ЕЛЕКТРОЛІТИЧНА ДИСОЦІАЦІЯ РОЗЧИНІВ.  
КЛАСИФІКАЦІЯ КАТІОНІВ У ЯКІСНОМУ АНАЛІЗІ.  
ОСОБЛИВОСТІ ПЕРШОЇ ТА ДРУГОЇ АНАЛІТИЧНИХ ГРУП  
КАТІОНІВ У ЯКІСНОМУ АНАЛІЗІ**

**Електролітична дисоціація розчинів.** *Електролітична дисоціація* – це розпад електроліта на іони. Речовини за електропровідністю їх розчинів поділяють на електроліти і неелектроліти. Речовини, розчини і розплави яких проводять електричний струм, називають *електролітами*. В розчинах вони повністю або частково розпадаються на іони. Іони забезпечують перенесення електричних зарядів і тим самим – здатність розчинів проводити електричний струм. Ті речовини, розчини або розплави яких не проводять електричний струм, називають *неелектролітами*. В розчині вони існують тільки у вигляді молекул.

Реакції у водних розчинах неорганічних речовин відбуваються між іонами, на які вони дисоціюють. Силу електроліту характеризують:

- **константа дисоціації** – константа рівноваги реакції дисоціації слабкого електроліту у розчині. Вона залежить від природи електроліту і розчинника та температури і, на відміну, від ступеня дисоціації не залежить від концентрації електроліту у розчині;

- **ступінь дисоціації** –  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{X}{c},$$

де:  $X$  – концентрація речовини, яка продисоціювала на іони;

$c$  – початкова концентрація.

Отже, *ступінь дисоціації* електроліту це відношення числа молекул, які продисоціювали на іони, до загального числа молекул. Ступінь дисоціації часто виражають у %, тоді написане вище рівняння помножують на 100 %:

$$\alpha = \frac{X}{c} \cdot 100.$$

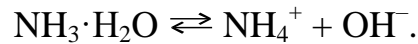
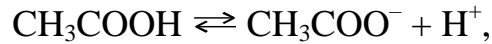
За ступенем дисоціації всі електроліти поділяють на сильні та слабкі. Максимальне значення  $\alpha = 1$  (сильні електроліти). Мінімальне значення  $\alpha = 0$  (неелектроліти). Якщо  $\alpha > 30\%$  – електроліт умовно називають сильним, якщо  $\alpha < 0,3\%$  – електроліт слабкий.  $30\% < \alpha < 0,3\%$  – електроліти середньої сили.

Сильні електроліти, до яких відносяться практично всі солі (за рідкісним виключенням), сильні кислоти:  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HMnO}_4$ , сильні основи:  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , дисоціюють практично повністю, наприклад:



Слабкі електроліти дисоціюють лише частково, у їх розчинах встановлюється динамічна рівновага між молекулами та іонами, на які вони дисоціюють. Слабкі електроліти: слабкі кислоти, основи, деякі солі:  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_3$ .

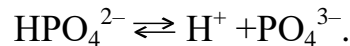
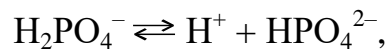
Наприклад:



Слабкі багатоосновні кислоти і багатокислотні основи дисоціюють поступово.

Наприклад:

$\text{H}_3\text{PO}_4$  – як триосновна кислота дисоціює:  $\alpha_1 = 28\%$ ,  $\alpha_2 = 0,612\%$ ,  $\alpha_3 = 0,001\%$ :



Завдяки ступінчастій дисоціації сила кислоти зменшується, оскільки зменшується ступінь дисоціації. Тому розчини багатоосновних кислот можна розглядати як суміш декількох одноосновних кислот різної сили. Це твердження справедливе також для багатокислотних основ.

**Сильні та слабкі електроліти.** У розчинах слабкі і сильні електроліти ведуть себе по різному.

*Розчини слабких електролітів* підпорядковуються закону діючих мас.

Якщо розглянути дисоціацію оцтової кислоти:



то константа рівноваги, яка у цьому випадку зветься **константою дисоціації**, або константою іонізації, має вигляд:

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

Якщо початкова концентрація оцтової кислоти  $C$ , а ступінь дисоціації  $\alpha$ , то рівноважні концентрації складуть:  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = \alpha \cdot C$ ,  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C - \alpha \cdot C$ . Підставляючи це в рівняння для константи дисоціації отримаємо:

$$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot C^2}{C(1 - \alpha^2)} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha^2} \approx \alpha^2 \cdot C$$

Оскільки  $\alpha \ll 1$ , то у знаменнику цієї величини можна знехтувати. Звідси визначаємо ступінь дисоціації:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}}$$

Математична залежність, що пов'язує константу дисоціації із ступенем дисоціації, називається **законом розведення Оствальда** і має такий вигляд:

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

Якщо ступінь дисоціації електроліту є незначним, то можна припустити, що  $1 - \alpha \approx 1$ , тоді

$$K \approx \alpha^2 C.$$

**Приклади.** 1. Обчислити константу дисоціації ацетатної кислоти, якщо ступінь іонізації 0,1 н розчину її дорівнює 1,35%.

*Вирішення.* Для обчислення константи дисоціації ацетатної кислоти необхідно перейти від величини ступеня іонізації, вираженої у відсотках, до її величини, вираженої в молях. Ацетатна кислота одноосновна, отже, 0,1 н розчин її є 0,1 М. Звідси

$$\alpha = \frac{1,35}{100} = 0,0135.$$

За рівнянням закону розведення одержимо:

$$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} = \frac{0,0135^2 \cdot 1}{1 - 0,0135} = 1,85 \cdot 10^{-5}.$$

Аналогічно цьому можна обчислити константу дисоціації 1 н розчину ацетатної кислоти ( $\alpha = 0,42\%$ ):

$$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} = \frac{0,042^2 \cdot 1}{1 - 0,042} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Обидві знайдені величини констант дисоціації ацетатної кислоти дуже добре узгоджуються між собою. Отже, дисоціація ацетатної кислоти - типового слабкого електроліту – підкоряється закону діючих мас.

2. Обчислити ступінь дисоціації й концентрацію іонів  $[\text{NH}_4^+]$  і  $[\text{OH}^-]$  в 0,1 н розчині амоній гідроксид, якщо  $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$ .

*Вирішення.* Молярна концентрація 0,1 н. розчину амоній гідроксиду дорівнює 0,1 моль/л. Підставимо значення  $K$  і  $C$  у рівняння закону розведення і зробимо розрахунок:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{NH}_4\text{OH}}}{C}} = 1,33 \cdot 10^{-2} \quad \text{або} \quad \alpha = 1,33\%.$$

Концентрація іонів у розчині бінарного електроліту дорівнює  $\alpha \cdot C$ , тому що бінарний електроліт іонізує з утворенням одного катіона й одного аніона, тоді

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = \alpha \cdot C = 0,1 \cdot 1,33 \cdot 10^{-2} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ М.}$$

Відповідь:  $\alpha = 1,33\%$ ;  $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ М.}$

На відміну від слабких електролітів, **сильні електроліти**, не підпорядковуються закону дії мас.

Причини непідпорядкування розчинів сильних електролітів закону дії мас були пояснені у 1923 році Дебаєм і Гюккелем у висунутій ними *теорії сильних електролітів*. Згідно з цією теорією всі сильні електроліти у водних розчинах за будь-яких концентрацій дисоціюють на іони практично повністю. Це підтверджується тим, що в їх розчинах навіть за високих концентрацій не вдається спектральними методами знайти недисоційовані молекули. Х-променеве їх вивчення показало, що вже у твердому стані, коли відстань між іонами мінімальна, більшість сильних електролітів має не молекулярні, а іонні кристалічні ґратки, в кутах яких у певному порядку розташовані протилежно заряджені іони. Під час розчинення таких електролітів відбувається повна дисоціація, тому концентрація іонів в їх розчинах достатньо велика і тим більша, чим більша концентрація розчиненого електроліту.

Разом з тим, на підставі деяких властивостей розчинів сильних електролітів (електропровідності, осмотичного тиску, температури замерзання і т.і.) створюється враження про їх неповну дисоціацію. Ця суперечність пояснюється теорією Дебая і Гюккеля таким чином. У розчинах сильних електролітів концентрації іонів порівняно великі, а значить, відстані між іонами малі. Внаслідок цього між іонами починають діяти сили електростатичного притягання і відштовхування. Кожний іон оточується протилежно зарядженими іонами, що призводить до утворення навкруг нього так званої «іонної атмосфери». «Іонна атмосфера» уповільнює рух зарядженої частинки. Це призводить до невідповідності між концентрацією електроліту й електропровідністю розчину і створює враження про неповну дисоціацію сильних електролітів. Міжіонні сили не тільки знижують електропровідність, але впливають також на осмотичний тиск, температуру замерзання і кипіння розчинів, а також на здатність іонів до хімічних взаємодій, яка визначає їх активність.

### **Класифікація катіонів у якісному аналізі**

Катіони – позитивно заряджені іони. За складністю будови іона вони всі прості, крім іона амонію  $\text{NH}_4^+$ . Залежно від групових реагентів, які використовують при аналізі катіонів, методи систематичного аналізу розподіляють на: сірководневий (сульфідний) – груповими реагентами є карбонат, сульфід амонію і сульфідна кислота; кислотно-лужний – груповими реагентами є кислоти і луґи та фосфатний, де груповим реагентом є амоній гідрофосфат в різних середовищах. Залежно від методу аналізу той же самий катіон може бути в різних аналітичних групах.

У цій роботі розглянуто сірководневий метод класифікації катіонів, який було запропоновано в 1871 р. хіміком М.О. Меншуткіним. Усі катіони

за цим методом підрозділяють на п'ять аналітичних груп за розчинністю утворюваних ними карбонатів, сульфідів, хлоридів та гідроксидів (табл. 4.1).

Таблиця 4.1 Класифікація катіонів за сірководневим методом

№ аналітичної групи	Катіони	Груповий реагент	Характеристика аналітичної групи за дією групового реагенту
I	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Mg}^{2+}$	–	–
II	$\text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в амонійному буфері $(\text{NH}_4\text{OH}+\text{NH}_4\text{Cl})$	Утворюють осад карбонатів, розчинні в кислотах
III	$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в амонійному буфері $(\text{NH}_4\text{OH}+\text{NH}_4\text{Cl})$	Утворюють осад сульфідів, розчинні в кислотах
IV	а)* $\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$ б) $\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$	$\text{H}_2\text{S}$ у присутності $\text{HCl}$	Утворюють осад сульфідів, не розчинні в кислотах
V	$\text{Hg}^{2+}, \text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}$	1) $\text{H}_2\text{S}$ ( $\text{HCl}$ ) 2) $\text{Na}_2\text{S}$	Утворюють осад сульфідів, розчинні в $\text{Na}_2\text{S}$

\* Реагентом на аналітичну підгрупу IVa є хлоридна кислота, яка із зазначеними катіонами утворює осад хлоридів.

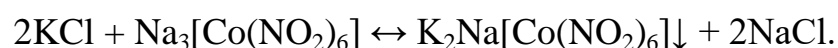
### Особливості першої та другої аналітичних груп катіонів у якісному аналізі

**I аналітична група катіонів.** До I аналітичної групи належать катіони лужних металів: калію  $\text{K}^+$ , натрію  $\text{Na}^+$ , лужно-земельний метал  $\text{Mg}^{2+}$  а також комплексний іон амонію  $\text{NH}_4^+$ . Солі і гідроксиди катіонів I групи добре розчинні у воді. Виявленню  $\text{K}^+$  заважають іони амонію  $\text{NH}_4^+$ , бо утворюють з кобальтатом натрію  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  жовтий осад. Іони  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  утворюють сполуки з іонним типом хімічного зв'язку і більшість з них добре розчиняються у воді. Тому катіони I аналітичної групи не мають групового реактиву. Відсутність групового реактиву відрізняє катіони I групи від інших груп. У водних розчинах всі катіони I групи безбарвні. Сполуки  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  легко утворюють пересичені розчини. Тому для прискорення кристалізації їх осадів необхідно потерти склянню паличкою внутрішню стінку пробірки, в якій протікає реакція.

#### Якісні реакції на катіони I аналітичної групи

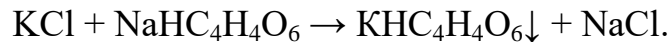
##### Реакції катіону Калію ( $\text{K}^+$ ).

1. З розчином  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  у нейтральному або оцтовокислому середовищі (при відсутності у розчині  $\text{NH}_4^+$ ) випадає жовтий кристалічний осад:

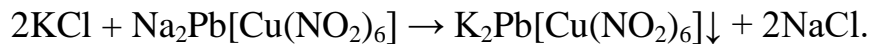


2. З розчином натрій гидротартрату  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  у нейтральному середовищі (при відсутності  $\text{NH}_4^+$ ) утворює білий кристалічний осад,

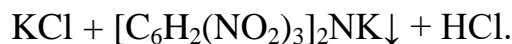
розчинний в мінеральних кислотах, лугах, але не розчинний в оцтовій кислоті:



3. З розчином  $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$  у нейтральному середовищі (при відсутності у розчині  $\text{NH}_4^+$ ) випадають чорно-коричневі кристали:



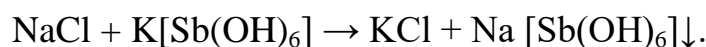
4. З розчином дипікриламіну (реактив Полуектова) у нейтральному середовищі (при відсутності у розчині  $\text{NH}_4^+$ ) випадає червоно-оранжевий осад:



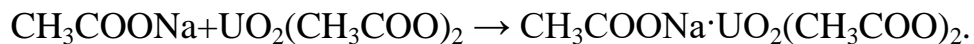
5. Іони Калію полум'я газового пальника забарвлюють у фіолетовий колір.

**Реакції катіону Натрію ( $\text{Na}^+$ ).**

1. З розчином калій гексагидроксостибіату (V)  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  у нейтральному середовищі (розчин необхідно охолодити під струменем водопровідної води і потерти склянню паличкою внутрішню поверхню стінки пробірки) (при відсутності у розчині  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  і катіонів II аналітичної групи) утворює білий осад, розчинний у воді,  $\text{HCl}$  та  $\text{NaOH}$ :



2. З розчином ураніл ацетату  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$  у присутності оцтової кислоти (при відсутності у розчині  $\text{Mg}^{2+}$ ) випадають жовті кристали:

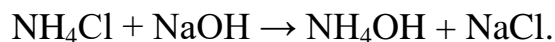


3. З розчином цинк-ураніл ацетатом  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$  утворюються зеленувато-жовті кристали.

4. Полум'я газового пальника в присутності іонів натрію забарвлюється в яскраво-жовтий колір.

**Реакції катіону амонію ( $\text{NH}_4^+$ ).**

1. З розчином  $\text{NaOH}$  утворює різкий запах аміаку



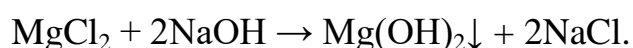
2. З розчином реактиву Неслера  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  у присутності  $\text{NH}_4\text{Cl}$  та  $\text{KOH}$  спостерігається утворення червоно-бурого осаду:



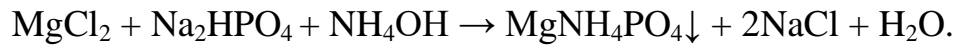
3. Термічне розкладання солей амонію використовують для видалення  $\text{NH}_4^+$ , оскільки він заважає відкриттю інших іонів.

**Реакції катіону Магнію ( $\text{Mg}^{2+}$ ).**

1. З розчином  $\text{NaOH}$  (з розчином  $\text{NH}_4\text{OH}$  осад не утворюється) утворює білий осад, розчинний в  $\text{HCl}$ :



2. З розчином натрій гидрофосфату у нейтральному або слаболужному середовищі (у присутності  $\text{NH}_4\text{OH}$  і  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) утворює білий осад, розчинний в мінеральних кислотах:

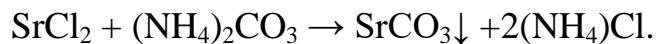
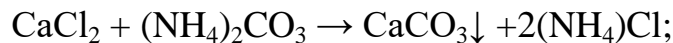
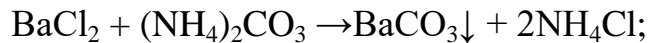


3. З розчинами  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  і  $\text{K}_2\text{CO}_3$  утворює білий осад, розчинний у кислотах:



4. С хромогеном чорним  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{N}_3\text{S}$  утворює винно-червоний комплекс, добре розчинний у воді.

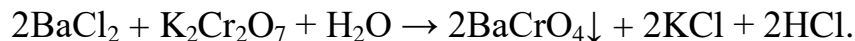
**II аналітична група катіонів.** До II аналітичної групи катіонів належать катіони  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ . Солі цих катіонів погано розчинні у воді. Добре розчинні тільки нітрати катіонів цієї групи. Катіони II групи безбарвні. Груповим реактивом для даної групи є розчин  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  в присутності суміші  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ . При дії групового реактиву утворюються білі осади карбонатів, які розчинні у кислотах. Катіони другої групи, на відміну від катіонів першої групи, утворюють нерозчинні у воді карбонати. Тому їх виділяють дією амоній карбонату  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , який і є груповим реагентом. З розчином амоній карбонату  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  в лужному середовищі катіони цієї групи утворюють білий осад, не розчинний у воді, але розчинний у надлишку  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :



**Якісні реакції на катіони другої аналітичної групи.**

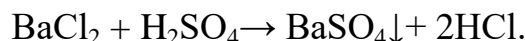
**Реакції катіону Барію ( $\text{Ba}^{2+}$ ).**

1. З розчином калій дихромату  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  у присутності розчину  $\text{CH}_3\text{COONa}$  утворює жовтий осад, розчинний в мінеральних кислотах:

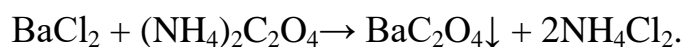


Реакція з  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  являється *специфічною* для визначення катіону  $\text{Ba}^{2+}$  у суміші іонів.

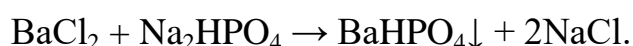
2. З розчином  $\text{H}_2\text{SO}_4$  утворює білий кристалічний осад:



3. З амоній оксалатом  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  утворює білий осад, розчинний у  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :



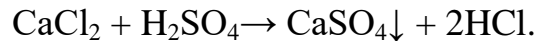
4. З розчином натрій гидрофасфату  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  утворює білий осад, розчинний у  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :



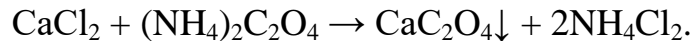
5. Полум'я пальника в присутності іону Барію забарвлюється в жовто-зелений колір.

**Реакції катіону Кальцію ( $\text{Ca}^{2+}$ ).**

1. з розчином  $\text{H}_2\text{SO}_4$  утворює білий осад:

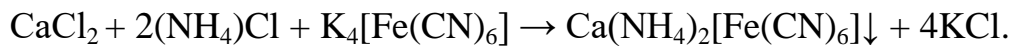


2. з розчином амоній оксалату  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  утворює білий осад, розчинний в мінеральних кислотах, але не розчинний в оцтовій кислоті:



Реакція з  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  є **якісною** для визначення катіону  $\text{Ca}^{2+}$  при відсутності катіону  $\text{Ba}^{2+}$ .

3. з розчином  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  в присутності  $\text{NH}_4\text{OH}$  і  $\text{NH}_4\text{Cl}$  утворює білий кристалічний осад, не розчинний в оцтовій кислоті:

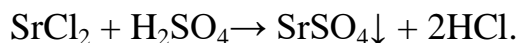


4. з мурексидом  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$  у лужному середовищі утворює комплекс червоного кольору, розчинний у воді (з іонами  $\text{Ba}^{2+}$  і  $\text{Sr}^{2+}$  мурексид дає фіолетове забарвлення).

5. Полум'я пальника в присутності іонів кальцію забарвлюється в цегляно-червоний колір.

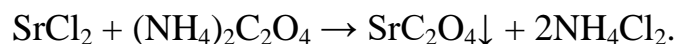
**Реакції катіону Стронцію ( $\text{Sr}^{2+}$ ).**

1. з розчином  $\text{H}_2\text{SO}_4$  утворює білий осад, не розчинний у кислотах:



2. з гіпсовою водою утворює розчину. Реакція з гіпсовою водою є специфічною для визначення катіону  $\text{Sr}^{2+}$  у суміші іонів, тільки після відділення іонів  $\text{Ba}^{2+}$ .

3. з амоній оксалатом  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  утворює білий осад, розчинний в  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :



4. з розчинами  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  і  $\text{KNO}_2$  при випаровуванні утворює синьо-зелені кристали.

5. Полум'я пальника в присутності іонів Стронцію забарвлюється в карміново-червоний колір.

**Аналіз суміші катіонів першої та другої аналітичних груп (систематичний аналіз).** Дослідження починають з попередніх випробувань аналізованого розчину:

– встановити за допомогою універсального індикатора рН середовища. Для повного розділення катіонів першої та другої аналітичних груп осадження необхідно проводити у присутності буферної суміші  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ;

– встановити присутність іону амонію  $\text{NH}_4^+$ . Це необхідно зробити тому, що, відокремлюючи катіони другої групи, він буде введений у розчин з

амоній карбонатом  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Для цього на годинне скло поміщаємо 3-4 краплі аналізованого розчину і додаємо одну краплю реактиву Неслера. Наявність бурого осаду є ознакою присутності у розчині іону амонію.

– встановити присутність катіонів другої аналітичної групи: до двох-трьох крапель аналізованого розчину додаємо 2 н розчин  $\text{NH}_4\text{OH}$  (реакція повинна бути лужною), одну краплю розчину  $\text{NH}_4\text{Cl}$  і одну-дві краплі групового реагенту  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Якщо у розчині не виявлені катіони другої групи, то приступаємо до виконання аналізу на катіони першої аналітичної групи. Поява ж білого осаду вказує на присутність катіонів другої аналітичної групи, тому продовжуємо досліджувати аналізуємий розчин на катіони другої групи за допомогою специфічних реакцій.

**Специфічні реакції на катіони другої аналітичної групи (систематичний аналіз).** Катіони другої аналітичної групи заважають виявленню іонів першої групи, оскільки утворюють осади з реактивами, які використовують для виявлення іонів  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ . Тому їх необхідно відокремити від катіонів I групи. Для цього до аналізованого розчину додають 2 н розчин  $\text{NH}_4\text{OH}$  (до лужної реакції), потім дві-три краплі 2 н розчину  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , нагрівають на водяній бані до температури  $60-70^\circ\text{C}$ . Після цього підливають вісім-десять крапель групового реагенту  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Повторити пробу на повноту осадження. Осад відфільтровують і отримують в колбі фільтрат розчину №1, що містить катіони першої аналітичної групи, а на фільтрувальному папері залишається осад №1, у якому містяться катіони другої аналітичної групи.

Осад №1 розчиняють в підігрітому 2 н розчині оцтової кислоти. Після цього проводять специфічні реакції на катіони другої аналітичної групи.

**Проба на іон  $\text{Ba}^{2+}$ .** У пробірку поміщаємо дві-п'ять крапель аналізованого розчину, додаємо одну-дві краплі розчину  $\text{CH}_3\text{COONa}$  і дві-три краплі розчину  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Жовтий осад – ознака присутності у розчині іону  $\text{Ba}^{2+}$ .

**Проба на іон  $\text{Ca}^{2+}$ .** У пробірку поміщаємо дві-три краплі аналізованого розчину і додаємо стільки ж  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Білий осад – ознака присутності у розчині іона  $\text{Ca}^{2+}$ .

**Проба на катіони першої аналітичної групи.** Катіони першої аналітичної групи не мають групового реагенту, тому їх можна визначити дробовим аналізом за допомогою специфічних реакцій. Фільтрат розчину №1 аналізують на наявність катіонів першої аналітичної групи.

**Специфічні реакції на катіони першої аналітичної групи (систематичний аналіз).**

**Проба на іон  $\text{Na}^+$ .** 1) У пробірку поміщаємо дві-три краплі аналізованого розчину і додаємо стільки ж розчину  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ . Білий осад – ознака присутності в розчині іону  $\text{Na}^+$ . 2) Внесемо ніхромовий дріт, заздалегідь змочений в аналізованому розчині, в полум'я газового пальника.

Фарбування полум'я пальника в яскраво-жовтий колір – ознака присутності в розчині іона  $\text{Na}^+$ .

*Проба на іон  $\text{K}^+$ .* У пробірку внесемо дві-три краплі аналізованого розчину і додамо стільки ж розчину  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ . Білий осад – ознака присутності в розчині іона  $\text{K}^+$ .

*Проба на іон  $\text{Mg}^{2+}$ .* У пробірку поміщаємо дві-три краплі аналізованого розчину і п'ять крапель 2 н розчину  $\text{NaOH}$  або  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (з додаванням буферної амонійної суміші). Білий осад – ознака присутності в розчині іона  $\text{Mg}^{2+}$ .

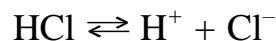
*Проба на іон  $\text{NH}_4^+$ .* 1) У пробірку поміщаємо дві-три краплі аналізованого розчину і додаємо стільки ж 2н розчину  $\text{NaOH}$ , підігріваємо розчин на полум'ї пальника. Обережно до отвору пробірки підносимо лакмусовий папір. Зміна кольору лакмусу в синій колір – ознака присутності в розчині іону  $\text{NH}_4^+$ . 2) У пробірку поміщаємо дві-три краплі аналізованого розчину і додаємо стільки ж розчину реактиву Неслера  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ . Червоно-бурий осад – ознака присутності в розчині іона  $\text{NH}_4^+$ .

## Тема 5

## АКТИВНІСТЬ ІОНІВ. ІОННА СИЛА РОЗЧИНУ. ОСОБЛИВОСТІ ТРЕТЬОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ КАТІОНІВ У ЯКІСНОМУ АНАЛІЗІ

*Активністю іона* називають ефективну, уявну концентрацію, згідно з якою він бере участь у хімічних реакціях.

Наприклад, якщо активність  $H^+$  і  $Cl^-$  в 0,1 М розчині гідрогенхлориду дорівнює 0,0814, це значить, що дані іони поведуться у хімічних реакціях так, як ніби їх концентрація відповідає не 0,1 М, а 0,0814 М, хоча за рівнянням:



повинно бути:  $[H^+] = [Cl^-] = [HCl] = 0,1$  М.

Між активною і загальною концентрацією іона існує пропорційна залежність, яка виражається рівнянням:

$$a = C \cdot f,$$

де:  $f$  – коефіцієнт активності іона, який характеризує вплив міжіонних сил на здатність іона до хімічних взаємодій:

$$f = \frac{a}{C}$$

і для розглянутого прикладу  $f = \frac{0,0814}{0,1} = 0,814$ .

Тобто величина  $f$  обернено пропорційна концентрації електроліту.

Це значить, що зі зменшенням концентрації останнього він збільшується і при нескінченному розбавленні стає рівним одиниці. У цьому випадку  $a = C$ . Для сильних електролітів це має місце тільки у разі сильно розбавлених розчинів з концентрацією не більше 0,0001 М, де відстань між іонами настільки велика, що взаємодія між ними практично не відбувається.

Якщо іонна сила розчину не перевищує 0,1, коефіцієнти активності розраховують за формулою:

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

При значеннях  $I$  до 0,005 величина  $(1+\sqrt{I})$  близька до одиниці і тоді коефіцієнт активності можна розрахувати за формулою:

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

Для розрахунків  $f$  при величинах  $I$  більше ніж 0,01 використовують більш складні рівняння, або знаходять коефіцієнти активності в таблицях, які наведені у довідниках.

При збільшенні концентрації розчинів реагуючих речовин (а також у випадку, коли в розчин, що містить іони реагуючих речовин А і В, вводять сторонній сильний електроліт, іони якого не вступають у хімічну взаємодію з А і В) починають проявлятися сили міжіонної або міжмолекулярної взаємодії. Внаслідок цього ефективна концентрація або активність ( $a$ ) буде відрізнятися від дійсної концентрації ( $c$ ):  $a = f \cdot C$ , де  $f$  – коефіцієнт активності. У розчинах сильних електролітів  $f < 1$ . Для слабких електролітів  $f = 1$ ,  $a = C$ .

Сила міжіонної взаємодії залежить від концентрації не тільки даного електроліту, але й від концентрації іонів інших електролітів, присутніх у розчині. Тому величина  $f$  залежить від **іонної сили** розчину –  $I$ , яка враховує вплив усіх присутніх у розчині іонів. Поняття про іонну силу розчину ввели американські вчені Люїс та Рендал у 1912 р. Вона дорівнює напівсумі добутків концентрацій усіх присутніх у розчині іонів на квадрат заряду даного іона:

$$I = \frac{1}{2}(C_1Z_1^2 + C_2Z_2^2 + C_nZ_n^2) = \frac{1}{2}\Sigma CZ^2,$$

де  $c$  – концентрація даного іона,  $Z$  – заряд іона.

**Наприклад:** 1. Обчислити іонну силу 0,01 М розчину калій хлориду КСІ.

*Вирішення.*  $\text{KCl} \leftrightarrow \text{K}^+ + \text{Cl}^-$

$$[\text{K}^+] = [\text{Cl}^-] = 0,01 \text{ моль/л, а } Z_{\text{K}^+} = Z_{\text{Cl}^-} = 1.$$

$$I = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,01.$$

*Відповідь:* 0,01.

2. Обчислити іонну силу 0,005 М розчину барій нітрату  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ .

*Вирішення.*  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \leftrightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{NO}_3^-$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 0,005 \text{ М; } [\text{NO}_3^-] = 2 \cdot 0,005 = 0,01 \text{ М.}$$

$$I = \frac{1}{2} (0,005 \cdot 2^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,015.$$

*Відповідь:* 0,015.

3. Обчислити іонну силу розчину, що містить в 1 л 0,005 моль купрум нітрату  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  і 0,001 моль алюміній сульфату  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

*Вирішення.*  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{NO}_3^-$ ;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \leftrightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$ .

$$[\text{Ba}^{2+}] = 0,005 \text{ М; } [\text{NO}_3^-] = 2 \cdot 0,005 = 0,01 \text{ М.}$$

$$[\text{Al}^{3+}] = 2 \cdot 0,001 = 0,002 \text{ М; } [\text{SO}_4^{2-}] = 3 \cdot 0,001 = 0,003 \text{ М.}$$

$$I = \frac{1}{2} (0,005 \cdot 2^2 + 0,01 \cdot 1^2 + 2 \cdot 0,001 \cdot 3^2 + 3 \cdot 0,001 \cdot 2^2) = 0,03.$$

*Відповідь:* 0,03.

4. Обчислити коефіцієнти активності та активності іонів в 0,005 М розчині цинк хлориду  $\text{ZnCl}_2$ .

*Вирішення.*  $\text{ZnCl}_2 \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^-$

$$[\text{Zn}^{2+}] = 0,005 \text{ М; } [\text{Cl}^-] = 2 \cdot 0,005 = 0,01 \text{ М.}$$

Знаходимо іонну силу розчину:

$$I = \frac{1}{2} (0,005 \cdot 2^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,015.$$

Обчислюємо коефіцієнти активності даних іонів:

$$\lg f_{\text{Zn}^{2+}} = -0,5 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,015} = -0,245;$$

$$f_{\text{Zn}^{2+}} = 10^{-0,245} = 0,57;$$

$$\lg f_{\text{Cl}^-} = -0,5 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,015} = -0,06125;$$

$$f_{\text{Cl}^-} = 10^{-0,06125} = 0,87.$$

Знаючи, що активність іона дорівнює добутку його молярної концентрації на коефіцієнт активності, знаходимо:

$$a_{\text{Zn}^{2+}} = c_{\text{Zn}^{2+}} \cdot f_{\text{Zn}^{2+}} = 0,005 \cdot 0,57 = 2,85 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

$$a_{\text{Cl}^-} = c_{\text{Cl}^-} \cdot f_{\text{Cl}^-} = 0,01 \cdot 0,87 = 8,7 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

$$\text{Відповідь: } f_{\text{Zn}^{2+}} = 0,57; f_{\text{Cl}^-} = 0,87; a_{\text{Zn}^{2+}} = 2,85 \cdot 10^{-3} \text{ M}; a_{\text{Cl}^-} = 8,7 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

У розчинах слабких електролітів сили міжйонної взаємодії також мають місце, хоча в дуже малому ступені. Тому у виразі величини  $K_d$  замість значень концентрацій слід вводити величини їх активностей, тобто для рівняння  $A + B = B + \Gamma$  замість концентраційної константи рівноваги  $K_d$  слід застосовувати термодинамічну константу рівноваги  $K_a$ :

$$K_a = \frac{a_{(B)} \cdot a_{(\Gamma)}}{a_{(A)} \cdot a_{(B)}}, \text{ але } a = C \cdot f, \text{ тоді}$$

$$K_a = \frac{c_{(B)} \cdot f_{(B)} \cdot c_{(\Gamma)} \cdot f_{(\Gamma)}}{c_{(A)} \cdot f_{(A)} \cdot c_{(B)} \cdot f_{(B)}} = \frac{c_{(B)} \cdot c_{(\Gamma)} \cdot f_{(B)} \cdot f_{(\Gamma)}}{c_{(A)} \cdot c_{(B)} \cdot f_{(A)} \cdot f_{(B)}} = K_c \frac{f_{(B)} \cdot f_{(\Gamma)}}{f_{(A)} \cdot f_{(B)}}$$

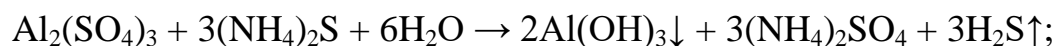
де:  $K_c = \frac{[B] \cdot [\Gamma]}{[A] \cdot [B]}$ , тобто у водних розчинах електролітів  $K_d$  залежить від величини іонної сили розчину.

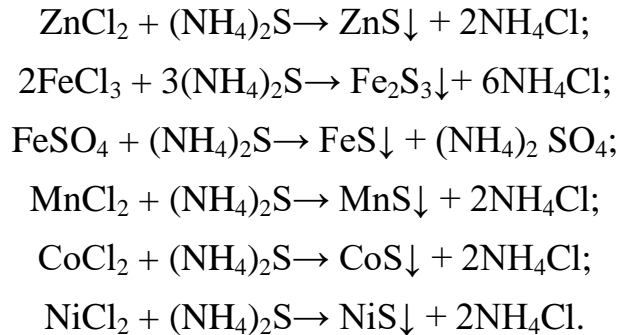
Константи, які визначають з урахуванням активностей, називаються **справжніми (термодинамічними)**. Ними користуються для виконання точних розрахунків. Але залежність  $f$  від різних чинників складна і її визначення зустрічає деякі труднощі. Тому в тих випадках, коли велика точність не потрібна, в аналітичній хімії обмежуються використанням  $K_c$ .

### Особливості третьої аналітичної групи катіонів у якісному аналізі

**Третя аналітична група катіонів.** Сульфід катіонів третьої аналітичної групи, в протилежність сульфідам катіонів першої і другої груп, практично нерозчинні у воді. Проте, вони розчиняються у розбавлених кислотах, чим і відрізняються від сульфідів катіонів четвертої і п'ятої груп.

Груповим реагентом для них є амоній сульфід  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , який визначає  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  – у вигляді сульфідів, а  $\text{Al}^{3+}$  і  $\text{Cr}^{3+}$  – у вигляді гідроксидів:





Осади  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{CoS}$ ,  $\text{NiS}$  – чорного,  $\text{MnS}$  – тілесного,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  – білого кольору,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  – сіро-фіолетового кольору. Утримані сульфіді (крім  $\text{CoS}$  і  $\text{NiS}$ ) розчиняються у розведених кислотах з виділенням сірководню.

Критерієм для розділення катіонів третьої аналітичної групи на підгрупи є відношення їх до дії  $\text{NH}_4\text{OH}$  у присутності амоній хлориду. За цих умов тільки катіони  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{Cr}^{3+}$  мають осад у вигляді гідроксидів, решта катіонів третьої групи залишається у розчині. Тому третю групу підрозділяють на підгрупи:

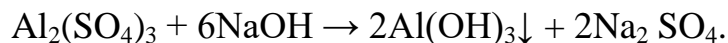
*1-а підгрупа:*  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{Cr}^{3+}$ , які можна визначити  $\text{NH}_4\text{OH}$  у присутності солей амонію;

*2-а підгрупа:*  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , які не можна осадити за таким способом.

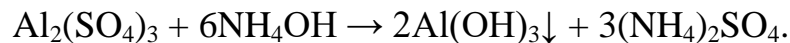
### **Якісні реакції на катіони третьої аналітичної групи**

#### ***Реакції катіону Алюмінію ( $\text{Al}^{3+}$ ).***

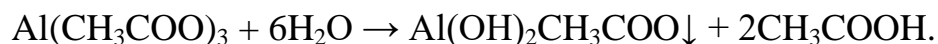
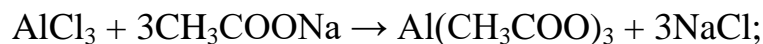
1. З розчином  $\text{NaOH}$  випадає осад, розчинний у кислотах і надлишку лугу:



2. З розчинами амоній гідроксиду  $\text{NH}_4\text{OH}$  і амоній хлориду  $\text{NH}_4\text{Cl}$  утворює білий осад (відкривають іони  $\text{Al}^{3+}$  в присутності  $\text{Zn}^{2+}$ , гідроксид якого при цьому не утворюється):



3. З розчином  $\text{CH}_3\text{COONa}$  утворює білий пластівчастий осад:

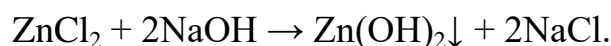


4. З розчином натрій гідро фосфату ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) утворює білий осад, розчинний в сильних кислотах, але не розчинний в оцтовій кислоті:

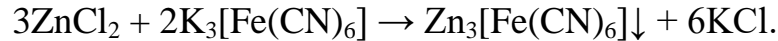


#### ***Реакції катіону Цинку ( $\text{Zn}^{2+}$ ).***

1. З розчином  $\text{NaOH}$  випадає осад, розчинний у кислотах та лугах:



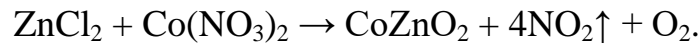
2. З розчином калій гексацианоферату (III)  $K_3[Fe(CN)_6]$  утворює коричнево-жовтий осад, розчинний в  $HCl$  і  $NH_4OH$ :



Реакція з  $K_3[Fe(CN)_6]$  є *специфічною* для визначення катіону  $Zn^{2+}$ , якщо іони  $Cu^{2+}$  і  $Fe^{2+}$  в розчині відсутні.

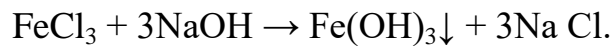
3. З амоній тетрароданомеркуратором (II)  $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$  у слабкокислому середовищі утворює кристали.

4. З розчином кобальт нітратом утворює ринманову зелень:



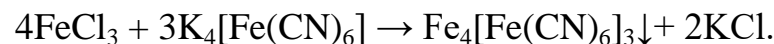
#### **Реакції катіону Феруму (III) ( $Fe^{3+}$ ).**

1. З розчином  $NaOH$  або  $NH_4OH$  випадає червоно-бурий осад, не розчинний в надлишку лугу:



Ферум гідроксиду (III) на відміну від  $Al(OH)_3$ ,  $Cr(OH)_3$  і  $Zn(OH)_2$  не розчиняється в надлишку лугу.

2. З розчином калій гексацианоферату (II)  $K_4[Fe(CN)_6]$  у кислому середовищі утворюється синій осад («берлінська лазур»):



Реакція з  $K_4[Fe(CN)_6]$  є *специфічною* для визначення катіону  $Fe^{3+}$ .

3. З розчином амоній роданіду  $NH_4SCN$  відбувається забарвлення розчину в криваво-червоний колір:



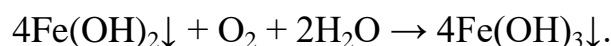
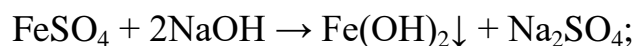
Реакція з  $NH_4SCN$  є *специфічною* для визначення катіону  $Fe^{3+}$ .

4. З розчином  $CH_3COONa$  відбувається забарвлення розчину в червоно-бурий колір.

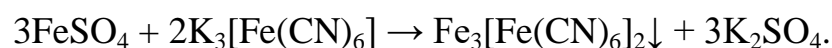
5. З розчинами  $Na_2CO_3$  і  $K_2CO_3$  утворює бурий осад основних солей, який при кип'ятінні переходить в бурий осад  $Fe(OH)_3$ .

#### **Реакції катіону Феруму (II) ( $Fe^{2+}$ ).**

1. З розчином  $NaOH$  або  $NH_4OH$  випадає брудно-зелений осад, розчинний в кислотах, але нерозчинний у лугах (на повітрі окиснюється до  $Fe(OH)_3$ ):



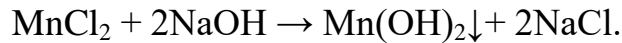
2. З розчином калій гексацианоферату (III)  $K_3[Fe(CN)_6]$  у слабкокислому або нейтральному середовищі утворює синій осад («турнбулева синь»)



Реакція з  $K_3[Fe(CN)_6]$  є *специфічною* для визначення катіону  $Fe^{2+}$ .

**Реакції катіону Мангану ( $Mn^{2+}$ ).** Розчини солей  $Mn^{2+}$  мають розовий колір.

1. З розчином NaOH або  $NH_4OH$  випадає білий осад, розчинний в кислотах, але не розчинний у лугах:

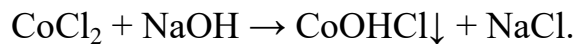


2. З розчинами  $NaBiO_3$ ,  $(NH_4)_2S_2O_8$  відбувається окиснення  $Mn^{2+}$  до  $MnO_4^-$ . При цьому розчин знебарвлюється.

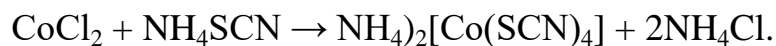
3. Отримання перла смарагдо-зеленого кольору шляхом спікання солі з  $Mn^{2+}$  з солями  $Na_2CO_3$  і  $K_2CO_3$ .

**Реакції катіону Кобальту ( $Co^{2+}$ ).**

1. З розчином NaOH утворює синій осад, який в надлишку лугу забарвлюється в рожевий колір:



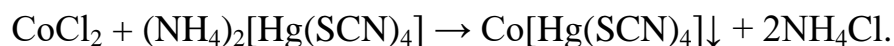
2. З насиченим розчином амоній роданіду  $NH_4CNS$  і амилового спирту (пентанол-1) відбувається фарбування розчину у синій колір:



Реакція з  $NH_4SCN$  є *специфічною* для визначення катіона  $Co^{2+}$  при відсутності катіону  $Fe^{2+}$ .

3. З розчином  $\alpha$ -нітросо- $\beta$ -нафтол  $C_{10}H_6(NO)OH$  (реакція М.А. Іллінського) утворює пурпурно-червоний осад, в якому  $Co^{2+}$  переходить до  $Co^{3+}$ .

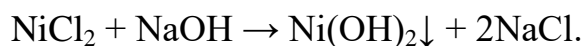
4. З амоній тетрароданомеркуратом (II)  $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$  у слабкокислому середовищі утворюється яскраво-сині кристали:



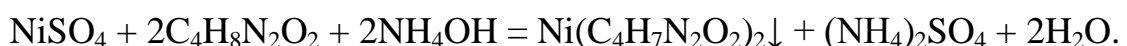
5. Отримання перла яскраво-синього кольору шляхом спікання солі з  $Co^{2+}$  з бурюю  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ .

**Реакції катіону Нікелю ( $Ni^{2+}$ ).**

1. З розчином NaOH утворює зелений осад, який в надлишку лугу забарвлюється у синій колір:



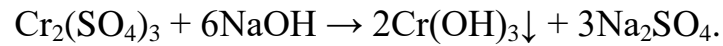
2. З 1% спиртовим розчином диметилглеоксиму (реакція Л.А.Чугаєва) в присутності  $NH_4OH$  випадає червоний осад, нерозчинний в мінеральних кислотах:



3. Отримання перла бурого кольору шляхом спікання солі з  $Ni^{2+}$  з бурюю  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ .

**Реакції катіону Хрому (III) ( $Cr^{3+}$ ).** Розчини солей  $Cr^{3+}$  мають зелений або фіолетовий колір, аніон  $CrO_4^{2-}$  – жовтий,  $Cr_2O_7^{2-}$  – оранжевий колір

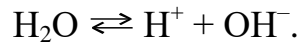
1. З розчином NaOH утворює сіро-фіолетовий (сіро-зелений) осад, який розчиняється у кислотах і в надлишку лугу:



2. З окисниками  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$  та ін. відбувається окиснення  $\text{Cr}^{3+}$  до  $\text{Cr}^{6+}$ , при цьому у лужному середовищі утворюється  $\text{CrO}_4^{2-}$  і розчин забарвлюється у жовтий колір, а у кислому –  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  і розчин набуває оранжевого забарвлення.

**Тема 6**  
**ІОННИЙ ДОБУТОК ВОДИ.**  
**ОСОБЛИВОСТІ ЧЕТВЕРТОЇ ТА П'ЯТОЇ АНАЛІТИЧНИХ ГРУП**  
**КАТІОНІВ У ЯКІСНОМУ АНАЛІЗІ**

**Іонний добуток води.** В аналітичній хімії частіше як розчинник використовують воду. Вода – це слабкий електроліт, який дисоціює на йони:



Константа рівноваги цієї реакції при 25<sup>0</sup>С:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

де:  $K$  – величина постійна;

$[\text{H}_2\text{O}]$  також можна вважати, через дуже малу ступінь іонізації, практично постійною величиною і в моль/л вона дорівнює  $C_m = 55,55 \text{ M}$ , тоді:

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 55,55 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16} = 1 \cdot 10^{-14} = K_w = K_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Добуток двох постійних величин  $K \cdot [\text{H}_2\text{O}]$  дає нову постійну величину, яка позначається  $K_w$  і називається **іонним добутком води**:

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-],$$

або:

$$K_w = a_{(\text{H}^+)} \cdot a_{(\text{OH}^-)},$$

де:  $a_{(\text{H}^+)}$ ,  $a_{(\text{OH}^-)}$  – активність іонів  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$  відповідно.

Величина  $K_w$  залежить від температури: з її підвищенням  $K_w$  збільшується, оскільки збільшується ступінь іонізації води.

**Наприклад:**

$$\begin{aligned} \text{за температури } 0^\circ\text{C } K_w &= 1,3 \cdot 10^{-15} \\ 25^\circ\text{C } K_w &= 1,0 \cdot 10^{-14} \\ 80^\circ\text{C } K_w &= 3,4 \cdot 10^{-13}. \end{aligned}$$

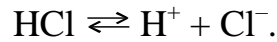
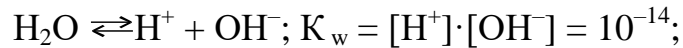
У воді, а також в будь-якому водному розчині кислоти, основи, солі добуток концентрацій  $[\text{H}^+]$  і  $[\text{OH}^-]$  є величиною постійною за даної температури.

За 25<sup>0</sup>С  $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ .

Оскільки у воді з кожної її молекули у процесі іонізації  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$  утворюється по одному іону  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$ , то їх рівноважні концентрації рівні:  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ .

З іонного добутку води, де  $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$  можна записати:  $[\text{H}^+]^2 = 10^{-14}$ , звідки  $[\text{H}^+] = 10^{-7}$  моль/л.

Отже, у воді  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$  моль/л і середовище нейтральне.  
Розрахунок концентрації йонів  $[H^+]$  в 0,001 М водному розчині HCl:

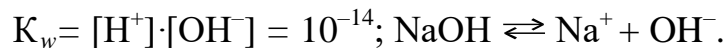


В 0,001 М розчині кислоти концентрація йонів  $[H^+]$  дорівнює  $10^{-3}$  моль/л, але добуток рівноважних концентрацій  $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$  залишається величиною постійною, тоді концентрація  $[OH^-]$  зменшується і буде дорівнювати:

$$[OH^-] = 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

Отже, в будь-якому водному розчині кислоти  $[H^+] > [OH^-]$  – середовище розчину кисле.

Розрахунок концентрації йонів  $[H^+]$  в 0,001 М розчині NaOH:



В 0,001 М розчину NaOH концентрація іонів  $[OH^-]$  буде дорівнювати  $10^{-3}$  моль/л, але добуток рівноважних концентрацій  $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$  залишається величиною постійною, тоді концентрація  $[H^+]$  зменшується і буде дорівнювати:

$$[H^+] = 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

Отже, у водному розчині лугу  $[H^+] < [OH^-]$ .

Середовище водного розчину зручно характеризувати не концентрацією іонів гідрогену, а  $pH = -\lg[H^+]$ . Розрахунок значень pH: у воді  $[H^+] = 10^{-7}$  моль/л, тоді

$$pH = -\lg[H^+] = 7.$$

Середовище нейтральне. В 0,001 М розчині HCl  $[H^+] = 10^{-3}$  моль/л,  $pH = 10^{-3} = 3$ . Відбулася різка зміна pH розчину на 4 одиниці, що відповідає збільшенню концентрації іонів  $[H^+]$  в 10 000 разів:

$$[H^+] = \frac{10^{-3}}{10^{-7}} = 10^4 = 10\,000 \text{ разів, } pH < 7 \text{ – середовище кисле.}$$

В 0,001 М розчині NaOH  $[H^+] = 10^{-11}$  моль/л,  $pH = -\lg 10^{-11} = 11$ . Відбулася різка зміна pH розчину також на 4 одиниці, що відповідає зменшенню  $[H^+]$  в  $\frac{10^{-7}}{10^{-11}} = 10^4 = 10\,000$  разів,  $pH > 7$  – середовище лужне.

Якщо прологарифмувати вираз  $K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$  і змінити знаки на протилежні, одержують вираз:  $-\lg K_w = -\lg[H^+] - \lg[OH^-]$ , де:

$$-\lg K_w = pK_w, \quad -\lg[H^+] = pH,$$

$$-\lg[OH^-] = pOH, \quad pK_w = pH + pOH.$$

Із цього рівняння можна розрахувати будь-яке з трьох значень, якщо відомі дві інші величини.

Для розчинів слабких електролітів обчислюють величини рН і рОН без урахування активностей іонів, оскільки іонна сила в таких розчинах невелика і коефіцієнти активності іонів близькі до одиниці.

У водних розчинах сильних електролітів (кислот і лугів) іонна сила більше нуля, а коефіцієнт активності іона водню не рівний одиниці. Тому рН обчислюють з урахуванням коефіцієнта активності (табл. 5.1) визначають величину активності водневого іону

$$a_{\text{H}^+} = f_{\text{H}^+} [\text{H}^+],$$

або

$$\text{p}a_{\text{H}^+} = -\lg a_{\text{H}^+}$$

Таблиця 5.1 Середні величини коефіцієнтів активностей іонів

Іонна сила розчину, $I$	Коефіцієнт активності іонів, $f$			
	однорядних	двух-	трьох-	чотирьох-
0,001	0,96	0,86	0,73	0,56
0,005	0,92	0,72	0,51	0,30
0,01	0,90	0,63	0,39	0,19
0,05	0,81	0,44	0,15	0,04
0,1	0,78	0,33	0,08	0,01

**Кислотно-основна рівновага у розчині.** Кислотні і лужні властивості речовин мають важливе значення для перебігання практично усіх аналітичних реакцій. Класичні уявлення щодо кислот і основ ґрунтуються на теорії електролітичної дисоціації:

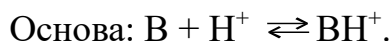
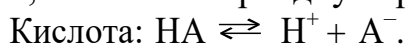
кислоти виділяють при дисоціації іон водню:



основи виділяють при дисоціації гідроксид іон:



Однак електролітична дисоціація не пояснює властивості кислот і основ органічних речовин і речовин в неводних розчинах. Більш загальна теорія кислот і основ була запропонована Д. Бренстедом і Т. Лоурі і отримала назву протолітична, оскільки заснована на відношенні речовин до іонів гідрогену – протонів. Згідно цієї теорії кислоти виділяють при дисоціації протон, а основа – приєднує протони. То ж:



Вважають, що завжди маємо справу з парою речовин: кислота і спряжена з нею основа.

Реакції, які супроводжуються переносом протонів мають назву

*протолітичних*, а рівноваги, що виникають при їх перебіганні – *протолітичними*.

Розрахунок рН середовища виконують при проведенні аналізу, виборі індикатору, будіванні кривих титрування і це основна розрахункова операція в аналітичній хімії. Методи розрахунку рН відрізняються в залежності від сили кислот і основ.

*Сильна кислота.* Сильні кислоти в розчинах дисоційовані повністю і концентрація іонів гідрогену дорівнює концентрації кислоти і якщо не враховувати іонної сили розчину, то:

$$[\text{H}^+] = C_{\text{к}}, \text{pH} = -\lg C_{\text{к}}, \text{pOH} = 14 - \text{pH}.$$

*Сильна основа.* В них концентрація гідроксид іонів дорівнює концентрації основи, тому:

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

Як для сильних кислот так і для сильних основ при їх концентрації менше  $10^{-6}$  моль/л, треба враховувати процес дисоціації води і концентрацію іонів, які утворюються при цьому.

*Слаба кислота* у розчині дисоціює не повністю, наприклад:



Константа рівноваги процесу дисоціації кислоти (константа кислотності):

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

Рівноважна концентрація іонів гідрогену дорівнює концентрації кислотного залишку  $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ , а рівноважна концентрація кислоти менше вихідної на кількість дисоційованої частини, яка дорівнює рівноважній концентрації іонів гідрогену:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{к}} - [\text{H}^+].$$

Після підстановки цих виразів в рівняння для константи кислотності отримаємо:

$$K_{\text{к}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{к}} \cdot [\text{H}^+]}$$

Враховуючи, що концентрація  $C_{\text{к}}$  значно більше ніж  $[\text{H}^+]$ :

$$K_{\text{к}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{к}}}$$

Звідки:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{к}} \cdot C_{\text{к}}}, \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{к}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{к}}, \text{де } \text{p}K_{\text{к}} = -\lg K_{\text{к}}.$$

Для слабкої основи:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{O}} \cdot C_{\text{O}}}, \text{pOH} = \frac{1}{2}\text{p}K_{\text{O}} - \frac{1}{2}\lg C_{\text{O}}, \text{a pH} = 14 - \text{p}K_{\text{O}} + \frac{1}{2}\lg C_{\text{O}}.$$

При концентрації слабких кислот нижче  $10^{-5}$  моль/л настає їх повна дисоціація (згідно закону розведення Оствальда) і в цьому випадку при розрахунках pH використовують формули для сильних кислот і основ.

**Вплив природи розчинника на силу електролітів.** Експериментальними дослідженнями встановлено, що багато речовин, які у водному розчині є сильними електролітами, при переході до неводних розчинників поведуться як слабкі електроліти і підкоряються закону дії мас.

Це обумовлено тим, що неводний розчинник впливає на силу взаємодії іонів  $F$  при переході з вакууму в якийсь розчинник, як це витікає із закону Кулона:

$$F = \frac{q_1 \cdot q_2}{\varepsilon \cdot r^2},$$

де:  $q_1$ , та  $q_2$  – заряди іонів;

$\varepsilon$  – діелектрична проникність, яка показує, у скільки разів сили електричної взаємодії іонів у даному середовищі менші, ніж у вакуумі;

$r$  – відстань між іонами.

Таким чином, величина  $F$  тим менша, чим більша  $\varepsilon$  розчинника, і навпаки.

**Діелектрична проникність води** – величина велика (81), тому величина  $F$  – мала і відбувається повна дисоціація речовини, що має іонні кристалічні ґратки. Чим менша  $\varepsilon$ , тим більша  $F$  і менший ступінь дисоціації. Так, згідно з правилом Нернста-Томпсона: чим вища  $\varepsilon$  розчинника, тим більша його дисоціуюча здатність. Наприклад,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  у воді ( $\varepsilon = 81$ ) дисоціює повністю, а у бензені ( $\varepsilon = 2,3$ ) поводить себе як слабкий електроліт. Це свідчить про відносність розподілу електролітів на сильні і слабкі. Одна і та ж речовина залежно від розчинника може бути віднесена до сильних і слабких електролітів.

Цей напрям хімії досліджував і розвивав М.А. Ізмайлов (член-кореспондент АН УРСР, лауреат Державної премії, заслужений діяч науки – один з видатних фізиків-хіміків нашої країни). Він завідував кафедрою фізичної хімії ХДУ. Роботами М.А. Ізмайлова і його школи створено оригінальний напрям у науці – дослідження неводних розчинів електролітів.

У деяких випадках змінюється не тільки сила електроліту, але і його кислотно-основні функції. Так,  $\text{HNO}_3$ , будучи сильною кислотою у водних розчинах, у середовищі безводної  $\text{H}_2\text{SO}_4$  стає основою. Подібні факти пояснює протолітична теорія кислот і основ Бренстеда-Лоурі.

Резюмуючи все викладене вище, можна сказати:

- 1) залежно від розчинника одна і та ж речовина може бути сильним і слабким електролітом;
- 2) розподіл електролітів на сильні і слабкі вказує тільки на стан речовин у даному розчиннику, а не на їх приналежність до певних класів;

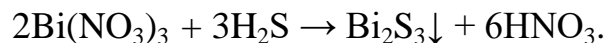
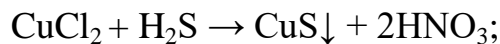
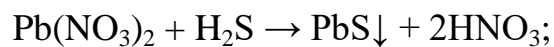
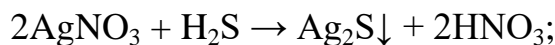
3) розчинник може змінювати функції кислот і основ.

**IV аналітична група катіонів.** За розчинністю хлоридів катіони 4-ої групи поділяють на дві підгрупи:

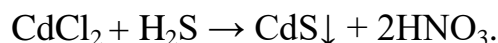
1-а (підгрупа срібла) –  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ . Хлориди цих металів малорозчинні у воді;

2-а (підгрупа міді) –  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ . Хлориди цих металів розчинні у воді.

Груповим реагентом для них є розчин сірководню  $\text{H}_2\text{S}$ , який визначає  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  – у вигляді чорних осадів – сульфідів, нерозчинних у розбавлених  $\text{HCl}$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , але розчинних у  $\text{HNO}_3$ :



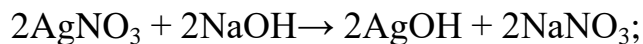
Іон  $\text{Cd}^{2+}$  (при  $\text{pH} \geq 5$ ) груповим реагентом осаджується у вигляді жовтого осаду:



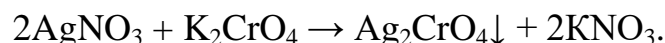
#### **Якісні реакції на катіони четвертої аналітичної групи**

##### **Реакції катіону Аргентуму ( $\text{Ag}^+$ ).**

1. З розчином  $\text{NaOH}$  або  $\text{NH}_4\text{OH}$  випадає бурий осад, розчинний в надлишку лугу:

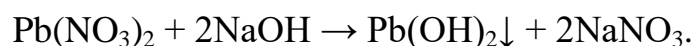


2. З розчином  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  випадає цегляно-червоний осад, розчинний в аміаку, нітратній кислоті, але не розчинний в оцтовій кислоті:

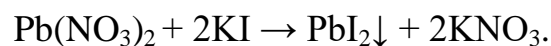


##### **Реакції катіону Свинцю ( $\text{Pb}^{2+}$ ).**

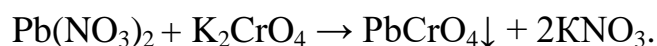
1. З розчином  $\text{NaOH}$  або  $\text{NH}_4\text{OH}$  випадає бурий осад, розчинний в кислотах і в надлишку лугу:



2. З розчином  $\text{KI}$  випадає жовтий осад, розчинний в гарячій воді:

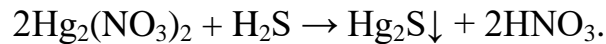


3. З розчином  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  випадає жовтий осад, розчинний в лугах, але нерозчинний в аміаку і оцтовій кислоті:

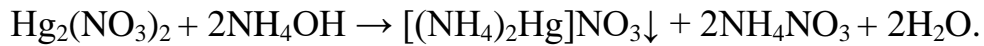


##### **Реакції катіону Гідраргірину (I) ( $\text{Hg}_2^{2+}$ ).**

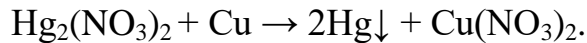
1. З розчином  $\text{H}_2\text{S}$  випадає чорний осад, нерозчинний у розбавлених  $\text{HCl}$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , але добре розчинний у  $\text{HNO}_3$ :



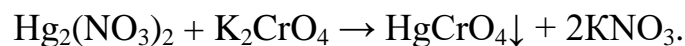
2. З розчином  $\text{NH}_4\text{OH}$  випадає білий осад:



3. Більш активні метали витісняють Гідраргірум (I) з її солей:

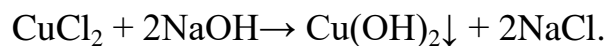


4. З розчином  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  випадає червоний осад, розчинний в лугах і розбавленою  $\text{HNO}_3$ :

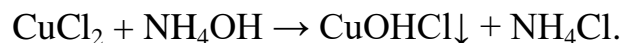


**Реакції катіону Купруму (II) ( $\text{Cu}^{2+}$ ).**

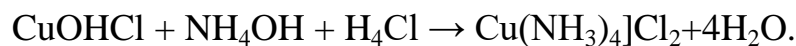
1. З розчином  $\text{NaOH}$  випадає блакитний осад, розчинний в кислотах і надлишку лугу:



2. З розчином  $\text{NH}_4\text{OH}$  утворює зелений осад:

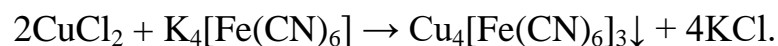


У надлишку розчину  $\text{NH}_4\text{OH}$  осад розчиняється, а розчин забарвлюється у синій колір:



Реакція з концентрованим  $\text{NH}_4\text{OH}$  є **специфічною** для визначення катіону  $\text{Cu}^{2+}$ .

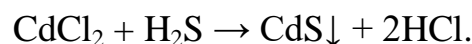
3. З розчином калій гексацианоферату (II)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  утворює червоно-бурий осад:



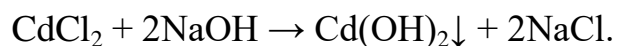
Реакція з  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  є **специфічною** для визначення катіона  $\text{Cu}^{2+}$ , якщо катіон  $\text{Fe}^{3+}$  відсутній.

**Реакції катіону Кадмію ( $\text{Cd}^{2+}$ ).** Цей іон не забарвлює водні розчини.

1. З розчином  $\text{H}_2\text{S}$  у присутності аміачного буфера випадає чорний осад:



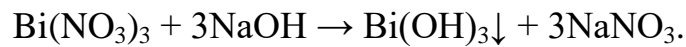
2. З розчином  $\text{NaOH}$  і  $\text{NH}_4\text{OH}$  випадає білий осад, розчинний у кислотах і надлишку лугу:



3. З розчином  $\text{NaOH}$  у присутності гліцерину випадає осад  $\text{Cd}(\text{OH})_2\downarrow$ . Цю властивість використовують для поділу суміші катіонів  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , так як в осаді перебуватиме лише іони  $\text{Cd}^{2+}$ .

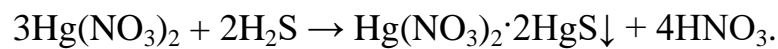
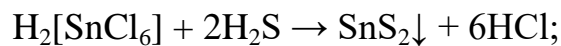
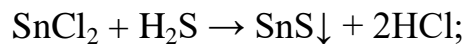
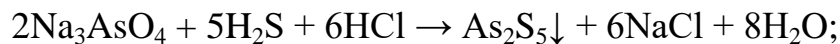
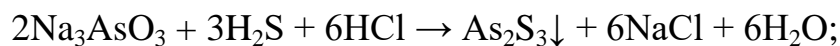
**Реакції катіону Бісмуту ( $\text{Bi}^{3+}$ ).**

1. З розчином  $\text{NaOH}$  і  $\text{NH}_4\text{OH}$  випадає білий осад, розчинний у кислотах:



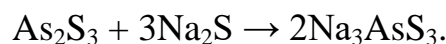
2. З розчином 8-оксихинолін і калій йодидом випадає оранжево-червоний осад.

**V аналітична група катіонів.** Сульфід катіонів цієї групи, так само як і сульфід IV аналітичної групи, відрізняються малими величинами добутку розчинності. Тому катіони V аналітичної групи також можна осадити  $\text{H}_2\text{S}$  у кислому середовищі з утворенням сульфідів, які мають кислотні властивості:

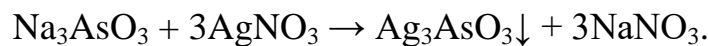


Осади сульфідів  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_5$ ,  $\text{SnS}_2$  – жовтого кольору,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  – оранжевого кольору,  $\text{SnS}$  – червоно-бурого,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HgS}$  – білий.

Відмінністю катіонів V групи від катіонів IV групи полягає в тому, що сульфід катіонів V групи (виняток станум (II) сульфід  $\text{SnS}$ ) розчиняються у сульфідах  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , з утворенням сульфосолі:

**Якісні реакції на катіони п'ятої аналітичної групи.****Реакції арсеніт-іону ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ).**

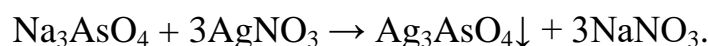
1. З розчином  $\text{AgNO}_3$  випадає жовтий осад, розчинний у  $\text{NH}_4\text{Cl}$  і  $\text{HNO}_3$ :



2. З йодидною водою окислюються до арсенатів (знебарвлення йодидної води):

**Реакції арсенат-іону ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ).**

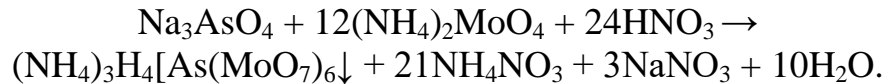
1. З розчином  $\text{AgNO}_3$  випадає коричневий осад, розчинний у  $\text{NH}_4\text{OH}$  і  $\text{HNO}_3$ :



2. З магнезійною сумішшю ( $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ ) білий кристалічний осад, нерозчинний у  $\text{NH}_4\text{OH}$ :



3. З молібденовою рідиною (розчин  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{HNO}_3$ ) випадає жовтий кристалічний осад, нерозчинний у  $\text{HNO}_3$ , але розчинний у лугах і  $\text{NH}_4\text{OH}$ :



4. З розчином  $\text{KI}$  у присутності бензолу розчин забарвлюється у фіолетовий колір.

**Реакції іонів Стібіуму ( $\text{Sb}^{3+}$  і  $\text{Sb}^{5+}$ ).**

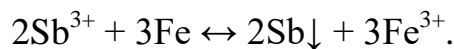
1. З розчинами лугів випадає білий осад, розчинний в надлишку лугу і сильних кислотах:



2. З розчином натрій тіосульфату  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  при нагріванні випадає осад червоного кольору:

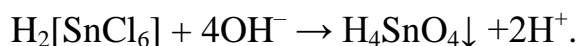
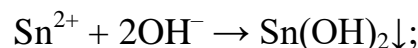


3. З металами, що стоять в рядунапруг лівіше Стібіуму ( $\text{Zn}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$  та ін.) відновлюються до металевого стану, тобто утворюється чорний осад:

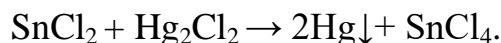
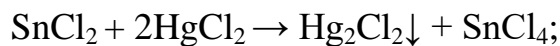


**Реакції іонів Стануму ( $\text{Sn}^{3+}$  і  $\text{Sn}^{4+}$ ).** Іони  $\text{Sn}^{4+}$  при підкисленні переходять в  $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$

1. З розчинами лугів і  $\text{NH}_4\text{OH}$  випадає білий аморфний осад:



2.  $\text{Sn}^{2+}$  з сулемою  $\text{HgCl}_2$  утворює білий осад, який швидко темніє, оскільки виділяється металева ртуть:



3.  $\text{Sn}^{2+}$  – сильний відновник. Він вступає в ОВР з окисниками, при цьому відбувається перехід до  $\text{Sn}^{4+}$ . Ця властивість використовується для виявлення солей Стануму:

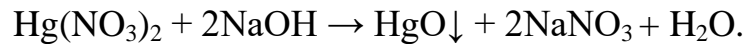


4. З металевим залізом  $\text{Sn}^{4+}$  відновлюється до  $\text{Sn}^{2+}$ , який виявляють за допомогою розчину  $\text{HgCl}_2$ :



**Реакції іонів Гідраргіуму ( $\text{Hg}^{2+}$ ).**

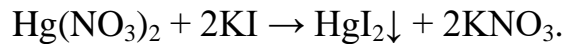
1. З розчинами лугів випадає жовтий осад, розчинний у кислотах, але нерозчинний в надлишку лугів:



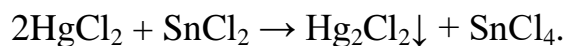
2. З розчином  $\text{NH}_4\text{OH}$  випадає білий осад, розчинний у кислотах:



3. З розчином  $\text{KI}$  випадає оранжево-червоний осад, розчинний в надлишку  $\text{KI}$ :



4. З розчином  $\text{SnCl}_2$  відновлюється до металеві ртуті:



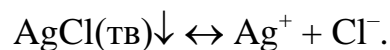
5. З розчином  $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$  випадають сині кристали:



## Тема 7

## ХІМІЧНІ РІВНОВАГИ В ГЕТЕРОГЕННИХ СИСТЕМАХ. АНАЛІЗ РОЗЧИНУ НЕВІДОМОЇ РЕЧОВИНИ

**Хімічні рівноваги в гетерогенних системах.** Реакції, які супроводжуються утворенням малорозчинних сполук (осаду) називаються реакціями *осадження*. Вони широко використовуються в аналітичній хімії для виявлення відділення і кількісного визначення речовин. В залежності від форми і розміру часток розрізняють *кристалічні*, які мають певну структуру, і *аморфні* осади. Реакції утворення осаду – *гетерогенні*, так як у системі розчин-осад є границя розділу фаз – рідкої і твердої. Розглянемо гетерогенну систему розчин-осад на прикладі утворення хлориду аргентуму. При наявності осаду між осадом і розчином встановлюється рівновага. При цьому мають місце: *процес розчинення* – коли частина речовини осаду переходить у розчин у вигляді іонів, і *процес осадження* – коли частина речовини із розчину переходить у осад:



Зауважимо, що ця рівновага має динамічний характер: скільки речовини переходить із осаду в розчин, стільки ж речовини переходить і навпаки із розчину в осад. В рівноважному стані розчин містить максимальну при даних умовах (температура, розчинник) кількість розчиненої речовини – він насичений. Для насиченого розчину малорозчинного електроліту ЗДМ має вигляд:

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

Враховуючи, що при наявності твердою фази її концентрація не змінюється, а залишається сталою, тоді:

$$K_{\text{д}} \cdot [\text{AgCl}] = \text{const} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = \text{ДР} = 1,78 \cdot 10^{-10}.$$

У стані рівноваги у насиченому розчині малорозчинного електроліту добуток концентрації іонів є константою і зветься *добутком розчинності*. Дані для добутоків розчинності наведені у довідковій літературі. Для насиченого розчину хлориду аргентуму *іонний добуток* дорівнює добутку розчинності:

$$\text{ІД} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = \text{ДР} = 1,78 \cdot 10^{-10}.$$

В насиченому розчині неможливо ні розчинення осаду ні утворення осаду. Якщо в розчині міститься менша концентрація розчиненої речовини ніж добуток розчинності, то такий розчин ненасичений. Для нього:

$$\text{ІД} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] < \text{ДР}.$$

В ненасиченому розчині можливо розчинення осаду, а утворення осаду

з ненасиченого розчину неможливо.

Якщо концентрація розчиненої речовини у розчині більша, ніж добуток розчинності, то такий розчин зветься пересиченим і з нього буде утворюватися осад. Для пересиченого розчину:

$$ID = [Ag^+] \cdot [Cl^-] > DP.$$

Таким чином осадження малорозчинної сполуки можливо лише тоді, коли іонний добуток перевищує добуток розчинності.

В загальному вигляді для електроліту типу  $Kt_aAn_b$  вираз для добутку розчинності має вигляд:

$$[Kt]^a \cdot [An]^b = DP_{Kt_aAn_b}.$$

Таким чином **добуток розчинності** – це константа рівноваги для система розчин-осад.

Малорозчинні електроліту порівнюються не по добутку розчинності, а по розчинності. **Розчинність** – це концентрація малорозчинної сполуки в її насиченому розчині. Розчинність бінарного електроліту загального виду  $Kt_aAn_b$ :

$$P_{Kt_aAn_b} = \sqrt[a+b]{\frac{DP_{Kt_aAn_b}}{a^a \cdot b^b}}$$

За цією формулою розчинність розраховується в моль/л. Щоб визначити її в г/л треба помножити на молярну масу малорозчинної сполуки. У природі немає абсолютно нерозчинених речовин. Тому в аналітичній хімії при кількісних визначеннях треба досягати так званого практично повного осадження, при якому кількість речовини, яка залишається у розчині, перебуває за точністю зважування, тобто не перевищує 0,0001 г. Якщо виразити це через концентрацію (об'єм прийmemo за 1 л), то отримаємо:  $C = m/MV$ ; або  $C = 10^{-4}$  /М. Звичайно приймають у середньому молярну масу малорозчинної сполуки  $M \approx 100$  г/моль, тоді гранична концентрація  $C \approx 10^{-6}$  моль/л. Таким чином, можна сказати, що осадження буде практично повним, якщо концентрація речовини, що осаджується, в розчині не буде перевищувати  $10^{-6}$  моль/л.

На повноту осадження впливає багато факторів.

**Кількість осадника.** Додаток надлишку осаднику збільшує іонний добуток і призводить до більш повного осадження. Варто мати на увазі, що занадто великий надлишок осадника не тільки не сприяє випаданню осаду, але навпроти збільшує його розчинність за рахунок утворення комплексних сполук, кислих солей і по інших причинах. Встановлено, що для практично повного осадження найкраще брати полуторну кількість осадника.

**Сольовий ефект.** Різноманітні сильні електроліти, що знаходяться в розчині підвищують розчинність осадків. Цей ефект зветься сольовим і пов'язаний з впливом іонної сили розчину на розчинність. При наявності в

розчині інших іонів збільшується іонна сила розчину, зменшується активність іонів осаду і значення іонного добутку осаду, що спричиняє його розчинення.

*Ступінь іонізації електроліту.* Повнота осадження збільшується, якщо використовується не слабкий електроліт осадник, а сильний у якого концентрація іонів – осадників значно більше ніж у слабого електроліту. Чим сильніше електроліт осадник, тим повнота осадження більше.

*Вплив рН.* Водневий показник в значній ступені впливає на повноту осадження. Практично повне осадження відбувається при відповідному значенні рН. Наприклад, якщо осаджувати  $\text{Fe}^{3+}$  у вигляді  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  то початок осадження відбудеться коли іонний добуток буде дорівнювати ДР. Якщо ДР =  $3,8 \cdot 10^{-38}$ , а концентрація іонів  $\text{Fe}^{3+} = 0,1$  моль/л =  $10^{-1}$  моль/л, то осадження почнеться при концентрації іонів  $\text{OH}^-$ :

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{\text{ДР}}{[\text{Fe}^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{3,2 \cdot 10^{-8}}{10^{-1}}} = 6,8 \cdot 10^{-13}. \quad \text{pOH} = 12,7; \text{pH} = 1,83.$$

Практично повне осадження буде досягнуто, коли  $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-6}$  при рН:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{\text{ДР}}{[\text{Fe}^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{3,2 \cdot 10^{-8}}{10^{-6}}} = 3,2 \cdot 10^{-11}.$$

*Вплив температури.* Зміна розчинності від температури пов'язано з тепловим ефектом розчинення. У більшості солей розчинення супроводжується поглинанням тепла. Отже, відповідно до принципу Ле-Шательє, розчинність таких солей повинна підвищуватися зі збільшенням температури і навпаки. Якщо розчинність осаду сильно залежить від температури, то приступати до фільтрування осаду потрібно тільки після його охолодження. Якщо ж осадок малорозчинний і його розчинність мало змінюється зі збільшенням температури, то такий осадок вигідніше фільтрувати гарячим, тому що гарячі розчини фільтруються швидше холодних.

**Аналіз розчину невідомої речовини.** Аналіз суміші аніонів і катіонів достатньо складне завдання. Для його проведення використовують систематичний аналіз, який вимагає багато часу. У навчальній програмі часу для складного систематичного аналізу катіонів і аніонів не хватає, тому для закріплення знань якісних реакцій пропонується простий аналіз суміші катіонів і аніонів. Мета цієї роботи – визначити один катіон і один аніон у розчині середньої неорганічної солі. Такий аналіз по суті є дробовим аналізом. Групові реагенти використовуються тільки для виявлення певної аналітичної групи.

Роботу починають з попередніх спостережень забарвлення аналізованого розчину. Відомо, що розчини солі Феруму (II) мають зелений

колір, солі Феруму (III) – жовтий, солі Кобальту (II) – малиновий, а солі Купруму (II) – блакитний.

Для проведення кожної якісної реакції використовують декілька крапель (0,3-0,5 мл) аналізованого розчину.

Для проведення аналізу, який містить катіони I-III аналітичних груп (і  $\text{Cu}^{2+}$ ), необхідно дотримуватися наступної послідовності в проведенні роботи.

**Проба на катіони третьої аналітичної групи.** У пробірку поміщаємо 0,5 мл аналізованого розчину і додаємо аміачну буферну суміш (pH=9) і одну - дві краплі розчину  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Поява осаду свідчить про присутність у розчині катіонів третьої аналітичної групи або  $\text{Cu}^{2+}$ . За допомогою дробового аналізу, використовуючи специфічні реакції, знаходимо один з катіонів третьої аналітичної групи ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) або катіон  $\text{Cu}^{2+}$ . Після визначення одного з катіонів третьої аналітичної групи, пошук катіонів припиняємо і починаємо аналіз аніонів. Якщо ж осад при дії групового реагенту не утворився, то приступають до якісних реакцій на катіони другої аналітичної групи.

**Специфічні реакції на катіони третьої аналітичної групи і катіон  $\text{Cu}^{2+}$ .**

**Проба на іон  $\text{Fe}^{2+}$ .** У пробірку поміщаємо дві-три краплі аналізованого розчину і додаємо стільки ж розчину  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Синій осад – ознака присутності у розчині іону  $\text{Fe}^{2+}$ .

**Проба на іон  $\text{Fe}^{3+}$ .** 1) У пробірку поміщаємо дві-три краплі аналізованого розчину і додаємо стільки ж розчину  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Синій осад – ознака присутності у розчині іону  $\text{Fe}^{3+}$ . 2) В пробірку поміщаємо дві-три краплі аналізованого розчину і додаємо стільки ж розчину  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Червоний осад – ознака присутності у розчині іону  $\text{Fe}^{3+}$ .

**Проба на іон  $\text{Cu}^{2+}$ .** У пробірку поміщаємо дві-три краплі аналізованого розчину і додаємо стільки ж розчину  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Блакитний осад – ознака присутності у розчині іону  $\text{Cu}^{2+}$ .

**Проба на іон  $\text{Al}^{3+}$ .** У пробірку поміщаємо дві-три краплі аналізованого розчину і додаємо стільки ж розчину аміачної буферної суміші ( $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ). Білий осад – ознака присутності у розчині іону  $\text{Al}^{3+}$ .

**Проба на іон  $\text{Zn}^{2+}$ .** 1) У пробірку поміщаємо дві-три краплі аналізованого розчину і додаємо стільки ж розчину  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Жовтий осад – ознака присутності у розчині іону  $\text{Zn}^{2+}$ .

**Проба на катіони другої аналітичної групи.** У пробірку поміщаємо дві-три краплі аналізованого розчину, додаємо дві краплі розчину буферної суміші (pH = 9) і одну-дві краплі розчину  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Білий осад – ознака присутності у розчині катіонів другої аналітичної групи ( $\text{Ba}^{2+}$  або  $\text{Ca}^{2+}$ ). За допомогою дробового аналізу, використовуючи специфічні реакції, знаходимо катіон  $\text{Ba}^{2+}$  або  $\text{Ca}^{2+}$ . Після визначення одного з катіонів другої групи, пошук катіонів припиняємо і приступаємо до аналізу аніонів. Якщо

при дії групового реагенту осад не утворився, то приступають до якісних реакцій на катіони першої аналітичної групи.

***Специфічні реакції на катіони другої аналітичної групи***

***Проба на іон  $\text{Ba}^{2+}$ .*** У пробірку поміщаємо дві-три краплі аналізованого розчину, додаємо одну-дві краплі розчину  $\text{CH}_3\text{COONa}$  і дві-три краплі розчину  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Жовтий осад – ознака присутності у розчині іону  $\text{Ba}^{2+}$ .

***Проба на іон  $\text{Ca}^{2+}$ .*** У пробірку поміщаємо дві-три краплі аналізованого розчину і додаємо стільки ж розчину  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Білий осад – ознака присутності у розчині іону  $\text{Ca}^{2+}$ .

***Проба на катіони першої аналітичної групи.*** Катіони першої аналітичної групи не мають групового реагенту, тому їх можна визначати дробовим методом за допомогою специфічних реакцій. Якщо один з катіонів першої аналітичної групи буде встановлений, аналіз катіонів припиняють і переходять до аналізу аніонів.

***Специфічні (якісні) реакції на катіони першої аналітичної групи***

***Проба на іон  $\text{Na}^+$ .*** У пробірку поміщаємо дві-три краплі аналізованого розчину і додаємо стільки ж розчину  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ . Білий осад – ознака присутності у розчині іону  $\text{Na}^+$ .

***Проба на іон  $\text{K}^+$ .*** У пробірку поміщаємо дві-три краплі аналізованого розчину і додаємо стільки ж розчину  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ . Жовтий осад – ознака присутності у розчині іону  $\text{K}^+$ .

***Проба на іон  $\text{Mg}^{2+}$ .*** У пробірку поміщаємо дві-три краплі аналізованого розчину і додаємо п'ять крапель 2 н розчину  $\text{NaOH}$  або  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (в присутності аміачної буферної суміші). Білий осад – ознака присутності у розчині іону  $\text{Mg}^{2+}$ .

***Проба на іон  $\text{NH}_4^+$ .*** У пробірку поміщаємо дві-три краплі аналізованого розчину і додаємо стільки ж реактиву Неслера  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ . Червоно-бурий осад – ознака присутності у розчині іону  $\text{NH}_4^+$ .

***Аналіз аніонів ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ).*** При виконанні аналізу аніонів необхідно дотримуватися послідовності, вказаної в попередній лекції «Аналіз суміші аніонів».

Як тільки один з аніонів буде визначений, аналіз припиняють. За наявністю певного аніону і катіону встановлюють склад аналізованого розчину.

## Тема 8

## БУФЕРНІ СИСТЕМИ. ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ В ХІМІЧНОМУ АНАЛІЗІ

**Буферні системи.** Для виконання аналітичних операцій, зокрема реакцій осадження, інколи необхідно підтримувати в досліджуваному розчині певну, приблизно постійну концентрацію іонів водню, яка не повинна змінюватися при зберіганні, розбавленні розчину, додаванні до нього сильної кислоти або лугу.

Властивості деяких розчинів зберігати практично постійною концентрацію іонів  $H^+$  при розведенні і додаванні невеликих кількостей сильної кислоти або лугу називають буферною дією.

*Буферні розчини* – це розчини з певною концентрацією водневих іонів, яка трохи змінюється при розбавленні, концентрації, а так само при додаванні невеликих кількостей кислот і лугів, що не перевищують деякої межі. Зазвичай буферними називають розчини, що містять слабку кислоту і її сіль, утворену сильною основою або слабку основу і її сіль, утворену сильною кислотою. Наприклад, ацетатний буферний розчин – це суміш оцтової кислоти  $CH_3COOH$  і натрій ацетата  $CH_3COONa$ , аміачний буферний розчин – суміш  $NH_4Cl$  і  $NH_4OH$ . Визначити рН ацетатного буферного розчину

$$K = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]},$$

$$[H^+] = \frac{K[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]},$$

$$[H^+] = \frac{K_k \cdot C_k}{C_c},$$

або

$$pH = pK_k - \lg \frac{C_c}{C_k},$$

де:  $K_k$  – константа дисоціації кислоти;

$C_k$  – концентрація кислоти;

$C_c$  – концентрація солі.

З рівняння видно, що концентрація іонів водню в буферному розчині пропорційна концентрації кислоти і навпаки пропорційна концентрації солі.

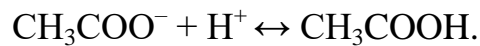
Для аміачного буферного розчину

$$pH = 14 - pK_{осн} + \lg \frac{C_{основи}}{C_c}.$$

Приклад, обчислити рН суміші 0,03 н розчину оцтової кислоти  $\text{CH}_3\text{COOH}$  з 0,1 н розчином натрій ацетата  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , якщо  $\text{p}K_{\text{к-ты}} = 4,8$ .

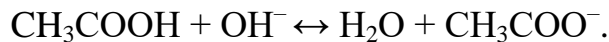
Дано: $C_{\text{н}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,03\text{н}$ $C_{\text{н}}(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,1\text{н}$ $\text{p}K_{\text{к}} = 4,8$ <hr style="border: 0.5px solid black;"/> рН -?	Рішення: а) Визначимо рН розчину з рівняння $\text{pH} = \text{p}K_{\text{к-ты}} - \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{к-ты}}} = 4,8 + \lg 10^{-10} - \lg 3 \cdot 10^{-2} =$ $4,8 - 1 - (0,5 - 2) = 4,8 - 1 + 1,5 = 5,3$ Відповідь: рН = 5,3.
---	---

Утримувати постійну рН пояснює теорія електролітичної дисоціації. Наприклад, додамо в ацетатний буферний розчин хлоридну кислоту ( $\text{H}^+$ ). В цьому випадку протидіяти зміні кислотності буде сіль  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , яка як сильний електроліт перебуває в розчині у вигляді аніонів  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  та катіонів  $\text{Na}^+$ . Аніони солі  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  взаємодіють з  $\text{H}^+$ , утворюючи молекулу слабкої кислоти



Іони  $\text{H}^+$  зв'язуються і рН не змінюється.

Якщо до того ж буферному розчину додати луг  $\text{NaOH}$ , то іони  $\text{OH}^-$  будуть з'єднуватися з молекулами слабкої кислоти, утворюючи воду



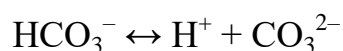
І в цьому випадку гідроксид іони зв'яжуться, рН не зміниться.

Таким чином, здатність буферного розчину підтримувати практично постійною величину рН заснована на тому, що один компонент розчину (суміші) зв'язує іони водню, а інший – гідроксид іони.

Однак додавати кислоту або луг в буферний розчин можна в певних кількостях. Це означає, що здатність буферного розчину зберігати постійне рН необмежена. Кожен такий розчин має певну ємкість – число еквівалентів  $N$  кислоти або лугу, необхідне для зсуву рН 1 л буферного розчину на одну одиницю, називають буферною ємкістю. Обчислюють відношенням

$$B = \frac{N}{\text{pH}_1 - \text{pH}_2}$$

Крім буферних розчинів – ацетатного (значення рН при молярному співвідношенні компонентів 1:1), амонійного (9,25) і форміатного (3,75) – широке застосування отримали карбонатний ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ ) і фосфатний буферні розчини ( $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{Na}_3\text{PO}_4$ ). Для обчислення рН цих розчинів слід виходити з константи відповідної кислотно-основної рівноваги, в яку входить донор протона і зв'язаний з ним акцептор протона. Так, стосовно карбонатного буфера рівновага



характеризується значенням  $K_2$  карбонової кислоти

$$K_{2(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{CO}_3^{2-}}}{C_{\text{HCO}_3^-}} = 4,8 \cdot 10^{-11}$$

або

$$C_{\text{H}^+} = 4,8 \cdot 10^{-11} \frac{C_{\text{HCO}_3^-}}{C_{\text{CO}_3^-}} \text{ моль/л.}$$

А при мольному співвідношенні компонентів буферної суміші  $C_{\text{NaHCO}_3} : C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1:1$  визначаємо

$$[\text{H}^+] = 4,8 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л,}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_2 = 11 - \lg 4,8 = 10,32.$$

Таким самим чином знаходимо рН фосфатних буферних розчинів при молярному співвідношенні їх складових компонентів 1:1.

Не тільки суміші, але і розчини деяких індивідуальних солей, наприклад натрій тетраборату  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , амоній карбонату або сульфїду також володіють буферними властивостями, які пояснюються високим ступенем гідролізу цих солей і утворенням компонентів, необхідних для здійснення буферної дії.

Буферні розчини широко застосовуються в практиці хімічного аналізу. Багато окисно-відновних і обмінних реакцій, що супроводжуються утворенням малорозчинних сполук, – сульфїдів, карбонатів, гідроксидів і тому подібне, сприятливо протікають в деякому певному інтервалі значень рН, який можна створити, додаючи до розчину ту або іншу буферну суміш.

**Гідроліз солей в хімічному аналізі.** Відомо, що багато солей у водному розчині піддаються гідролізу, тобто їх іони взаємодіють з іонами  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$  води, що супроводжується зміною реакції розчину. Це відбувається, коли порушується рівновага іонізації води в результаті утворення малодиссоціюючих сполук або іонів. Якщо сіль утворена сильною кислотою і сильною основою, то малодиссоціюючі сполуки не утворюються і гідроліз не відбувається.

Процес гідролізу характеризується ступенем гідролізу солей.

**Ступінь гідролізу ( $h_r$ )** – це відношення концентрації гідролізованої частини солі ( $C_r$ ) до загальної концентрації ( $C_3$ ) її в розчині

$$h_r = \frac{C_r}{C_3} \cdot 100$$

Крім того, процес гідролізу солей характеризується **константою гідролізу  $K_r$** , що є константою рівноваги гідролітичної реакції.

Гідроліз посилюється при розведенні і підвищенні температури. Зв'язок константи гідролізу і ступінь гідролізу пов'язані співвідношенням

$$K_{\Gamma} = \frac{h^2 \cdot C_M}{1-h},$$

$$h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_M \cdot (1-h)}},$$

де:  $K_{\Gamma}$  – константа гідролізу;

$h$  – ступінь гідролізу;

$C_M$  – молярна концентрація електроліту, моль/л.

Константа гідролізу солі, утвореної *сильною основою і слабкою кислотою*, є відношення іонного добутку води до константи дисоціації слабкої кислоти, що утворюється в процесі гідролізу, – гідроліз проходить по аніону (середовище лужне  $pH > 7$ )

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_K};$$

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{C_M \cdot K_K}}$$

Константа гідролізу, утворена *слабкою основою і сильною кислотою*, є відношення іонного добутку води до константи дисоціації слабкої основи, що утворюється в процесі гідролізу, – гідроліз проходить по катіону (середовище кисле  $pH < 7$ )

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_{\text{осн}}};$$

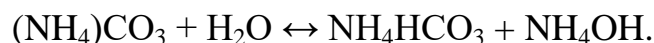
$$h = \sqrt{\frac{K_w}{C_M \cdot K_{\text{осн}}}}$$

Константа гідролізу солі, утвореної *слабкою основою і слабкою кислотою*, є відношення іонного добутку води до добутку констант дисоціації слабкої основи і слабкої кислоти, що утворюється в процесі гідролізу

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_K \cdot K_{\text{осн}}};$$

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

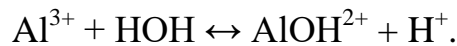
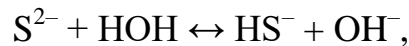
В аналітичній практиці часто зустрічається гідроліз солей, який заважає виконанню аналітичних реакцій і його доводиться пригнічувати. Наприклад, при осадженні II групи катіонів додають  $\text{NH}_4\text{OH}$  для зниження гідролізу групового реагенту:



Проте, не завжди гідроліз солей перешкоджає виконанню аналітичних реакцій. Нерідко його використовують для відкриття або відділення іонів. Наприклад, іноді іони  $\text{Al}^{3+}$  і  $\text{Fe}^{2+}$  видаляють з розчину дією ацетату натрію  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . При цьому в осад випадають не середні, а основні солі, що також утворюються в результаті гідролізу

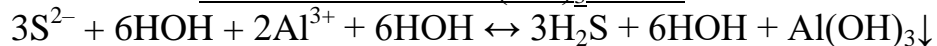
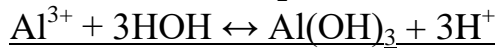
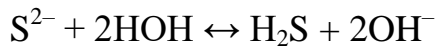


За допомогою гідролізу можна пояснити утворення алюміній гідроксид  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в результаті взаємодії групового реагенту на III групу катіонів, а не  $\text{Al}_2\text{S}_3$ . Сумісний гідроліз солей протікає при зливанні декількох розчинів. Наприклад,  $\text{Na}_2\text{S}$  (сіль III гр.) і  $\text{AlCl}_3$  (сіль II гр.). Звичайної обмінної взаємодії з утворенням  $\text{Al}_2\text{S}_3$  не відбудеться, оскільки у водному розчині кожна сіль піддається гідролізу, і гідроліз солей посилюється. Гідроліз йде до кінця, в одну стадію

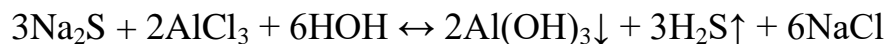


Іони Гідрогену і гідроксид-іони об'єднуються в молекулу води, тому йде посилення гідролізу кожної солі.

Або



У молекулярному вигляді



Продукти гідролізу виходять з сфери реакції.