

Харківській національний медичний університет
кафедра медичної та біоорганічної хімії

Г. О. Сирова, В. М. Петюніна, Л. В. Лук'янова, Т. С. Тішакова, О. В. Савельєва

Аналітична хімія

(ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ)

*Навчально-методичний посібник для самостійної роботи студентів бакалаврів
зі спеціальності «Технології медичної діагностики та лікування»
(електронна версія)*

Харків
2019

УДК 543 (075.8)

Затверджено Вченою радою ХНМУ, протокол № 6 від 26.06.2019р.

Сирова Г.О., Петюніна В.М., Лук'янова Л.В., Тішакова Т.С., Савельєва О.В.

Рецензенти:

Нікітіна Н.О., к.х.н., доцент кафедри хімічної метрології Харківського національного університету імені В.Н.Каразіна

Блажесвський М.Є., д.х.н., професор кафедри фізичної та колоїдної хімії Національного Фармацевтичного Університету

Аналітична хімія (якісний аналіз): Навчальний посібник / Г. О. Сирова, В. М. Петюніна, Л. В. Лук'янова, Т. С. Тішакова, О. В. Савельєва. – Харків, 2019. – 131 с.

ЗМІСТ

Зміст.....	3
Список скорочень.....	4
Передмова.....	5
Тема 1. Вступ. Якісний аналіз. Перша аналітична група катіонів.....	6
Тема 2. Закон діючих мас. рівновага в розчинах солей, що гідролізуються. Друга аналітична група катіонів	27
Тема 3. Рівновага в гетерогенних системах. Правило добутку розчинності. Третя аналітична група катіонів. Систематичний аналіз суміші катіонів I, II, III аналітичних груп.....	42
Тема 4. Буферні розчини. Амфотерність. Четверта аналітична група катіонів..	57
Тема 5. Окисно-відновні реакції. П'ята аналітична група катіонів	69
Тема 6. Теорія утворення і будова комплексних сполук. Шоста аналітична група катіонів.....	88
Тема 7. Теоретичні основи якісного аналізу аніонів. I група аніонів.....	102
Тема 8. Аніони II та III аналітичних груп	113
Тема 9. Аналіз невідомої речовини.....	121
Термінологічний словник.....	130
Список використаної літератури.....	131

СПИСОК СКОРОЧЕНЬ

- АО – атомна орбіталь
АТФ – аденозинтрифосфорна кислота
АТФ-аза – аденозинтрифосфатаза
ДКІ – добуток концентрації іонів
ДНК – дезоксирибонуклеїнова кислота
ДР – добуток розчинності
ЗДМ – закон діючих мас
ЕДТА – етилендіамінотетраоцтова кислота
ЕРС – електрорушійна сила
 $K_{\text{гдр.}}$ – константа гідролізу
 K_S – концентраційний добуток розчинності
 K_n – константа нестійкості
 $K_{\text{ст.}}$ – константа стійкості
ОВР – окисно-відновні реакції
ТБ – техніка безпеки

ПЕРЕДМОВА

Із метою створення необхідної теоретичної бази у запропонованому посібнику з «Аналітичної хімії (якісний аналіз)» розглядаються теоретичні аспекти, що стосуються питань якісного аналізу катіонів та аніонів. Найважливіші теоретичні основи даної дисципліни викладено доступно, логічно, системно, у взаємозв'язку, на конкретних прикладах.

В навчальному посібнику кожна окрема тема структурована за планом з визначенням актуальності, конкретних цілей, теоретичних питань, які викладено зрозуміло, доступно, логічно. Під час презентації тем використано таблиці та рисунки, що полегшує розуміння програмного матеріалу. Окремі розділи взаємопов'язані між собою для формування комплексних знань та уникнення фрагментарності. Для покращення адаптації студентів до тестової форми перевірки знань після кожної теми наведено ситуаційні задачі для визначення вихідного та кінцевого рівня знань з відповідями і ситуаційні задачі підвищеної складності.

З метою підвищення професійної зацікавленості студентів кожна тема пов'язана з темами дисциплін, які студенти будуть вивчати на наступних курсах. В системі вищої медичної освіти аналітична хімія є фундаментальною дисципліною, тому при її викладанні використано міждисциплінарні зв'язки. Для підвищення професійної мотивації при вивченні студентами аналітичної хімії в посібнику вжито медичну термінологію.

Наш посібник не замінює класичні базові підручники, він у простій і доступній формі дозволяє самостійно оволодіти питаннями теми, зрозуміти програмний матеріал аналітичної хімії, без якого важко вивчити такі спеціальні дисципліни, як гігієна з основами екології та технікою санітарно-гігієнічних досліджень, біологічна хімія з біохімічними методами дослідження, клінічні лабораторні дослідження та мікробіологія з основами імунології та технікою мікробіологічних досліджень.

Тема 1. ВСТУП. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ. ПЕРША АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ

Актуальність теми. Вивчення якісного аналізу аналітичної хімії має велике теоретичне і практичне значення як для хімії, так і для медицини. Знання методів якісного аналізу, дозволяє ідентифікувати речовини, які дозволяють встановити, з яких хімічних елементів складається дослідна проба, які іони, функціональні групи або молекули входять до її складу, визначити якісний склад речовини, лікарських препаратів, біологічних рідин організму. Головна ціль якісного аналізу – виділення в дослідній пробі окремих катіонів, функціональних груп, молекул або елементів, які входять до її складу, з використанням хімічних, фізичних і фізико-хімічних методів аналізу.

До катіонів I аналітичної групи належать катіони натрію, калію, амонію та літію. Вони входять до складу різних солей, серед яких багато лікарських засобів (бікарбонат натрію, хлорид натрію, бромід та йодид натрію, бромід та йодид калію, гідроксид амонію, хлорид амонію), які застосовують у медичній практиці. Наприклад, хлорид натрію використовується для виготовлення ізотонічного розчину, хлорид калію – як антиаритмічний засіб та при гіпокаліємії. Реакції ідентифікації катіонів I аналітичної групи використовують при встановленні тотожності лікарських засобів, а також при дослідженні лікарських речовин на вміст домішок.

Конкретні цілі:

- засвоїти теоретичний матеріал з питань, що стосуються предмету аналітичної хімії, методів аналізу речовин аналітичних реакцій і умов їх проведення, роздрібного та систематичного ходу аналізу, кислотно-лужної класифікації катіонів, трактувати хімічні властивості та хід якісного аналізу катіонів I аналітичної групи та дію групового реагенту; інтерпретувати властивості катіонів I аналітичної групи в медичній практиці;

- на основі цих знань набути вміння виконувати експеримент по виявленню у розчині катіонів I аналітичної групи, робити спостереження і відповідні висновки з них.

Теоретичні питання

1. Правила техніки безпеки (ТБ) при роботі в лабораторії аналітичної хімії. Перша допомога при нещасних випадках.
2. Аналітична хімія та її значення.
3. Аналітичні реакції в якісному аналізі. Аналіз «мокрим» і «сухим» шляхом. Мікрокристалоскопічні реакції.
4. Фізичні та хімічні методи аналізу. Макро-, напівмікро- і мікрометоди.
5. Специфічність і чутливість аналітичних реакцій. Фактори, що впливають на чутливість реакції (концентрація розчину, температура, рН середовища).
6. Роздрібний та систематичний методи аналізу.
7. Кислотно-лужна класифікація катіонів.
8. Характеристика калію, натрію та їх сполук (поширення, застосування).

1. Правила ТБ при роботі в лабораторії аналітичної хімії. Перша допомога при нещасних випадках

Більшість речовин, які застосовуються в лабораторії аналітичної хімії, є в тому чи іншому ступені токсичними, тому працювати з ними слід обережно, дотримуючись загальних правил роботи у хімічній лабораторії.

Категорично забороняється пробувати речовини, які аналізуються, та реагенти на смак!

Категорично забороняється приймати їжу в хімічній лабораторії!

Перед початком роботи студенти повинні ознайомитися із загальними та спеціальними правилами роботи у хімічній лабораторії, розписатися при цьому в журналі з ТБ та при виконанні робіт суворо їх дотримуватись.

Приступати до виконання будь-якого досліду слід після ретельного ознайомлення з його описом та підготовки необхідного посуду, обладнання та матеріалів на робочому столі, на якому крім цього, може знаходитися лише лабораторний журнал для запису результатів роботи.

Роботу з леткими, вогне- та вибухонебезпечними речовинами, а також випарювання розчинів та прожарювання летких сполук слід виконувати лише у витяжній шафі, вікна якої повинні бути підняті на висоту, зручну для роботи, не більш, ніж на одну третину. Неприпустимо працювати з речовинами, які спалахують (ефір, спирт, бензол та ін.) та зберігати їх біля палаючої пальника.

Нагрівати речовини, які спалахують, можна лише на водяній бані!

Якщо горюча рідина розлилася по столу або по підлозі та загорілась, її тушать сухим піском або ковдрою. Ніколи не слід задувати полум'я! Пробірки з розчинами не можна нагрівати на відкритому полум'ї газового пальника. Їх нагрівання проводиться на водяній бані, пальником користуються лише у випадку необхідності. Концентрованими кислотами та концентрованими розчинами лугів користуватися лише під тягою. Залишки їх виливати у спеціальний посуд у витяжній шафі (ємності для зливу).

Відходи після роботи з солями меркурію, арсенію (ОТРУТИ!) та аргентуму збирати в спеціальний посуд.

Після виконання роботи ретельно вимити руки з милом!

Не можна залишати без нагляду нагрівальні та електричні прилади. Слід суворо дотримуватися правил роботи з електроприладами.

Перед уходом із лабораторії обов'язково перевірити газові та водопровідні крани, вимкнути електроприлади, електричне світло.

Засоби невідкладної допомоги при нещасних випадках

При легких термічних опіках місце, де є опік, змазують гліцерином або накладають вату, яка змочена спиртом. На більш сильні опіки відразу ж накладають вату або марлю, ретельно змочену 3 % розчином таніну.

При потраплянні на шкіру або одяг кислот та лугів необхідно промити уражене місце великою кількістю води, потім 3 % розчином натрію гідрокарбонату (при потраплянні кислоти) або 1-2 % розчином оцтової кислоти (при потраплянні лугу).

При сильних опіках кислотами та лугами після промивання водою на місця, де є опік, накладають пов'язку, змочену одним з вказаних розчинів, які застосовуються при хімічних опіках.

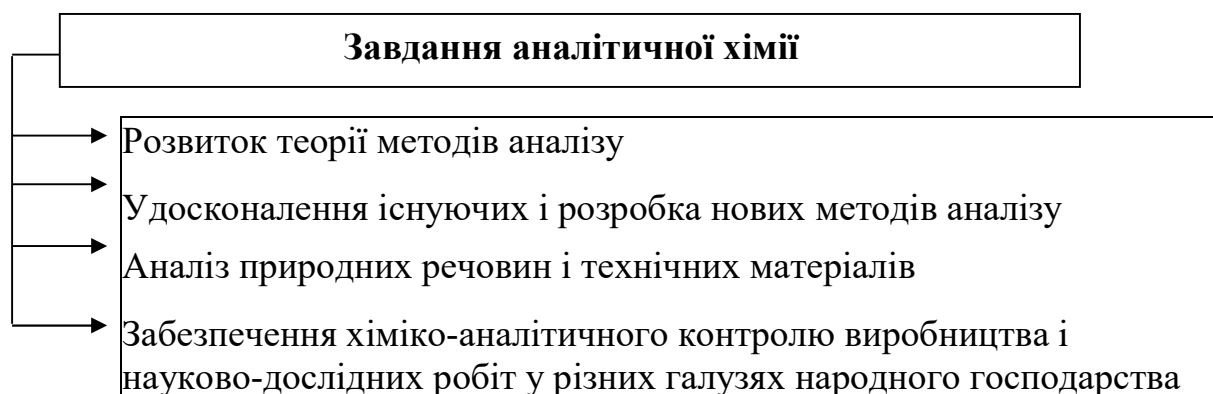
При потраплянні крапель кислоти або лугу в очі їх промивають водою, а потім 3 % розчином натрію гідрокарбонату (якщо потрапила кислота) або насиченим розчином борної кислоти (якщо потрапив луг).

При порізах склом видаляють з ранки шматочки скла, обробляють її розчином йоду та перев'язують.

Студенти, які працюють в лабораторії, повинні знати місця розташування протипожежних засобів та аптечки. При будь-якому нещасному випадку студенти повинні негайно звернутися до викладача або лаборанта.

2. Аналітична хімія та її значення

Аналітична хімія складається з двох розділів – якісний і кількісний аналіз.



Метою якісного аналізу є дослідження елементного складу речовин та сполук.

Аналітична хімія застосовується на хімічних, фармацевтичних підприємствах та у медичних, хімічних, фармацевтичних лабораторіях. Сучасна промисловість потребує швидкого і точного визначення складу лікарських засобів, біологічних рідин організму. Лабораторії контролюють якість складу лікарських засобів, біологічних рідин організму, зміни їх властивостей у процесі збереження, надають рекомендації з умов їх зберігання.

3. Аналітичні реакції в якісному аналізі.

Аналіз «мокрим» і «сухим» шляхом. Мікрокристалоскопічні реакції

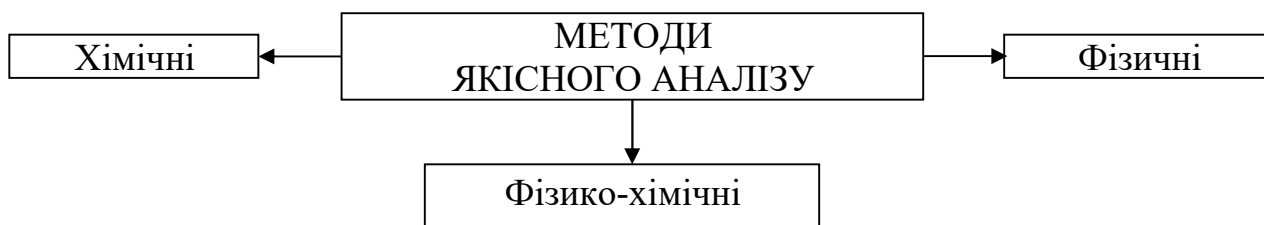
Хімічний аналіз проводять двома способами: «мокрим» і «сухим».

«Мокрий» спосіб – коли реакції проходять між речовинами в розчинах.

«Сухий» спосіб, коли реакції проходять з речовинами при нагріванні на основі забарвлення полум'я.

4. Фізичні та хімічні методи аналізу. Макро-, напівмікро- і мікрометоди

Аналітична хімія – це методи визначення хімічного складу речовин, які елементи містяться у досліджуваній речовині.



Хімічні методи аналізу для встановлення складу досліджуваної речовини базуються на використанні характерних хімічних реакцій. В залежності від кількості речовини, що аналізується, методи аналізу поділяються на *макро-, напівмікро-, мікро- та ультрамікрометоди* (табл. 1).

Таблиця 1

Класифікація методів аналізу за кількістю речовини

Метод	Кількість аналізованої речовини, мг	Об'єм розчину, мл
Макроаналіз	100-1000	10-100
Напівмікроаналіз	10-100	1-10
Мікроаналіз	1-10	0,1-1
Ультрамікроаналіз	0,001-0,01	0,0001-0,01

В останні роки в практиці лабораторій широко використовують напівмікрометод, вперше запропонований в 1944 році А.П.Алімариним. Метод напівмікроаналізу має ряд суттєвих переваг перед макроаналізом: дозволяє зменшити витрату реактивів при відносно простій техніці виконання реакцій, прискорити виконання визначень, знизити забруднення повітря в лабораторії шкідливими газами, а стічні води – хімічними реактивами. Напівмікрометод називається крапельним методом аналізу.

5. Специфічність і чутливість аналітичних реакцій.

Фактори, що впливають на чутливість реакції

(концентрація розчину, температура, рН середовища)

Реакції мають проходити швидко і бути специфічними та чутливими.

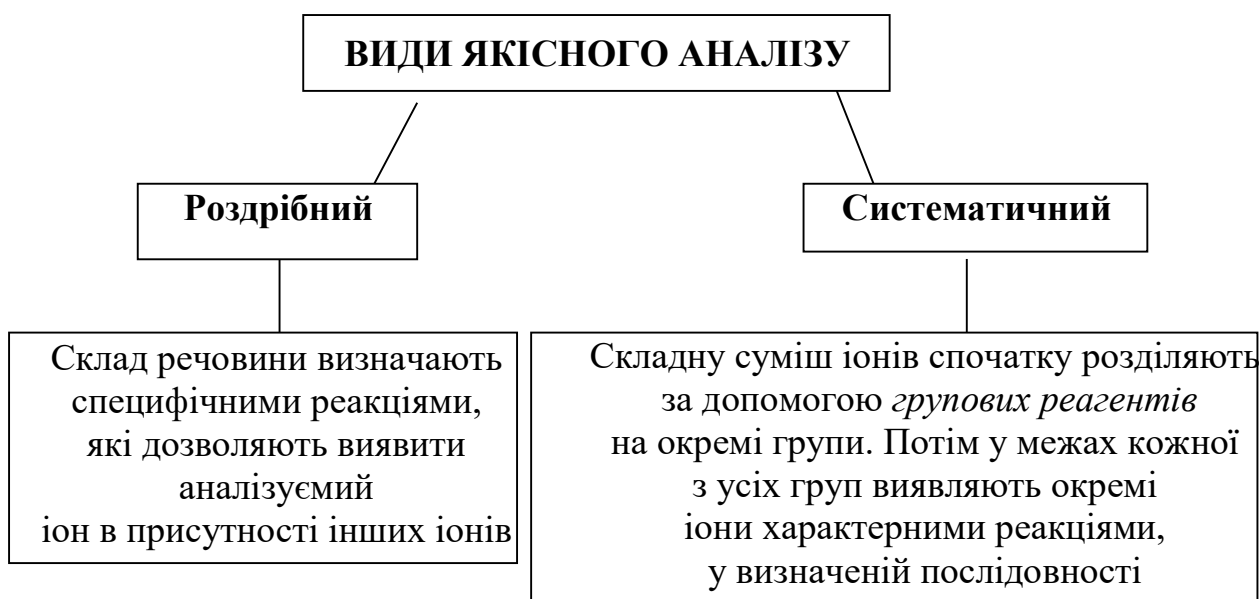
Чутливість – це найменша частка речовини, яка може бути виявлена у мілілітрі розчину. Вона ще називається відкритим мінімумом. Це величина дуже мала, її виражають у мікрограмах, тобто у мільйонних частках грама і позначається грецькою літерою γ (гамма):

$$1\gamma = 0,000001 \text{ г} = 10^{-6} \text{ г} = 0,001 \text{ мг} = 1 \text{ мкг (мікрограм)}.$$

Реакції, проведенню яких не заважають сторонні іони, називаються *специфічними*. Специфічних реакцій дуже мало, тому виділяють іони зі складної суміші групами, користуючись груповими реактивами, які однаково відносяться до деяких іонів.

6. Роздільний 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 роздільний аналіз. Аналіз, який базується на використанні специфічних реакцій, називається *роздільним*. Аналіз аніонів (за винятком особливих випадків) найчастіше виконують роздільним методом. Проте повний аналіз багатокомпонентної системи можна провести, застосувавши систематичний аналіз. *Систематичний аналіз* – це певна послідовність відкриття іонів, що знаходяться в суміші.



7. 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, кислотно-основний тощо.

Історично першим був *сірководневий метод аналізу*, запропонований в 1871 році російським вченим М.О.Меншуткіним. В основі поділу катіонів на аналітичні групи у цьому методі лежить різна розчинність сульфідів катіонів у залежності від рН середовища (табл. 2). Головним недоліком цього методу є застосування високотоксичного гідроген сульфїду.

У зв'язку з цим, останнім часом частіше застосовують *амоніачно-фосфатний метод*, оснований на різній розчинності фосфатів катіонів (табл. 3), і *кисотно-основний*, оснований на різній розчинності гідроксидів і деяких солей, утворених катіонами і сильними кислотами (табл.4).

Таблиця 2

Класифікація катіонів за сірководневим методом

Група	Катіони	Груповий реагент	Розчинність сполук
I	K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ , Mg^{2+}	Немає	Сульфіді, карбонати*, хлориди та гідроксиди* розчиняються у воді
II	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}	$(NH_4)_2CO_3$, $NH_3 \times H_2O + NH_4Cl$, pH = 9,25	Карбонати не розчиняються у воді
III	Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+}	$(NH_4)_2S$, $NH_3 \times H_2O + NH_4Cl$, pH = 9,25	Сульфіді не розчиняються у воді**, але розчиняються у розведених кислотах
IV	Cu^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , $Sn(IV)$, $Sb(III)$, $Sb(V)$, $As(III)$, $As(V)$	H_2S , HCl , pH=0,5	Сульфіді не розчиняються у воді і розведених кислотах
V	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	HCl	Хлориди не розчиняються у воді і розведених кислотах

* – за виключенням Mg^{2+} ;** – сульфіді Cr^{3+} , Al^{3+} розкладаються водою.

Таблиця 3

Класифікація катіонів за амоніачно-фосфатним методом

Група	Катіони	Груповий реагент	Розчинність сполук
I	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	HCl	Хлориди не розчиняються у воді
II	Sn^{2+} , $Sn(IV)$, $Sb(III)$, $Sb(V)$	HNO_3	Метастанатна і метастибатна кислоти не розчиняються у воді
III	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}	$(NH_4)_2HPO_4$, конц. $NH_3 \times H_2O$	Фосфати не розчиняються у воді і в надлишку розчину амоніаку
IV	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}	$(NH_4)_2HPO_4$, конц. $NH_3 \times H_2O$	Фосфати не розчиняються у воді, але розчиняються в надлишку розчину амоніаку
V	Na^+ , K^+ , NH_4^+	Не має	Хлориди, нітрати і фосфати розчиняються у воді

Класифікація катіонів за кислотно-основним методом

Група	Катіони	Груповий реагент	Розчинність сполук
I	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	Не має	Хлориди, сульфати і гідроксиди розчиняються у воді
II	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^+, \text{Hg}_2^{2+}$	HCl	Хлориди не розчиняються у воді
III	$\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Сульфати не розчиняються у воді
IV	$\text{Al}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Sn}(\text{II}), \text{Sn}(\text{IV}), \text{As}(\text{III}), \text{As}(\text{V})$	Надлишок конц. NaOH + 3 % H_2O_2	Гідроксиди не розчиняються у воді, але розчиняються в надлишку лугу
V	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Sb}(\text{III}), \text{Sb}(\text{V})$	Надлишок конц. $\text{NH}_3 \times \text{H}_2\text{O}$	Гідроксиди не розчиняються у воді, надлишку лугу і розчину амоніаку
VI	$\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$	Надлишок конц. $\text{NH}_3 \times \text{H}_2\text{O}$	Гідроксиди не розчиняються у воді, надлишку лугу, але розчиняються в надлишку розчину амоніаку

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_2O_2 .

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.

8. Характеристика калію, натрію та їх сполук (поширення, застосування)

Катіони I групи мають важливе значення в біохімічних процесах.

У тілі людини мінеральних речовин значно менше ніж, органічних, але вони відіграють велику роль в усіх фізико-хімічних процесах, які протікають в організмі. Мінеральні речовини створюють певний осмотичний тиск крові і тканин, приймають участь в процесі дифузії, перенесенні газів крові і т. д.

Солі натрію і калію містяться в організмі відповідно в середньому 0,26 і 0,22 % від маси тіла. Вони входять до складу усіх клітин тіла. У організмі дорослої людини вміст катіонів натрію складає близько 100 г, катіонів калію – 140 г, при цьому в добу з їжею поступає катіонів натрію 8-12 г, а калію 2-6 г.

Концентрація K^+ усередині клітини приблизно в 35 разів вище, ніж поза нею, а концентрація Na^+ в позаклітинній рідині в 15 разів більше, ніж усередині клітини. Для здійснення багатьох важливих біологічних процесів необхідно постійно підтримувати такий нерівномірний розподіл цих іонів, на що потрібна витрата енергії, оскільки перенесення іонів через мембрану повинно відбуватися проти градієнта їх концентрацій. Це реалізується за допомогою калій-натрієвого насоса, який за рахунок енергії гідролізу однієї молекули АТФ виводить три Na^+ з клітини, а два K^+ посилає всередину клітини. Внаслідок дисбалансу переносимих електричних зарядів внутрішня поверхня мембрани заряджається негативно, а зовнішня – позитивно.

K^+ і Na^+ активують аденозинтрифосфатазу (АТФ-аза) клітинних мембран, що забезпечує енергією калій-натрієвий насос.

Постійність концентрацій іонів лужних і лужноземельних металів усередині і поза клітиною обумовлено спеціальним механізмом транспорту через мембрану. Перенесення катіонів здійснюється двома способами:

а) активним транспортом проти градієнта концентрацій, за рахунок

енергії гідролізу аденозинтрифосфорної кислоти (АТФ);

б) дифузією по градієнту концентрацій, яка залежить від наявності іонофорів.

Гідроліз АТФ відбувається у присутності ферменту – АИФ-ази, якому для виконання своєї функції потрібні катіони: K^+ , Na^+ і Mg^{2+} . Цей же фермент виконує і транспортні функції при перенесенні катіонів через мембрану. Він має димерну структуру, що складається з двох пар великих і маленьких поліпептидних ланцюгів. Конформаційні зміни, що відбуваються у ферменті, призводять до того, що катіони приймаються по одну сторону мембрани, а звільняються – по іншу, а саме: Na^+ виводиться з клітини, а K^+ транспортується всередину. Таким чином, одночасно з гідролізом АТФ йде переміщення катіонів.

Катіони натрію є основними однозарядними катіонами плазми крові, лімфи, спинномозкової рідини і будь-якої міжтканинної рідини. Основна їх роль – у підтримці певного осмотичного тиску, утриманні води тканинами (15 г NaCl затримують в організмі до двох літрів рідини) і в регуляції водного обміну. Спільно з HCO_3^- , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$ і аніонами органічних кислот катіони натрію сприяють кислотно-основній рівновазі в органах. Разом з іонами калію, кальцію, магнію і хлору іони натрію беруть участь в процесі передачі нервових імпульсів і підтримують нормальну збудливість м'язових клітин.

Висока внутрішньоклітинна концентрація K^+ передусім забезпечує осмотичний тиск усередині клітини, активацію ферментативних систем для синтезу білку на рибосомах і окиснення вуглеводів (гліколіз). В еритроцитах K^+ беруть участь у роботі гемоглобінової і оксигемоглобінової буферних систем, а також активують фермент карбоангідазу, яка каталізує процеси гідратації і дегідратації оксиду вуглецю (IV).

Рідини і тканини містять багато іонів різних електролітів. В організмі Mg^{2+} і K^+ пов'язані з внутрішньоклітинною активністю, а Ca^{2+} і Mg^{2+} у вигляді малорозчинних гідроксофосфатів складають основу кісткової тканини і т. д.

Катіони s-елементів в по'єднанні з аніонами HCO_3^- , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, Cl^- та ін. підтримують кислотно-основну рівновагу в крові, осмотичний тиск, постійність температури, тобто гомеостаз організму. Маючи відносно великий радіус і малий заряд, вони являються поганими комплексоутворювачами. Схильність до утворення комплексів падає зі збільшенням розміру атома-комплексоутворювача (від Mg до Ba).

Комплексоутворення з неорганічними лігандами для Na^+ , K^+ , Ca^{2+} малохарактерно. В утворенні донорно-акцепторних зв'язків можуть брати участь s-, p-, d-орбіталі іонов-комплексоутворювачів. У біологічних системах Na^+ і K^+ легко зв'язуються з оксигеновмісними макроциклічними лігандами – коронандами і криптандами. Великий інтерес представляють природні іонофори (речовини, які мають властивість селективно зв'язувати іони металів і здійснювати їх перенесення через мембрани), найчастіше антибіотики.

Іонофорні антибіотики зустрічаються в природі і роблять істотний вплив на проникність мембран для катіонів. Іонофори поділяться на два класи. Один представляє каналоутворюючі іонофори, які здатні розсовувати мембрану, утворюючи канал для проходу катіону. Другий – іонофори-переносники, які утворюють комплекс з катіоном, проникним потім через мембрану. Як приклад макроциклічних антибіотиків можна привести нонактин і моноактин, валіноміцин. Іонофори, переносячи катіони калію через мембрану, зменшують мембранний потенціал і тим самим здійснюють відокремлення життєво необхідних процесів клітинного дихання. В результаті валіноміцин і має властивості антибіотика. Координація іона калію з валіноміцином здійснюється за рахунок шести сложноефірних груп, обернених всередину циклу.

Внутрішньоклітинний і позаклітинний простір розділений клітинною мембраною, ліпідна структура якої забезпечує гідрофобний бар'єр на шляху прямого проникнення гідратованих катіонів лужних і лужноземельних металів. Це причина підтримки постійного мембранного потенціалу. *Нап'їй* відноситься до макроелементів, це основний позаклітинний іон, один з основних елементів, які беруть участь в обміні людини. Топографія в організмі:

плазма крові, лімфа, травні соки. Натрій бере участь в утворенні шлункового соку; регулює виділення нирками багатьох продуктів речовин; активує ряд ферментів слинних залоз і підшлункової залози; більш ніж на 30 % забезпечує лужні резерви плазми крові. Іони натрію беруть участь в підтриманні нормальної діяльності серцевого м'язу; відіграють основну роль в механізмі короткочасної пам'яті. Зберігає і підтримує сталість біоелектричного потенціалу мембран клітин; потенціює дію адреналіну; впливає на величину судинного тонуусу. При нестачі в організмі Na^+ тканини знаходяться в стані пригноблення.

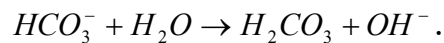
Вміст натрію в продуктах невеликий. Надходження в організм Na^+ відбувається з їжею у вигляді харчової солі. Нормальна кількість харчової солі приблизно 10-12 г, що приймається з їжею на добу, що відповідає 4-5 г Na^+ . Сполука Na^+ (харчова сіль) використовується як добавка до їжі та як консервуюча речовина для зберігання продуктів. Надмірне введення в організм харчової солі чинить токсичну дію (набряк).

У медичній практиці широке застосування знаходять наступні препарати: хлорид натрію у вигляді ізотонічного і гіпертонічного розчинів; гідрокарбонат натрію – для підвищення лужних резервів крові і зниження ацидозу, зовні – для промивання слизових оболонок ока, ротової порожнини, для інгаляції, для нейтралізації кислот, що потрапили на слизові оболонки і шкіру; гідроксид натрію входить до складу матеріалів, які застосовуються в ортопедичній стоматології.

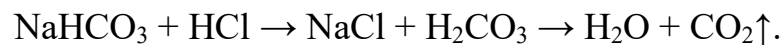
Ізотонічний розчин NaCl (0,9 %, 0,15 М) використовують для розчинення або розбавлення ін'єкційних препаратів, а також як найпростіший кровозамінник при великих втратах води організмом або при отруєннях. Гіпертонічні розчини NaCl (3; 5 і 10 %), які внаслідок великого осмотичного тиску зневоднюють клітини і сприяють плазмолізу бактерій (антимікробна дія). Застосовують зовнішньо при лікуванні гнійних ран, запальних процесів в порожнині рота і у випадках великих опіків.

Натрій гідрокарбонат, або питна сода, NaHCO_3 у водному розчині в

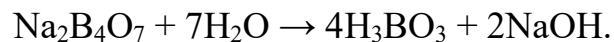
результаті гідролізу по аніону проявляє слаболужні властивості і антимикробну дію:



Цей препарат застосовують для пониження кислотності шлункового соку, для нейтралізації кислот, що потрапили на шкіру і слизові оболонки, як відхаркувальний засіб (у мікстурах), для інгаляції, а також для полоскання порожнини рота і очей при запаленні слизових оболонок. Слід мати на увазі, що застосування NaHCO_3 для зниження кислотності в шлунково-кишковому тракті викликає побічні ефекти. Оксид вуглецю (IV), що виділяється після реакції, дратує рецептори слизової оболонки і викликає вторинне посилення секреції. Крім того, він може сприяти перфорації стінки шлунку при виразковій хворобі:

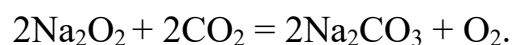


Декагідрат тетраборату натрію $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура) застосовують зовнішньо як антисептичний засіб для полоскань, спринцювань і змазувань. Антисептична дія бури пов'язана з гідролізом цієї солі у воді з утворенням борної кислоти і основною реакцією середовища :



Декагідрат сульфату натрію $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (глауберова сіль) застосовують як послаблюючий засіб, антидот при отруєнні солями барію і плюмбуму, тому що утворює нерозчинні сульфати. Компоненти цієї солі повільно всмоктуються в кишківнику, що призводить до підвищення осмотичного тиску в кишечнику, всмоктуванню води, посиленню перистальтики і його звільненню.

Пероксид натрію Na_2O_2 застосовують в замкнутих об'єктах (підводних човнах і космічних кораблях) для поглинання оксиду вуглецю (IV) і регенерації кисню:



Калій відноситься до біотиків, макроелементів. Основний внутрішньоклітинний іон. Топографія в організмі: печінка, нирки, серце, мозок,

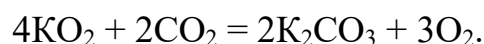
м'язи, кров і т. ін. Іони калію необхідні для підтримання нормального функціонування мембран клітин, які проникні для калію; впливають на синтез білків; беруть участь в регуляції скорочення серця; підтриманні осмотичного тиску всередині клітин організму; регулюють артеріальний тиск і знімають спазм судин. Підтримує концентрацію і фізіологічні функції магнію – одної з головних речовин для серця: іони калію підсилюють функцію парасимпатичної нервової системи і дію ацетилхоліну на нервові закінчення в м'язах. Сумісно з натрієм нормалізує водно-сольовий обмін; регулює кислотно-лужний стан в організмі. Солі калію необхідні для судин, капілярів, м'язів, клітин мозку, печінки, нирок, залоз внутрішньої секреції і т. д.

K^+ потрапляють в організм з їжею. При споживанні рослинної їжі іонів калію потрапляє в організм більше, ніж при споживанні м'ясної їжі. Добове надходження в організм в середньому близько 3 г.

Препарати калію: хлорид калію – застосовуються при м'язовій дистрофії, порушеннях серцевого ритму, при блювоті, інтоксикаціях, після хірургічних втручань; ацетат калію – для зняття набряків (осмотичний діуретик); оротат калію – протиаритмічний засіб і застосовується при дефіциті калію в організмі.

Хлорид калію KCl застосовують при гіпокаліємії (знижений вміст калію в організмі), яка виникає при блювоті, проносах, тривалому застосуванні сечогінних засобів і після операцій.

Надпероксид калію KO_2 застосовують в замкнених об'єктах (підводних човнах і космічних кораблях) для поглинання оксиду вуглецю (IV) і регенерації кисню:



Бромисті і йодисті солі натрію менш токсичні, чим солі калію, що повинно бути враховано лікарем при виписці рецепту.

Амоніак утворюється в м'язах в результаті розпаду пуринових похідних – аденіну та ін. У організмі амоніак грає роль основи, нейтралізуючої надмірні кислоти, які і виробляються організмом, і вводяться в організм ззовні. Якщо надлишку кислот в організмі немає, то амоніак переводиться печінкою в

сечовину. У добовій кількості сечі здорової людини амоніаку виділяється від 0,3-1,2 г. Амоніак дратівливо діє на слизові оболонки дихальних шляхів, очей, носа. Хронічні отруєння амоніаком не спостерігалися.

Знаходження солей амонію, а також вільного амоніаку у воді вказує на її забруднення органічними речовинами. У санітарній практиці для виявлення слідів амоніаку користуються реактивом Несслера. Амоніачні розчини аргентуму застосовували для лікування хірургічного сепсису.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА

«Якісний аналіз катіонів I аналітичної групи (K^+ , Na^+ , NH_4^+)»

До I аналітичної групи належать катіони лужних металів: калію K^+ , натрію Na^+ , а також комплексний іон амонію NH_4^+ . Солі і гідроксиди катіонів I групи добре розчинні у воді. Виявленню K^+ заважають іони амонію NH_4^+ , бо утворюють з кобальтатом натрію $Na_3[Co(NO_2)_6]$ жовтий осад. K^+ , Na^+ , 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 (рис. 1).

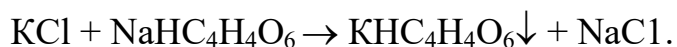
Відсутність групового реактиву відрізняє катіони I групи від інших груп.

У водних розчинах всі катіони I групи безбарвні.

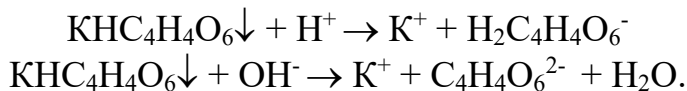
Сполуки K^+ , Na^+ легко утворюють пересичені розчини. Тому для прискорення кристалізації їх осадів необхідно потерти склянню паличкою внутрішню стінку пробірки, в якій протікає реакція.

Реакції катіона калію (K^+)

1. *Гідротартрат натрію, кисла натрієва сіль винної кислоти* $NaHC_4H_4O_6$ утворює з катіонами калію білий кристалічний осад гідротартрату калію $KHC_4H_4O_6$:



Осад $KHC_4H_4O_6$ – це біла кристалічна речовина, розчинна у гарячій воді, в сильних кислотах і лугах, так як утворюються середні розчинні солі, але не розчинна в слабкій кислоті – оцтовій:



Дослід. Візьміть 3-4 краплі розчину солі калію хлориду, додайте такий же об'єм розчину гідротартрату натрію $NaHC_4H_4O_6$ і потріть внутрішні стінки пробірки склянню паличкою. Випадає білий кристалічний осад гідротартрату калію.

Реакцію виконують в нейтральному середовищі.

Іони амонію заважають визначенню, так як вони утворюють з реактивом білий кристалічний осад.

Зробіть висновок про умови відкриття катіона калію цим реактивом.

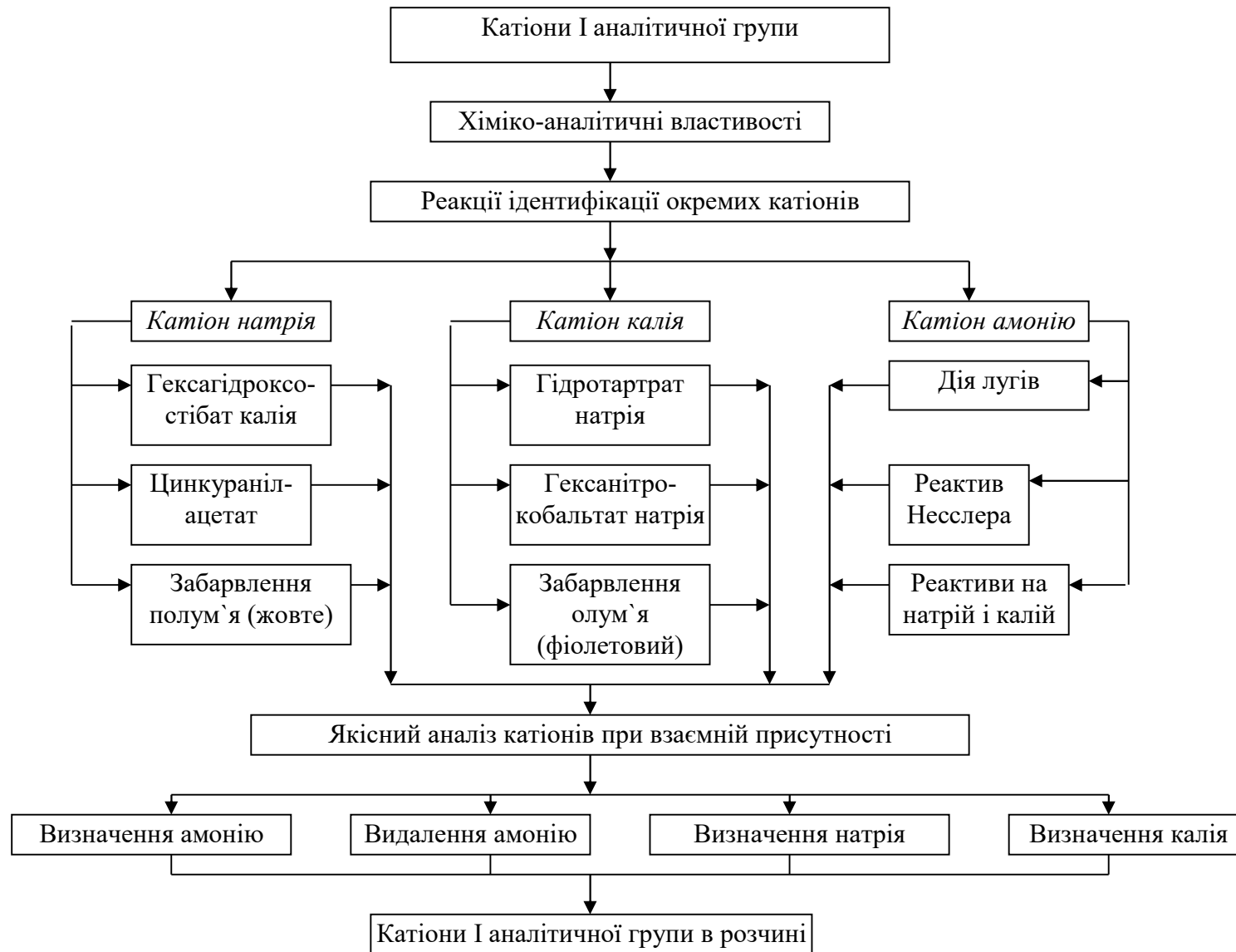
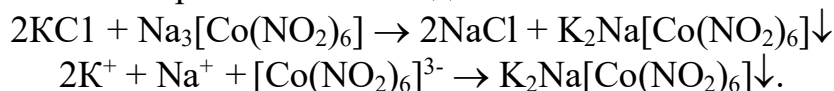


Рис. 1 Якісні реакції катіонів I аналітичної групи: K^+ , Na^+ , NH_4^+

1. *Гексанітрокобальтат (III) натрію* $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ – комплексна сіль кобальту (II), яка утворює при дисоціації іони $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, які і поєднуються з K^+ і Na^+ – дає з K^+ жовтий кристалічний осад комплексної солі кобальту:



Дослід. До краплі розчину солі калію додайте 1-2 краплі розчину кобальтонітриту натрію. Утвориться осад яскраво-жовтого кольору, розчинний у сильних кислотах, з утворенням нестійкої кислоти $\text{H}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Луги розкладають реактив, утворюючи темно-бурий осад $\text{Co}(\text{OH})_3$.

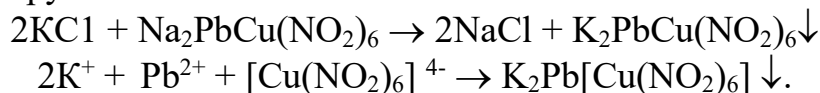
Катіон амонію утворює аналогічний осад, тому реакцію потрібно проводити у відсутності солей амонію.

Ця реакція більш чутлива, ніж реакція з гідротартратом натрію $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

Зробіть висновок про умови відкриття катіона калію цим реактивом.

3. *Мікрокристалоскопічна реакція.*

Гексанітрокупрат (II) натрію плюмбуму $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ із катіонами калію утворює характерні кубічні кристали трійного нітриту чорного або коричневого кольору:



Дослід. На предметне скло помістіть краплю розчину солі калію і випаруйте її насухо на вогні. Після охолодження обробіть її реактивом $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$. Утворюються кубічні кристали чорного або коричневого кольору, які роздивляються під мікроскопом.

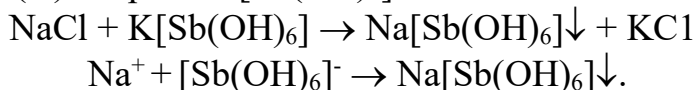
Реакцію проводять при $\text{pH} = 6-7$.

Катіони амонію утворюють з реактивом такі ж кристали (заважають реакції).

Зробіть висновок.

Реакції катіона натрію (Na^+)

1. *Гексагідроксостибат (V) калію, кисла калієва сіль ортосурм'яної кислоти* $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ утворює з катіонами натрію білий кристалічний осад гексагідроксостибату (V) натрію $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$:

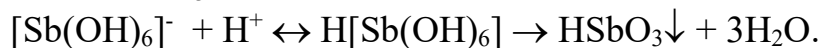


Дослід. Візьміть 3-4 краплі розчину солі натрію хлориду, додайте такий же об'єм розчину дигідроантимонату калію і потріть внутрішні стінки пробірки скляною паличкою. Випадає білий кристалічний осад дигідроантимонату натрію.

Умови проведення дослідів:

1) концентрація розчину солі натрію повинна бути достатньою, тому розбавлені розчини упарюють;

2) середовище розчину повинно бути нейтральним або слабколужним. Кислоти розкладають реагент з утворенням білого аморфного осаду метасурм'яної кислоти HSbO_3 :



Тому поява аморфного осаду ще не говорить про присутність Na^+ в розчині.

Утворенню іонів натрію у цій реакції мішають NH_4^+ , так як внаслідок гідролізу цих іонів середовище становиться кислим, тому реагент руйнується з утворенням HSbO_3 .

Зробіть висновок.

2. Мікрокристалоскопічна реакція.

Дослід. Помістіть на предметне скло краплю розчину солі натрію. Обережно випаруйте її насухо. Охолоджений осад обробіть краплиною цинкуранілацетату $\text{ZnUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_8$. Роздивіться під мікроскопом утворені правильної тетраедричної або октаедричної форми жовті кристали натрійцинкуранілацетату (рис. 2):

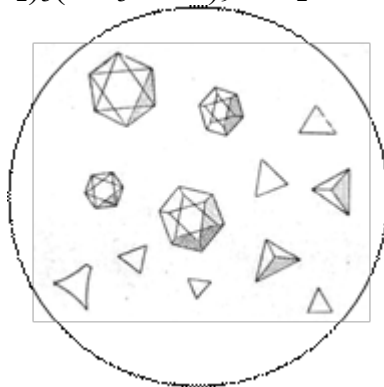
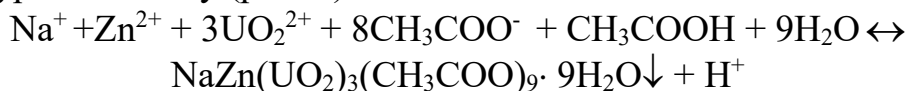


Рис 2. Кристали натрійцинкуранілацетату

Реакція досить чутлива, специфічна для іонів натрію (K^+ і NH_4^+ не заважають виявленню іонів натрію).

Зробіть висновок про умови відкриття катіона натрію цим реактивом.

3. Реакція забарвлення полум'я солями калію і натрію.

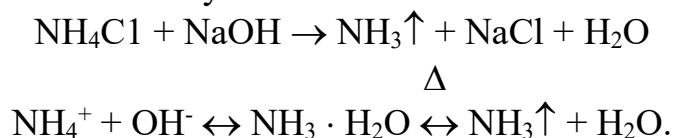
Дослід. Очищеною розжареною ніхромовою петлею захватіть летку сіль відповідного катіону і внесіть в частину полум'я, яка не світиться, газового пальника. Забарвлення солей калію в присутності солей натрію роздивляються через синє скло.

Леткі солі натрію забарвлюють полум'я в ярко-жовтий колір. Реакція досить характерна. Реакція дуже чутлива. Проте сполуки натрію є скрізь (вони присутні в пилу, витягуються водою зі скла посуду і т. д.), тому в присутності вимірних кількостей натрію в дослідній речовині можна зробити висновок лише за яскравим і незникаючим протягом декількох секунд жовтим полум'я.

Зробіть висновок.

Реакції катіона амонію (NH₄⁺)

1. *Ідкі луги* (NaOH, KOH) розкладають солі амонію при нагріванні з виділенням газоподібного амоніаку:



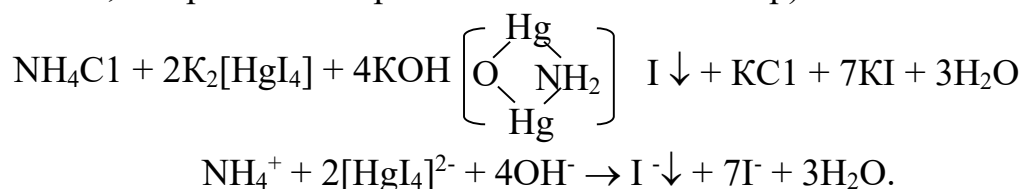
Дослід. На годинникове скло помістіть 2-3 краплі розчину солі амонію, 3-4 краплі розчину лугу і трохи нагрійте. Зверніть увагу на запах газу, що виділяється. Виявити амоніак можна також забарвленням вологого червоного лакмусового папірцю в синій колір (в газовій камері). При відсутності газової камери цю реакцію можна проводити в звичайній пробірці.

Умови проведення реакції:

- 1) реакцію треба проводити при pH > 9;
- 2) розчин необхідно нагріти;
- 3) вологий індикаторний папірець потрібно держати так, щоб він не торкався стінок пробірки і рідини, щоб запобігти потраплянню лугу на папірець. Інакше зміна кольору індикаторного папірця відбудеться під впливом розчину лугу при відсутності іонів амонію.

Реакція чутлива і специфічна, так як визначенню іонів амонію не заважають інші катіони.

2. *Реактив Несслера* – суміш комплексної солі K₂[HgI₄] і KOH утворює з катіоном амонію червоно-бурий або жовто-бурий аморфний осад амідного комплексу меркурію (II) (при малих концентраціях іонів NH₄⁺ осад не утворюється, але розчин забарвлюється в жовтий колір):



Дослід. До краплі розбавленого розчину солі амоніаку на предметному склі додайте 1-2 краплі реактиву Несслера, при цьому випадає осад.

Умови проведення реакції:

- 1) при виконанні досліду необхідно брати надлишок реактиву Несслера, так як осад розчинний в солях амоніаку;
- 2) відкриттю NH₄⁺ заважають катіони важких металів (Fe³⁺, Cr³⁺, Co²⁺, Ni²⁺ та ін.), які з лугами утворюють забарвлені осадки відповідних гідроксидів, наприклад, Fe(OH)₃, Cr(OH)₃ та ін.;
- 3) у присутності цих катіонів реакцію ведуть додаючи 50 %-ий розчин тартрату калію KNaC₄H₄O₆, який з більшістю вказаних катіонів дає комплексні солі;
- 4) реакцію необхідно проводити в нейтральному або лужному середовищі, тому що в кислому середовищі реагент руйнується з утворенням червоного осаду HgI₂↓.

Реакція надзвичайно чутлива і тому її використовують при визначенні іонів амонію та амоніаку як домішок.

Систематичний хід аналізу суміші катіонів I групи (рис. 3)

NH_4^+ можна відкрити в присутності K^+ і Na^+ реактивом Несслера або реакцією з натрію гідроксидом.

Na^+ виявляється гексагідроксостибатом (V) калію $K[Sb(OH)_6]$ в присутності K^+ , NH_4^+ і мікрокристалоскопічною реакцією (див. метод вище). Відкриттю K^+ заважає NH_4^+ .

Тому, якщо в досліджуваному розчині виявлено NH_4^+ , то перед відкриттям K^+ його треба виділити з розчину. Для цього візьміть 15-20 крапель досліджуваного розчину, помістіть в тигель або фарфорову чашку і випаруйте насухо. Залишок в тиглі нагрійте до повного припинення виділення білого «димув». Охолодіть вміст тигля і обробіть 8-10 краплями дистильованої води, ретельно перемішайте, після цього перевірте на повноту видалення солей амонію. Тільки після негативної реакції на реактив Несслера можна приступати до відкриття K^+ (див. метод вище).

Самостійна робота студентів

1. Вказати, що лежить в основі поділу катіонів на групи?
2. Назвати катіони та групові реактиви кожної аналітичної групи катіонів за кислотно-лужною класифікацією катіонів.
3. Назвати умови проходження аналітичних реакцій.
4. Охарактеризувати катіони кожної аналітичної групи.
5. Записати рівняння аналітичних реакцій виявлення катіонів I групи.
6. У чому сутність роздрібного і систематичного аналізу катіонів?
7. Написати формули і назвати солі, у складі яких є катіони I аналітичної групи.
8. Як провести систематичний хід аналізу суміші катіонів I аналітичної групи?
9. Які умови мають бути дотримані при виявленні Na^+ ?
10. Якщо при дії KH_2SbO_4 на випробовуваний розчин утворюється пластинчастий осад, що легко відстає від дна і стінок пробірки, чи можна зробити висновок, що в розчині є присутніми Na^+ ?
11. Які умови мають бути дотримані при відкритті K^+ реактивами $NaHC_4H_4O_6$ і $Na_3[Co(NO_2)_6]$?
12. Чи можуть заважати відкриттю NH_4^+ та інші катіони I групи?
13. На якій властивості солей амонію засновано відділення NH_4^+ від іонів K^+ і Na^+ ?
14. Якщо в ході аналізу катіонів I аналітичної групи NH_4^+ попередньою реакцією помилково не були виявлені, то до яких помилок в подальшому ході аналізу це може призвести?
15. Чому звільнений прожарюванням від амонійних солей сухий залишок для відкриття в ньому K^+ і Na^+ потрібно розчинити в можливо малій кількості води?

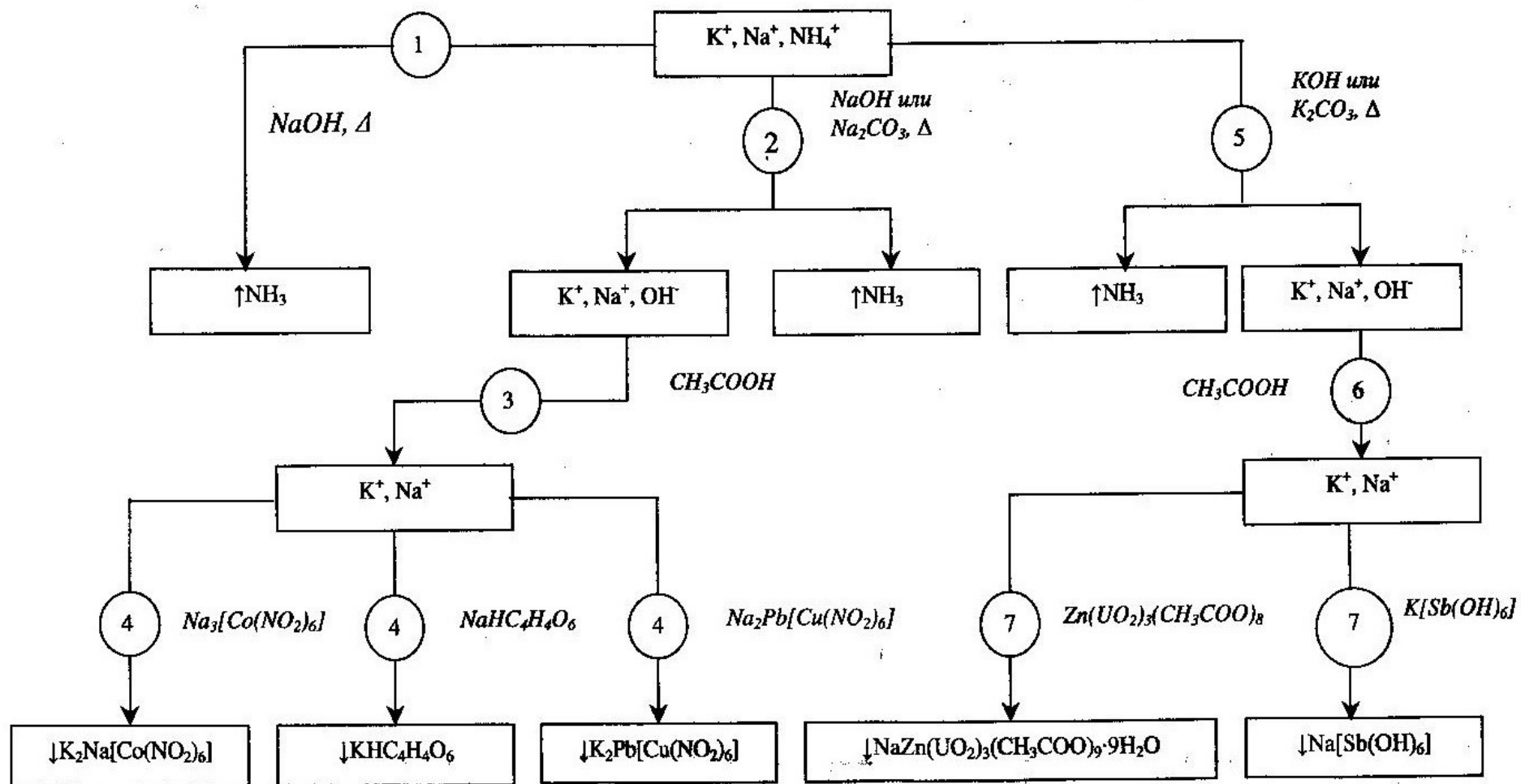


Рис. 3 Схема систематичного ходу аналізу катіонів I аналітичної групи

Ситуаційні задачі для визначення вихідного рівня знань

1) В хіміко-аналітичній лабораторії хіміку на шкіру потрапив концентрований розчин кислоти. Уражене місце промили водою та розчином натрію гідрокарбонату. Якої концентрації розчин натрію гідрокарбонату використовували?

- А. 3 %. Б. 33 %. В. 30 %. Г. 13 %. Д. 0,03 %.

2) В хіміко-аналітичній лабораторії хімік отримав сильний термічний опік на руці. Як необхідно діяти в даній ситуації?

- А. Уражене місце змазати гліцерином або прикласти вату, яка змочена спиртом;
Б. Опустити руку в ємність з холодною водою;
В. Піднести руку під проточну холодну воду;
Г. Накласти вату або марлю, яка змочена 3 % р-ном кислоти;
Д. Накласти вату або марлю, яка змочена 3 % р-ном таніну.

3) До катіонів I аналітичної групи належать K^+ , Na^+ , NH_4^+ , які утворюють добре розчинні у воді сполуки. Який груповий реагент можна використовувати для відділення катіонів I аналітичної групи?

- А. Хлористоводневу кислоту. Г. Гідроксид натрію.
Б. Сірчану кислоту. Д. Амоніак.
В. Груповий реагент відсутній.

Перевірй себе!

Еталони відповідей: 1 – А; 2 – Д; 3 – В.

Ситуаційні задачі для визначення кінцевого рівня знань

1) В аналітичній хімії для відкриття катіонів та аніонів використовують характерні якісні реакції, для яких притаманні зовнішні прояви: утворення осадів, зміна кольору розчину, виділення газоподібних продуктів і т. д. Речовину, яку застосовують для проведення аналітичної реакції, називають:

- А. Каталізатором. В. Інгібітором. Д. Екстрагентом.
Б. Реагентом. Г. Розчинником.

2) Фармакопея України рекомендує визначати катіон калію в ліках дією винної кислоти. Який аналітичний ефект спостерігається у випадку відкриття катіона калію за допомогою цього реактиву?

- А. Жовтий кристалічний осад; Г. Жовтий сирнистий осад;
Б. Білий сирнистий осад; Д. Чорний сирнистий осад.
В. Білий кристалічний осад;

3) В лабораторії необхідно ідентифікувати катіон амонію. Який розчин можна для цього використовувати?

- А. Калію хромата; Г. Натрію сульфата;
Б. Цинка уранілацетата; Д. Реактива Несслера.
В. Реактива Чугаєва;

Перевірй себе!

Еталони відповідей: 1 – Б; 2 – В, 3 – Д.

Ситуаційні задачі підвищеної складності

1. Чому при гіперацидних гастритах з підвищеною кислотністю не застосовують NaHCO_3 в якості нейтралізуючого засобу, а застосовують оксид магнію і призначають білкові речовини (молоко, яєчний жовток)?

Відповідь обґрунтуйте.

2. Na^+ , K^+ нерівномірно розподілені по обидві сторони клітинної мембрани. Нерівномірний розподіл іонів потрібний для протікання біохімічних реакцій усередині і поза клітиною, а також впливає на величину мембранного потенціалу. Який механізм підтримує нерівномірний розподіл Na^+ , K^+ по обидві сторони мембрани?

3. Розчин сечі, узятий у хворого з харчовим отруєнням, має зеленувате забарвлення. Аналіз проб сечі, проведений на присутність іонів d-елементів, показав наступні результати: HCl – осаду немає; NaOH – брудно-зелений осад; осад розчинимо в надлишку лугу з утворенням розчину смарагдово-зеленого кольору; при дії надлишку розчинів NaOH і H_2O_2 і нагріванні утворюється розчин жовтого кольору. Визначте, сполука якого катіона викликала отруєння хворого?

Тема 2. ЗАКОН ДІЮЧИХ МАС. РІВНОВАГА В РОЗЧИНАХ СОЛЕЙ, ЩО ГІДРОЛІЗУЮТЬСЯ. ДРУГА АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ

Актуальність теми. 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: Ag^+ , Hg_2^{2+} і p-елемент Pb^{2+} . Сполуки даних елементів застосовуються в медицині тому що входять до складу багатьох лікарських засобів, наприклад, меркурій дихлорид (сулема), меркурій оксид жовтий, меркурій оксицианід, коларгол, протаргол, які використовують як антисептичні засоби. 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.

Конкретні цілі:

- засвоїти теоретичний матеріал з питань, що стосуються закону діючих мас, основ хімічної рівноваги та рівноваги в розчинах солей, що гідролізуються, вирішувати завдання на рівноваги в розчинах сильних і слабких кислот; трактувати хімічні властивості та хід якісного аналізу катіонів II аналітичної групи та дію групового реагенту; інтерпретувати властивості катіонів II аналітичної групи в медичній практиці;

- на основі цих знань набути вміння виконувати експеримент по виявленню у розчині катіонів II аналітичної групи, робити спостереження і відповідні висновки з них.

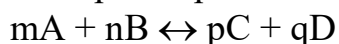
Теоретичні питання

1. Закон діючих мас (ЗДМ). Хімічна рівновага і поняття рівноваги. Рівновага в розчинах солей, що гідролізуються.

2. Характеристика катіонів II аналітичної групи та їх сполук (розповсюдження, застосування).

1. 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.

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.

Константа хімічної рівноваги k не залежить від концентрацій реагуючих речовин і відношення буде мати при рівновазі одне і теж значення за даної температури. За величиною k можна судити про те, яка реакція переважає в системі: пряма чи оборотна. 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.

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.

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:

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

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).

Формула у такому вигляді справедлива тільки для слабких електролітів і дуже розведених розчинів сильних електролітів. 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): $a = \gamma \cdot c$, де γ – коефіцієнт активності. У розчинах сильних електролітів $\gamma < 1$.

Для слабких електролітів $\gamma = 1$, $a = c$. Коефіцієнт активності можна знайти в довідковій літературі або обчислити, знаючи іонну силу розчину I :

$$I = \frac{1}{2} (c_1 \cdot z_1^2 + c_2 \cdot z_2^2 + \dots + c_n \cdot z_n^2) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i \cdot z_i^2,$$

де C_i – концентрація i -го іона, моль/л;

Z_i – заряд іона.

Зв'язок коефіцієнта активності з іонною силою розчину виражається формулами:

$$\lg \gamma = -0,5 z^2 \sqrt{I}, \text{ якщо } I < 10^{-2};$$

$$\lg \gamma = \frac{-0,5 z^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}, \text{ якщо } 10^{-2} < I << 10^{-1};$$

$$\lg \gamma = \frac{-0,5 z^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0,1 \cdot z^2 I, \text{ якщо } 10^{-1} < I < 1.$$

Якщо коефіцієнти активності учасників реакції не дорівнюють одиниці, то константа рівноваги виражається через активності:

$$\frac{a_C^p \cdot a_D^q}{a_A^m \cdot a_B^n} = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n} \cdot \frac{\gamma_C^p \cdot \gamma_D^q}{\gamma_A^m \cdot \gamma_B^n} = K \left(\frac{\gamma_C^p \cdot \gamma_D^q}{\gamma_A^m \cdot \gamma_B^n} \right) = K_a,$$

де K_a – термодинамічна константа рівноваги.

Якщо відома константа рівноваги хімічної реакції і вихідні концентрації речовин, то можна обчислити рівноважні концентрації речовин. Такі розрахунки дозволяють теоретично передбачити умови найбільш повного протікання аналітичних реакцій, тобто передбачити умови проведення аналітичних дослідів.

Гідролізом називається взаємодія іонів розчиненої солі з водою, що призводить до порушення рівноваги води і, як результат, до виникнення кислотної чи лужної реакції розчину (зміни рН і утворенням малодисоціюємих сполук).

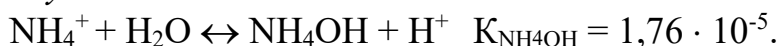
Гідролізу підлягають три типи солей:

- 1) солі, утворені слабою кислотою і сильною основою;
- 2) солі, утворені слабою основою і сильною кислотою;
- 3) солі, утворені слабою кислотою і слабою основою.

Гідроліз солей, утворених сильною кислотою і слабою основою.
Наприклад, амонію хлорид іонізує за рівнянням:



Так як дана сіль утворена слабою основою і сильною кислотою, то гідроліз іде по катіону:



Отже, в розчині цієї солі середовище кисле.

$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5} \quad \text{p}K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 4,76.$$

Розрахункові формули:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн}}}$$

$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн}} \cdot c_{\text{солі}}}}$$

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

Підставивши числові значення величин, розраховуємо pH при $c_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,1$ моль/дм³:

$$\text{pH} = 7,00 - 2,38 + 0,50 = 5,12$$

Кількісною характеристикою гідролізу служать константа гідролізу $K_{\text{гидр}}$ і ступінь гідролізу h .

Під ступенем гідролізу h розуміють відношення концентрації гідролізованою частини солі до її загальної концентрації в розчині:

$$h_{\text{гидр}} = \frac{c_{\text{гидр}}}{c_{\text{общ}}} \cdot 100 \%,$$

де $c_{\text{гидр}}$ – загальне число молів гідролізованої солі;

$c_{\text{зак}}$ – загальне число молів розчиненої солі.

Здатність солей вступати до реакцій гідролізу описується ступенем.

Константа гідроліза і ступені гідролізу зв'язані між собою: при $h = 10 \%$:

Із рівняння видно, що ступінь гідролізу тим більший:

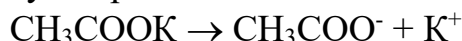
- чим більша константа гідролізу і відповідно менше K_i слабкої кислоти або слабкої основи, тобто чим слабша кислота або основа, сіль якої підвергається гідролізу;

- чим більше $K_{\text{H}_2\text{O}}$, тобто чим вища температура, тим гідроліз протікає краще;

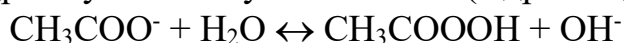
- чим менша концентрація солі, тобто з розведенням розчину ступені гідролізу зростає.

На рівновагу гідролізу суттєво впливає pH розчину. Таким чином, пригнічення або підсилення гідролізу може бути досягнуто регуляцією pH розчину. Наприклад, гідроліз солей слабих кислот, продуктом якого є OH^- , подавляють введенням в розчин OH^- -іонів. При цьому концентрація аніонів солі в розчині підвищується. Аналогічно, гідроліз солей слабих лугів піддається введенням H^+ .

Гідроліз солей, утворених слабою кислотою і сильною основою. Наприклад, калію ацетат іонізує за рівнянням:

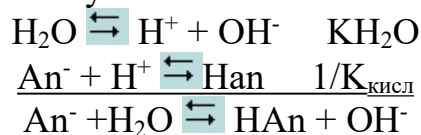


Так як дана сіль утворена слабою кислотою і сильною основою, то в розчині в результаті гідролізу накопичуються OH^- (гідроліз іде по аніону):



і середовище в розчині цієї солі лужне ($\text{pH} > 7$).

Розглянемо процес гідролізу солі з обліком протолітичних рівноваг на прикладі гідролізу солі по аніону:



$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл}}}$$

На підставі ЗДМ запишемо:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл}}} = \frac{x^2}{c_{\text{солі}} - x}$$

Тому що $x \ll c_{\text{солі}}$, одержимо

$$[\text{OH}^-] = x = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{солі}}}{K_{\text{кисл}}}}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{OH}^-]}$$

Знаючи, що концентрація $[\text{H}^+]$ і підставляючи в це вираження значення $[\text{OH}^-]$, одержимо наступне рівняння:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_{\text{кисл}}}{c_{\text{солі}}}}$$

Після математичних перетворень вираз для розрахунків рН розчину солі, утвореною слабкою кислотою і сильною основою, набуде вигляду:

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

Ступінь гідролізу буде рівний

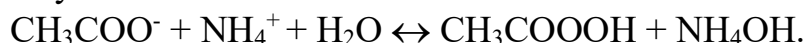
$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл}} \cdot c_{\text{солі}}}}$$

Використовуючи зазначений у даному прикладі підхід, можна вивести формули для розрахунків $K_{\text{гидр}}$, h , рН для випадку гідролізу солі по катіону, а також по катіону і аніону одночасно.

Гідроліз солей, утворених слабкою кислотою і слабкою основою.
Наприклад, ацетат амонію іонізує за рівнянням:



Так як дана сіль утворена слабкою основою і слабкою кислотою, то гідроліз іде по катіону і аніону:



Так як $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$ ($K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$ $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$), то з рівняння видно, що середовище в розчині цієї солі практично нейтральне.

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл}} \cdot K_{\text{осн}}};$$

$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн}} \cdot K_{\text{кисл}}}};$$

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

З формул видно, що ступінь гідролізу залежить від наступних факторів:

1) від $K_{\text{кисл}}$ і $K_{\text{осн}}$, що утворюються в результаті гідролізу (чим слабкіша кислота і основа, тим більша h);

2) температури (нагрівання підсилює гідроліз, тому що збільшується ступінь дисоціації води);

3) від концентрації солі (розведення призводить до збільшення гідролізу).

Змінюючи зазначені фактори, можна змістити рівновагу реакції гідролізу в будь-якому напрямку, що і використовують у практиці хімічного аналізу.

У випадку солей двох- і багатоосновних кислот або двох- і багатокислотних основ гідроліз проходить ступінчасто. Наприклад, Na_2CO_3 іонізує по рівнянню:



Так як дана сіль утворена сильною основою і слабкою кислотою, то гідроліз іде по аніону:

I ступінь:



II ступінь:



З приведених даних $K_{i(1)}$ і $K_{i(2)}$ видно, що аніони HCO_3^- іонізовані значно менше, ніж молекули H_2CO_3 , тому гідроліз іде переважно за першим ступенем.

Гідроліз солі, утвореної слабкою багатоосновною кислотою або слабкою багатоосновною основою

У цьому випадку гідроліз буде проходити ступінчата. Розглянемо гідроліз солі, утвореної сильною основою і слабкою багатоосновною кислотою, на прикладі гідролізу карбонату натрію.

Приклад 1. Обчислити рН розчину 0,1 М розчину Na_2CO_3 .

Розв'язання: 1 ступінь гідролізу:

$$\begin{array}{l} \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^- \quad K_{\text{H}_2\text{O}} \\ \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- \quad 1/K_2 \\ \hline \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \\ K'_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_2} = \frac{10^{-14}}{4,8 \cdot 10^{-11}} = 2,1 \cdot 10^{-4}. \end{array}$$

2 ступінь гідролізу:

$$\begin{array}{l} \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^- \quad K_{\text{H}_2\text{O}} \\ \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \quad 1/K_1 \\ \hline \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^- \\ K'_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_1} = \frac{10^{-14}}{4,5 \cdot 10^{-7}} = 2,2 \cdot 10^{-8}. \end{array}$$

З наведених рівнянь видно, що тому що $K_2 \ll K_1$, то $K'_{\text{гидр}} \gg K''_{\text{гидр}}$, тобто гідроліз сильніше відбувається по першому ступеню. Тому при розрахунках рН розчину таких солей зневажають кількістю іонів OH^- , що утворювалися по другому ступеню, у порівнянні з їхньою кількістю, утвореною по першому ступеню гідролізу. Розрахунки ведуть за формулою:

$$pH = 7 + \frac{1}{2}pK_2 + \frac{1}{2}\lg c_{\text{соли}}$$

де K_2 – константа дисоціації H_2CO_3 за останнім ступенем.
У цьому випадку $K_2 = 10,32$ і

$$pH = 7 + \frac{1}{2} \cdot 10,32 + \frac{1}{2} \lg 0,1 = 11,66.$$

Розрахунки рН у розчині кислих солей

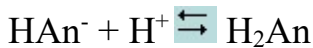
У водному розчині кислої солі одночасно будуть протікати наступні процеси:



$$K_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-]$$



$$K_2 = K_{HA^-} = \frac{[H^+] \cdot [An^{2-}]}{[HAn^-]}$$



$$\frac{1}{K_1} = \frac{[H_2An]}{[H^+] \cdot [HAn^-]}$$

де K_1, K_2 – константи дисоціації H_2An по 1-й і 2-й ступеням.

Концентрація H^+ складається з концентрації $[H^+]$, що утворюються при дисоціації HAn^- і H_2O , за винятком $[H^+]$, що зв'язуються в H_2An .

Після математичних перетворень одержують наступні вираження для $[H^+]$ і рН:

$$[H^+] = \sqrt{K_1 \cdot K_2}; \quad pH = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2).$$

Приклад 2. Обчислити рН в 0,01 М розчині $NaHCO_3$.

Розв'язання:

$$pK_1 = 6,35; \quad pK_2 = 10,32;$$

$$pH = \frac{1}{2}(6,35 + 10,32) = 8,33.$$

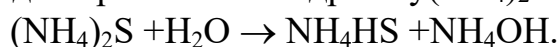
В аналітичній практиці, при використанні різних солей, необхідно враховувати можливість протікання гідролізу.

Необхідно враховувати, що зв'язування одного із продуктів гідролізу підсилює гідроліз, а введення в розчин продуктів, що виходять при гідролізі, його пригнічує.

Наприклад, у ході аналізу суміші $Na^+, K^+, NH_4^+, Mg^{2+}$ після випарювання розчину видаляють осад основного хлориду $MgOHCl$, що утворюється в результаті гідролізу солі магнію:



При осадженні $Fe^{2+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}$ дією сульфиду амонію $(NH_4)_2S$ необхідно додати NH_4OH для пригнічення гідролізу $(NH_4)_2S$:



Крім того, необхідно враховувати, що введення солей, що гідролізуються, може призвести до істотної зміни рН розчину, що, у свою чергу, вплине на повноту протікання реакції.

Усе це показує, що при проведенні аналізу процесу гідролізу необхідно приділяти серйозної увагу.

Реакції гідролізу широко застосовуються в аналітичній хімії при аналізі окремих іонів. Наприклад, при виконанні попередніх досліджень використовують реакції гідролізу іонів Bi^{3+} , Sb (III) , Sb (V) , в результаті яких утворюються білі осади основних солей.

Рівноваги в розчинах слабких кислот і основ

Одноосновні кислоти і основи. Для проведення розрахунків кислотно-основної рівноваги (визначення рівноважних концентрацій, K , pH і т.д.) прийемо наступний порядок запису. У першому рядку під рівнянням реакції дисоціації пишемо вихідні концентрації (C), у другому рядку – рівноважні концентрації. Так як кислота одноосновна, то при її дисоціації виходять рівні кількості і H^+ , An^- тому, позначивши за x рівноважну концентрацію H^+ , маємо x – рівноважну концентрацію аніона. Залишкова, рівноважна концентрація недисоційованої кислоти буде $(C_{\text{кисл}} - x)$. Запишемо константу рівноваги, яка в цьому випадку характеризує константу дисоціації кислоти $K_{\text{кисл}}$:

$$K_{\text{кисл}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{An}^-]}{[\text{HAn}]} = \frac{x^2}{C - x}$$

Оскільки концентрація дисоційованих молекул x у розчині слабкої кислоти досить незначна в порівнянні з її загальною концентрацією, приймаємо $C_{\text{кисл}} - x = C_{\text{кисл}}$ (припущення $x \ll C_{\text{кисл}}$ правомірно, якщо $C/K_{\text{кисл}} \gg 400$). З рівняння випливає

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

Після логарифмування і уведення водневого показника одержимо наступний вираз для розрахунків pH слабкої одноосновної кислоти:

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

де $\text{p}K_{\text{кисл}} = -\lg K_{\text{кисл}}$.

Аналогічно, розглядаючи дисоціацію слабкої одноосновної основи, можна одержати наступну формулу для розрахунків pH :

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{осн}} - \lg C_{\text{осн}})$$

де $\text{p}K_{\text{осн}} = -\lg K_{\text{осн}}$; $K_{\text{осн}}$ – константа дисоціації слабкої одноосновної основи.

Приклад 1. Обчислити pH в 0,01 М розчині гідроксида амонію NH_4OH .

Розв'язання:

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (4,76 - \lg 10^{-2}) = 10,62$$

Приклад 2. Обчислити pH при зливанні 100 мл соляної кислоти з $T = 0,07300$ г/мл із 100 мл розчину соляної кислоти з $T_{(\text{HCl}/\text{NaOH})} = 0,004000$ г/мл.

Розв'язання:

Значення рН після зливання двох розчинів буде визначатися сумарною концентрацією іонів гідрогену, яка знаходиться за формулою:

$$(c_m \cdot V)_1 + (c_m \cdot V)_2 = (c_m \cdot V)_3, \text{ где } V_3 = V_1 + V_2.$$

Молярна концентрація іонів гідрогену в першому розчині знаходиться за формулою:

$$c_m(\text{HCl}) = T(\text{HCl}) \cdot 1000 / M(\text{HCl}) = 0,07300 \cdot 1000 / 36,5 = 2,0 \text{ моль/л,}$$

у другому розчині – за формулою:

$$c_n(\text{HCl}) = T(\text{HCl}/\text{NaOH}) / M_s(\text{NaOH}) = 0,004000 \cdot 1000 / 40 = 0,01 \text{ моль/л,}$$

$$c_m(\text{HCl}) = f c_n(\text{HCl}); f = 1.$$

Молярна концентрація іонів гідрогену в розчині, отриманому після зливання, рівна $C_m = 0,105$ моль/л; $\text{pH} = -\lg 0,105 = 0,98$.

Багатоосновні кислоти й основи

Багатоосновні слабкі кислоти і основи дисоціюють ступінчасто, і кожний ступінь дисоціації характеризується ступінчастою константою дисоціації.

Різниця в ступінчатих константах дисоціації звичайно становить кілька порядків. Якщо K_1 перевищує K_2 більш, ніж в 1000 раз, то в розрахунках обмежуються обліком дисоціації лише по першому ступню. Тоді у формули для розрахунків $[\text{H}^+]$, рН підставляються значення констант дисоціації слабких багатоосновних кислот і основ по першому ступеню.

Приклад 1. Обчислити $[\text{H}^+]$, рН 0,1 М розчину сірководневої кислоти.

Розв'язання:

Для сірководневої кислоти $K_1 = 10^{-7}$ і $K_2 = 2,5 \cdot 10^{-13}$.

Отже, майже всі іони гідрогену отримуються у результаті дисоціації H_2S по першому ступеню:



За формулою

$$[\text{H}^+] = \sqrt{c_{\text{кисл}} \cdot K_1} = \sqrt{1 \cdot 10^{-1} \cdot 1 \cdot 10^{-7}} = 10^{-4};$$
$$\text{pH} = -\lg 10^{-4} = 4.$$

2. Характеристика катіонів II аналітичної групи і їх сполук (розповсюдження, застосування).

Аргентум – мікроелемент. Топографія в організмі: печінка, нирки, кістки, залози внутрішньої секреції. Біогенна роль не встановлена. Сильна ферментна отрута. Іони аргентуму мають антисептичну, протизапальну і бактерицидну дію. Препарати: нітрат аргентуму (ляпіс), колоїдні препарати – протаргол, коларгол.

Плюмбум – мікроелемент. Біологічна роль не з'ясована. Широко використовується в техніці, кабельній і акумуляторній промисловості. Нагромадження свинцю в організмі людини може викликати як свинцеві енцефалопатії, виродження периферичних нервів, венозний стаз, псевдомосклероз, серцева гіпертонія, цироз печінки та ін. Пари і багато сполук плюмбуму отруйні. Сполуки плюмбуму дуже токсичні!

Меркурій – мікроелемент. Концентрується в нирках і печінці. Біогенна роль до кінця не встановлена. Впливає на фагоцитоз, кровотворення. Сполуки меркурію – інгібітори ферментів, токсичні. У медицині препарати меркурію застосовуються в якості антисептичних, протипаразитарних і проносних засобів. Препарати: хлорид меркурію (II) (сулема), монохлорид меркурію (каломель), амінохлорид меркурію (II), оксид меркурію (II).

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА

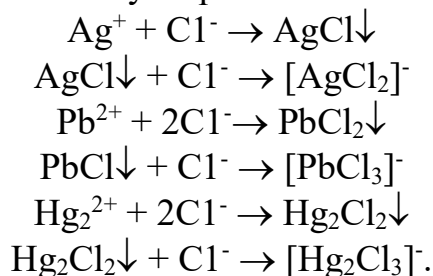
«Якісний аналіз катіонів II аналітичної групи» (рис. 4)

До II аналітичної групи катіонів належать катіони р-елемента Pb^{2+} і d-елементів Ag^+ , Hg_2^{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 хлоридної кислоти HCl. При дії групового реактиву утворюються білі осад.

При розв'язуванні задачі на суміш катіонів II і III груп враховують, що катіони II групи осаджують із розчину задачі груповим реактивом хлоридною кислотою, що хлорид плюмбуму розчиняється в гарячій воді, а хлорид аргентуму у розчині амоніаку.

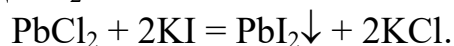
Взаємодія катіонів II групи з груповим реактивом 2М розчином HCl

Утворюються білі осад, які частково розчиняються при збільшенні концентрації хлоридної кислоти з утворенням комплексних іонів:

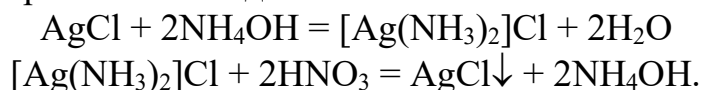


Дослід. Беруть у пробірку 2-3 краплі досліджуваного розчину і додають 2–3 краплі хлоридної кислоти. Досліджують відношення осадів до розчину амоніаку і надлишку HCl.

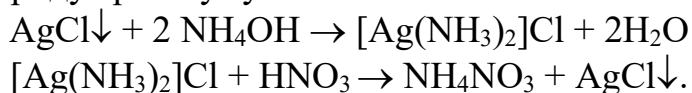
Білий осад, якщо утвориться, відфільтрувати і промити гарячою водою. При цьому плюмбум хлорид переходить у фільтрат, який із розчином калію йодиду утворює жовтий осад PbI_2 .



Осад аргентум хлориду під дією розчину амоніаку розчиняється і переходить у фільтрат у вигляді комплексної солі, яка руйнується нітратною кислотою HNO_3 і утворює білий осад.



Хлорид аргентуму розчиняється під дією розчину амоніаку з утворенням комплексної солі, яка руйнується під дією розчину нітратної кислоти з утворенням осаду хлориду аргентуму:



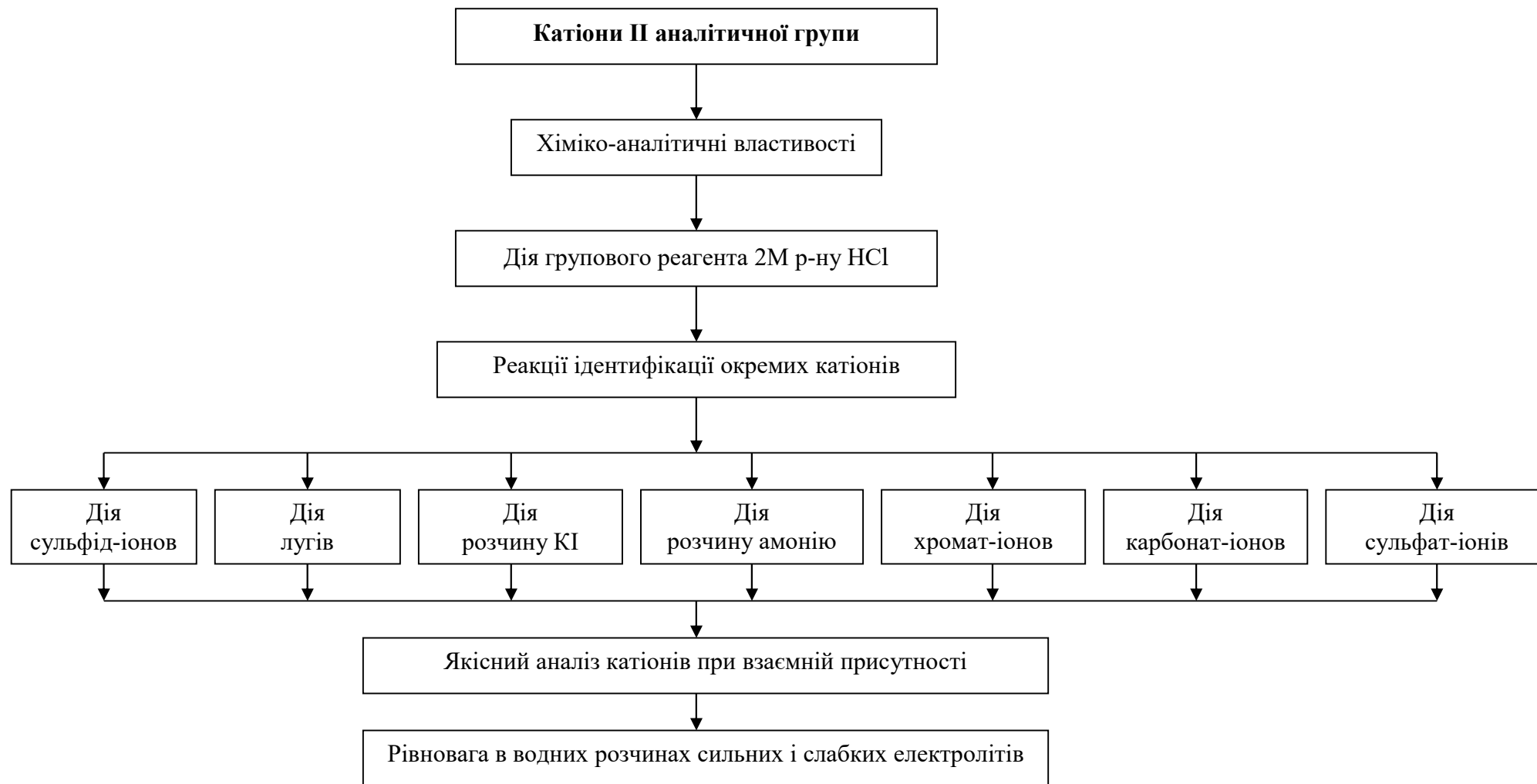


Рис. 4 Схеми систематичного ходу аналізу суміші катіонів II аналітичної групи

Хлорид ртуті при взаємодії з розчином амоніаку утворює нестійку сполуку хлорид димеркурамонію. При його розкладі утворюється меркурамоній і металева ртуть, яка надає осаду чорний колір:

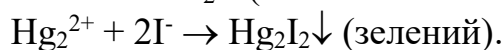
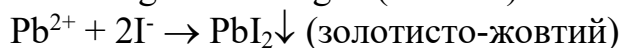


$[\text{Hg}_2\text{NH}_2]\text{Cl} \rightarrow [\text{NH}_2\text{Hg}]\text{Cl} + \text{Hg}\downarrow$. При температурі води 100°C розчинність хлориду свинцю збільшується в 3 рази, а розчинність хлоридів аргентуму і ртуті практично залишається такою ж. На цьому основанні відділення катіонів свинцю від катіонів ртуті і аргентуму.

Зробіть висновок.

Дія калію йодиду на катіони II групи

Калію йодид утворює з катіонами II групи забарвлені малорозчинні сполуки:



Особливістю осаду PbI_2 є те, що при додаванні декількох крапель води, 2Н розчину оцтової кислоти і при нагріванні він розчиняється, а при охолодженні знову утворюється у вигляді блискучих золотистих кристалів. Ця реакція дозволяє відкрити катіони свинцю в присутності катіонів усіх аналітичних груп (характерна реакція на Pb^{2+}).

Умови проведення реакції:

1) реакцію проводять при $\text{pH} = 3-5$;

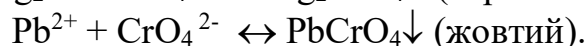
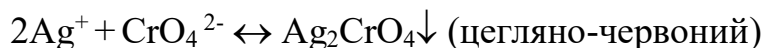
2) у надлишку йодиду калію осад йодиду свинцю розчиняється.

Осади йодиду аргентуму і йодиду ртуті, нерозчинні у розчині амоніаку.

Зробіть висновок.

Дія хроматів на катіони II групи

Хромат калію утворює з катіонами II аналітичної групи забарвлені осад, розчинні у нітратній кислоті і у розчині амоніаку, але досить важко розчинний в оцтовій кислоті:



Умови проведення реакції:

1) реакцію проводять при $\text{pH} = 6,5-7,5$;

2) у амоніачному і сильнокислому середовищі осад не утворюється;

3) іони свинцю, барію та ін., які утворюють з хромат-іонами осад, заважають проведенню реакції.

Осад Ag_2CrO_4 розчинний у нітратній кислоті і у розчині амоніаку, але досить важко розчинний в оцтовій кислоті.

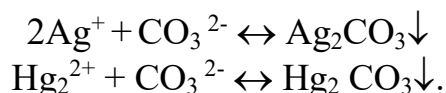
Осад $PbCrO_4$ частково розчиняється в лугах, мало розчинний в розбавленій нітратній кислоті і практично не розчиняється в оцтовій кислоті, розчині амоніаку, ацетаті і тартраті.

Осад меркурію хромату, нерозчинний в лугах і в розбавленій нітратній кислоті.

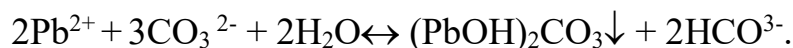
Проробіть досліди. Перевірте розчинність осадів. Зробіть висновок.

Дія карбонатів на катіони II групи

В якості реакції виявлення катіонів аргентуму і меркурію (I) може бути використана дія карбонат-іонів, з якими вони утворюють осаді жовтого кольору:



Катіони плюмбуму утворюють з карбонат-іонами білий осад основної солі:



Карбонат аргентуму розчиняється у розчинах амоніаку і нітратної кислоти.

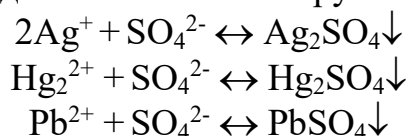
Карбонат ртуті (I) нестійкий і швидко розкладається з утворенням ртуті (II) і металевої ртуті.

Осад основної солі плюмбуму розчиняється у кислотах і лугах.

Проробіть досліди. Перевірте розчинність осадів. Зробіть висновок.

Дія сульфатів на катіони II групи

Сульфатна кислота і сульфати з катіонами II аналітичної групи утворюють малорозчинні у воді солі білого кольору:



Сульфат плюмбуму розчиняється при нагріванні в розчинах лугів внаслідок утворення плюмбітів, а також з концентрованим розчином ацетату амонію (30 %), що використовується в систематичному ході аналізу катіонів I-III аналітичних груп для відокремлення $PbSO_4$ від сульфатів катіонів III аналітичної групи.

Проробіть дослід і зробіть висновок.

Систематичний хід аналізу суміші катіонів II аналітичної групи

Аналіз суміші катіонів II аналітичної групи кислотно-основним методом:

- 1) органолептичний аналіз (рН, колір, наявність осаду);
- 2) попередні випробування: проба на мідній пластинці, реакція «срібного дзеркала»;
- 3) систематичний хід аналізу. У пробірку переносять 3 мл досліджуваного розчину, вносять 0,5 мл ізопропанолу та краплями додають 2 М розчин хлоридної кислоти до припинення виділення осаду. Через 1-2 хв. розчин

з осадом центрифугують і перевіряють повноту осадження катіонів наступним способом: до 1-2 крапель центрифугату додають одну краплю 2 М розчину хлоридної кислоти. Відсутність муті вказує на повноту осадження. При неповному осадженні катіонів II аналітичної групи проводять додаткове осадження їх хлоридною кислотою. В осад випадають хлориди аргентуму, плюмбуму, меркурію (I), а розчин над осадом – не досліджують;

3.1) відокремлення та виявлення іонів плюмбуму. У центрифужну пробірку до осаду хлоридів катіонів вносять 1,5 мл дистильованої води, суміш добре перемішують паличкою і переносять у скляну пробірку, після чого кип'ятять. При цьому хлорид плюмбуму розчиняється і переходить у розчин, який відділяють від хлоридів аргентуму та меркурію (I) декантацією. У цьому водному розчині виявляють іони плюмбуму реакціями з калію йодидом та калію хроматом. Якщо плюмбум присутній, його повністю усувають з осаду. Для цього повторюють обробку осаду гарячою водою до повного усунення хлориду плюмбуму з осаду;

3.2) відокремлення іонів аргентуму і виявлення іонів меркурію (I). До осаду, що залишився після повного усунення хлориду плюмбуму, додають 1 мл 2 М розчину амоніаку і перемішують. При цьому хлорид аргентуму розчиняється з утворенням амоніаку, який відділяють від осаду декантацією. В розчині є амоніакат аргентуму, а хлорид меркурію (I) перетворюється в суміш амідохлориду меркурію і металевої меркурію (осад сірого кольору);

3.3) виявлення іонів аргентуму. Для відкриття іонів аргентуму до 0,5 мл розчину амоніаку аргентуму додають 0,5 мл 2 М розчину нітратної кислоти. При цьому амоніакат руйнується і випадає білий осад хлориду аргентуму.

Самостійна робота студентів

1. Як взаємодіє груповий реактив з катіонами II групи? Записати рівняння реакцій.
2. Назвати і записати найбільш характерні реакції для Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} .
3. У чому розчиняється осад аргентум хлориду AgCl ? Напишіть рівняння реакції.
4. Чим подіяти на комплексний амоніакат аргентуму, щоб його зруйнувати? Написати рівняння реакції.
5. Обчислити $[\text{OH}^-]$, рН в 0,5%-них розчинах натрію гідроксиду і амонію.
6. Обчислити $[\text{H}^+]$, рН в 0,7%-них розчинах хлорної і хлорноватистої кислот.
7. У розчині присутні катіони калію, меркурію (I), аргентуму, магнію і натрію. Після додавання невеликої кількості розчину калію йодиду, утворився жовтий осад. Який катіон визначили за допомогою цієї реакції?
8. У хіміко-аналітичній лабораторії ідентифікували катіони аргентуму у лікарській субстанції. Який аналітичний ефект спостерігається при дії луку на розчин, що містить Ag^+ ?
9. У хіміко-аналітичній лабораторії ідентифікували катіони плюмбуму. Який осад випадає при дії надлишку луку на розчин, що містить Pb^{2+} ?

10. До рівноваги, що встановлюється в розчині слабого електроліту між молекулами і іонами, можна застосувати закон дії мас і записати вираження константи рівноваги. Записати вираження для константи рівноваги після дисоціації оцтової кислоти.

Ситуаційні задачі для визначення вихідного рівня знань

1) До катіонів II аналітичної групи відносяться Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} . Який розчин є груповим реагентом на ці катіони?

- А. 6 M HCl. В. 2 M NaOH. Д. 2 M HNO₃.
 Б. 0,1M NaOH. Г. 2 M HCl.

2) У хіміко-аналітичній лабораторії досліджували розчини, що містять суміші катіонів. У якому з розчинів утримуються тільки катіони II аналітичної групи?

- А. Hg_2^{2+} , NH_4^+ , Ag^+ . В. Na^+ , Pb^{2+} , Ni^{2+} . Д. Pb^{2+} , Ag^+ , C^{4+} .
 Б. Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} . Г. Na^+ , Hg_2^{2+} , NH_4^+ .

3) У розчин, що містить катіони ртуті (I), додали розчин хлорводневої кислоти. До осаду, що утворився, долили розчин амоніаку. Укажіть хімічний склад осаду, що знову утворився:

- А. $[\text{HgNH}_2]\text{Cl} + \text{Hg}$. Г. $\text{Hg}(\text{OH})_2 + [\text{HgNH}_2]\text{Cl}$.
 Б. $[\text{HgNH}_2]\text{Cl}$. Д. $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Hg}$.
 В. $\text{Hg} + \text{Hg}$

Перевірй себе!

Еталони відповідей: 2 – Б; 3 – А.

Ситуаційні задачі для визначення кінцевого рівня знань

1) До досліджуваного розчину додали 2M розчин HCl. При цьому утворився білий осад, що при додаванні гарячої води повністю розчинився. Який катіон присутній у розчині?

- А. Pb^{2+} . Б. Ba^{2+} . В. Mg^{2+} . Г. Ag^+ . Д. Hg_2^{2+} .

2) У хіміко-аналітичній лабораторії ідентифікували фармпрепарат «Колларгол», що містить катіони аргентуму, дією HCl. Які хімічні сполуки утворюються при взаємодії хлориду аргентуму з надлишком розчину амоніаку?

- А. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. С. AgOH ; Е. Реакція не відбувається.
 В. $[\text{Ag}_4(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$. Д. AgNH_2 ;

3) Для слабких електролітів ступінь дисоціації зростає при розведенні розчину. При цьому рівняння для ступеня дисоціації показує зв'язок між ступенем дисоціації електроліту і:

- А. температурою розчину; Г. іонною силою розчину;
 Б. концентрацією розчину; Д. активністю іонів розчину.
 В. рН розчину;

Перевірй себе!

Еталони відповідей: 1 – А, 3 – А.

Ситуаційні задачі підвищеної складності

1. До аналізованого розчину додали розчин луку, випав чорний осад і при нагріванні виділився газ з різким запахом. Вкажіть, яка з пар катіонів присутня в розчині?

2. До розчину, якій містить катіони меркурію (I), додали розчин хлоридної кислоти. До утвореного осаду додали розчин амоніаку. Вкажіть хімічний склад осаду.

3. На розчин, отриманий після обробки осаду хлоридів катіонів II групи гарячою водою, подіяли розчином калію дихромату. Утворився жовтий осад, нерозчинний в оцтовій кислоті, але розчинний у лузі. Які катіони містив досліджуваний розчин ?

Тема 3. РІВНОВАГА В ГЕТЕРОГЕННИХ СИСТЕМАХ. ПРАВИЛО ДОБУТКУ РОЗЧИННОСТІ. ТРЕТЯ АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ. СИСТЕМАТИЧНИЙ АНАЛІЗ СУМІШІ КАТІОНІВ I, II, III АНАЛІТИЧНИХ ГРУП

Актуальність теми. Хімічна рівновага, яка встановлюється в гетерогенних системах (між твердою фазою і розчином), підкоряється ЗДМ і застосовується в розрахунках розчинності речовин, в тому числі, лікарських засобів.

Катіони III аналітичної групи, Ca^{2+} , Sr^{2+} і Ba^{2+} , утворені елементами 2 групи періодичної системи Д.І.Менделєєва. Ці елементи використовують в медицині, так як вони входять до складу багатьох лікарських засобів (кальція хлорид, кальція лактат, кальція глюконат, кальція гліцерофосфат, барія сульфат тощо). Вказані солі застосовуються як джерело іонів кальцію для організму, антиалергічні та антигістамінні препарати, антидоти при отруєнні солями важких металів, барію сульфат використовують як рентгеноконтрастний засіб.

Реакції ідентифікації катіонів III аналітичної групи використовують при встановленні ідентичності лікарських препаратів, а також при дослідженні їх на вміст домішок.

Вміння використовувати хіміко-аналітичні властивості катіонів I-III аналітичних груп для їх розділення та ідентифікації є необхідними умовами для аналізу катіонів за кислотно-основною класифікацією і правильного трактування одержаних результатів досліджень.

Конкретні цілі:

- засвоїти теоретичний матеріал з питань, що стосуються суті теорії електролітичної дисоціації; ЗДМ; впливу однойменних іонів на дисоціацію кислот і основ; трактувати хімічні властивості сполук катіонів I, II та III аналітичних груп і фармакопейні реакції на катіони I, II та III аналітичних груп; хід якісного аналізу катіонів II аналітичної групи і дію групового реагенту;

- на основі цих знань набути вміння розв'язувати задачі на рівновагу в гетерогенних системах; проводити якісні реакції ідентифікації на катіони барію, стронцію, кальцію в розчинах; проводити хід якісного аналізу катіонів III аналітичної групи при спільній присутності; виконувати ситуаційні задачі з аналізу катіонів I, II та III аналітичних груп.

Теоретичні питання:

1. Рівновага в гетерогенних системах. Правило добутку розчинності (ДР). Умови утворення і розчинення осадів.
2. Характеристика катіонів III аналітичної групи (поширення, застосування).

1. Рівновага в гетерогенних системах. Правило ДР. Умови утворення і розчинення осадів

Гетерогенна (неоднорідна) система – це система, яка складається з кількох гомогенних фаз (рідкої, твердої чи газоподібної), які мають поверхню розподілу між фазами.

Властивості фаз відрізняються одна від одної і прикладами таких гетерогенних систем можуть бути дві рідини, що не змішуються, осад і насичений розчин над ним, газ і тверда речовина та ін.

Гетерогенна рівновага – це рівновага, яка встановлюється на межі поділу фаз.

Найчастіше в практиці аналітичної хімії зустрічаються гетерогенні системи типу: *осад (тверда фаза) речовини, що знаходиться в рівновазі з його насиченим розчином (рідка фаза)*. Абсолютно нерозчинних речовин не існує, тому, якщо утворюється осад, тоді рідина над розчином – це насичений розчин малорозчинного електроліту.

Гетерогенна система «осад – розчин» представляє собою осад малорозчинної сполуки, наприклад, сульфату барію BaSO_4 , який знаходиться в рівновазі з його насиченим розчином:



Насичений розчин – розчин, в якому розчинена речовина за даних умов досягла максимальної концентрації і більше не розчиняється. Осад даної речовини знаходиться в рівноважному стані з речовиною в розчині. Такий розчин стійкий.

Пересичений розчин містить розчинену речовину більше, ніж насичений за даної температури.

Такий розчин нестійкий і надлишок речовини виділяється із нього в тверду фазу, утворюючи осад. Процес протікає до утворення над осадом насиченого розчину.

Концентрація речовини в насиченому розчині називається *розчинністю*. Розчинність є кількісною характеристикою здатності речовини розчинятися. Існує молярна і масова розчинність речовини.

ДР малорозчинної сполуки – це величина, яка дорівнює добутку рівноважних концентрацій іонів даного електроліту в його насиченому розчині, взятих в ступенях, що дорівнюють відповідним стехіометричним коефіцієнтам. Позначається символами ДР, K_s .

Фізичний зміст рівняння ДР: незалежно від зміни молярної концентрації окремих іонів у розчині значення ДР завжди залишається сталим за сталої температури.

Молярною розчинністю речовини S називають число моль розчиненої речовини, яка міститься в 1 дм³ його насиченого розчину: $S = \frac{m}{MV}$, моль/ дм³.

В гетерогенній системі «осад-розчин» на поверхні поділу твердої і рідкої фаз протікають два протилежно направлених процеси – перехід молекул малорозчинної речовини в розчин (розчинення) і оборотний процес переходу молекул речовини в осад (осадження). Якщо обидва процеси протікають з однаковою швидкістю, в гетерогенній системі «осад – розчин» на поверхні поділу твердої фази і розчину встановлюється динамічна хімічна рівновага між молекулами речовини в осаді і розчині.

Молекули малорозчинного сильного електроліту, які перейшли в розчин, повністю розпадаються на іони і його непродисоційовані молекули в розчині відсутні. Тому в гетерогенній системі «осад – розчин» встановлюється рівновага між молекулами малорозчинної речовини в осаді та його іонами в насиченому розчині:



Для даної хімічної рівноваги вираз істинної термодинамічної константи хімічної рівноваги має вигляд:

$$K^0 = \frac{a(M^{m+})^n \cdot a(X^{n-})^m}{a(M_nX_m(т))}$$

Активність твердої речовини $a(M_nX_m(т))$ є постійною і дорівнює одиниці, тоді:

$$K_S = [M^{m+}]^n \cdot [X^{n-}]^m = \frac{K_S^0}{\gamma^n(M^{m+}) \cdot \gamma^m(X^{n-})}$$

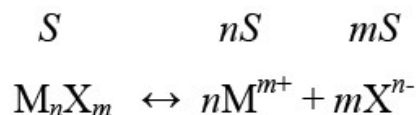
де K_S^0 і K_S – термодинамічний і концентраційний ДР;

$\gamma(M^{m+})$ и $\gamma(X^{n-})$ – коефіцієнти активності катіона і аніона.

Для гетерогенної рівноваги «осад-розчин» в воді, коли концентрації катіона і аніона в насиченому розчині над осадом дуже малі і іонна сила розчину практично дорівнює нулю, їх коефіцієнти активності прагнуть до одиниці, то $K_S = K_S^0$.

Для розрахунку розчинності малорозчинної сполуки використовують вираз для концентраційного добутку розчинності K_S .

Якщо S – молярна розчинність малорозчинної солі M_nX_m , тоді згідно з рівновагою:



рівноважні концентрації катіона і аніона в насиченому розчині будуть дорівнювати:

$$[M^{m+}] = nS \quad \text{и} \quad [X^{n-}] = mS$$

Підставимо ці значення в вираз для концентраційного ДР і одержимо:

$$K_S = [M^{m+}]^n \cdot [X^{n-}]^m = (nS)^n \cdot (mS)^m = n^n \cdot m^m \cdot S^{n+m}$$

$$S = \sqrt[n+m]{\frac{K_S}{n^n \cdot m^m}} = \sqrt[n+m]{\frac{K_S^0}{n^n \cdot m^m}}$$

Порівнюючи значення K_S з термодинамічним добутком розчинності K_S^0 (з довідника), за даною формулою можна розрахувати молярну розчинність будь якої малорозчинної речовини у воді.

Наприклад, для фосфату кальцію маємо:



$$[\text{Ca}^{2+}] = 3S, \quad [\text{PO}_4^{3-}] = 2S \quad \text{и} \quad K_S = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3S)^3 \cdot (2S)^2 = 3^3 \cdot 2^2 \cdot S^5 = 108 \cdot S^5$$

$$S = \sqrt[n+m]{\frac{K_S}{n^n \cdot m^m}} = \sqrt[n+m]{\frac{K_S^0}{n^n \cdot m^m}} = \sqrt[5]{\frac{2 \cdot 10^{-29}}{3^3 \cdot 2^2}} = \sqrt[5]{\frac{2 \cdot 10^{-29}}{108}} = 7 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Для порівняння розчинності малорозчинних солей *однотипного складу* можна безпосередньо порівнювати значення їх ДР, тобто, чим менша величина K_S , тим менша розчинність солі, і навпаки. Наприклад, в ряду сульфатів кальцію, стронцію і барію (всі сполуки складу 1:1) константа розчинності послідовно зменшується; в такій же послідовності зменшується і розчинність солей у воді:

Малорозчинна сіль	K_S	$S = \sqrt{K_S}$
CaSO_4	$2,5 \times 10^{-5}$	$5,0 \times 10^{-3}$
SrSO_4	$3,2 \times 10^{-7}$	$5,6 \times 10^{-4}$
BaSO_4	$1,1 \times 10^{-10}$	$1,1 \times 10^{-5}$

Умови утворення і розчинення осадів

Умови утворення осадів. В насиченому водному розчині малорозчинної сполуки концентрації утворюючих осад іонів є рівноважними, наприклад, в насиченому розчині сульфату барію BaSO_4 $c(\text{Ba}^{2+}) = [\text{Ba}^{2+}]$ і $c(\text{SO}_4^{2-}) = [\text{SO}_4^{2-}]$. При цьому добуток концентрації іонів (ДКІ) дорівнює добутку розчинності мало-розчинної сполуки K_S :

$$\text{ДКІ} = c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = K_S.$$

При цьому рівноважні концентрації іонів однакові і дорівнюють розчинності сульфату барію S .

Якщо добуток рівноважних концентрацій іонів у насиченому розчині дорівнює ДР малорозчинного електроліту, то гетерогенна система знаходиться у стані рівноваги.

В ненасиченому розчині BaSO_4 добуток концентрації іонів (ДКІ) барію і сульфат-іонів менше їх концентрації в насиченому розчині S :

$$\text{ДКІ} = c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) < [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = K_s.$$

Із ненасиченого розчину осад сульфату барію не випадає. В ненасиченому розчині можна розчиняти додаткову кількість солі до тих пір, доки розчин не стане насиченим ($\text{ДКІ} = K_s$).

Якщо добуток концентрації іонів перевищує K_s , то це означає, що концентрація іонів в розчині більша за їх молярну розчинність S і, в цьому випадку, розчин є *пересиченим*:

$$\text{ДКІ} = c_{(\text{Ba}^{2+})} \cdot c_{(\text{SO}_4^{2-})} > [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = K_s.$$

Із пересиченого розчину буде утворюватись осад доти, доки розчин не стане насиченим ($\text{ДКІ} = K_s$).

Отже: $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] > \text{ДР}_{\text{BaSO}_4}$ – розчин пересичений, осад випадає;
 $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = \text{ДР}_{\text{BaSO}_4}$ – рівновага, розчин насичений, осад не випадає;
 $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] < \text{ДР}_{\text{BaSO}_4}$ – розчин ненасичений, переважає процес розчинення осаду.

Таким чином, малорозчинний електроліт BaSO_4 випадає в осад, коли добуток рівноважних концентрацій іонів більший за значення ДР.

В загальному випадку умова утворення осаду малорозчинної солі складу M_nX_m має вигляд:

$$\text{ДКІ} = c^n(\text{M}^{m+}) \times c^m(\text{X}^{n-}) > K^s (\text{M}_n\text{X}_m).$$

Осад малорозчинного сильного електроліту утворюється тоді, коли після змішування розчинів реагентів добуток молярних концентрацій катіонів і аніонів буде більшим, ніж ДР осаду за даної температури. Значення ДР вказані в довідниках. За ДР визначають умови утворення і розчинення осаду.

У випадку $\text{ДКІ} \leq K_s$ осад не утворюється.

Дробове осадження – це послідовне осадження іонів із розчину, який аналізують, при дії загального реагенту внаслідок різної розчинності малорозчинних сполук, які утворюються в результаті реакції.

Наприклад, якщо до розчину, який містить іодид, бромід- і хлорид-іони, повільно приливати розчин нітрату срібла, то спочатку випадає осад іодиду аргентуму ($K_s = 8,3 \cdot 10^{-17}$), потім – броміду срібла ($K_s = 5,3 \cdot 10^{-13}$) і в останню чергу – найбільш розчинний хлорид аргентуму ($K_s = 1,8 \cdot 10^{-10}$).

Дробове осадження можна застосовувати для відділення іонів один від одного в ході аналізу і при цьому, чим більша різниця в розчинності малорозчинних сполук, що утворюються, тим швидше провести вибіркоче (селективне) осадження.

2. Характеристика катіонів III аналітичної групи.

Ca^{2+} , Sr^{2+} і Ba^{2+} утворюють елементи найбільш схожі між собою, оскільки для них характерні групова, типова і шарова аналогія. В атомах Ca-Ba є вакантні np і $(n-1)d$ -АО. Відносна електронегативність елементів Ca-Ba практично однакова, значення стандартних електродних потенціалів теж

близькі. Від Ca до Ba хімічна активність атомів елементів до діоксигену спадає, йонний потенціал ($P_{\text{й}}$) і здатність до реакцій комплексоутворення зменшуються.

Катіони слабо поляризуються, тому утворюють сполуки іонного типу.

Ці катіони безбарвні. Галогеніди, нітрати і ацетати цих катіонів добре розчиняються у воді. Гідроксиди катіонів цієї групи є сильними електролітами та розчинність їх зменшується в послідовності $\text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Sr}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$. Сульфати барію, стронцію і кальцію погано розчиняються у воді, тому груповим реактивом є сірчана кислота. Найменш розчинний сульфат барію, а найбільш розчинний – сульфат кальцію. Внаслідок цього при додаванні сірчаної кислоти до суміші катіонів III групи осад BaSO_4 виділяється миттєво, навіть з розведених розчинів, осад SrSO_4 – через деякий час, а CaSO_4 – тільки з концентрованих розчинів солей кальцію. Осадження CaSO_4 завжди буває неповним.

Солі барію і кальцію широко поширені в природі. Природна вода містить в розчині солі кальцію, чим обумовлена її твердість.

Кальцій є одним з основних структурних компонентів кісток людини і тварин. Він необхідний для здійснення процесу передачі нервових імпульсів, для скорочення скелетних і гладких м'язів, кальцій бере участь в процесі згортання крові. Сполуки кальцію і барію входять до складу багатьох фармацевтичних препаратів. Сульфат кальцію (гіпс) застосовують при накладанні пов'язок і виготовленні зубних порошоків. Хлорид і глюконат кальцію використовують для лікування при алергічних захворюваннях.

Сульфат барію застосовується при рентгеноскопічних дослідженнях шлунка і кишківника як контрастний засіб (BaSO_4 не пропускає рентгенівські промені).

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА

«Систематичний аналіз III аналітичної групи при спільній присутності»

Катіони III аналітичної групи (Ca^{2+} , Sr^{2+} і Ba^{2+}), утворені елементами II групи головної підгрупи періодичної системи Д.І.Менделєєва, тобто лужноземельними металами. Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} мають загальну електронну формулу зовнішнього рівня ns^2np^6 , який відповідає восьми електронній конфігурації інертних газів, тобто є стійким. Їх ступінь окиснення в водних розчинах постійний (+2), тому реакції окиснення-відновлення для них не характерні. Солі з безбарвними аніонами не мають кольору. Висока поляризуюча дія катіонів III аналітичної групи призводить до того, що більшість солей цих катіонів малорозчинні у воді – сульфати, карбонати, хромати, оксалати, фосфати. Розчинність малорозчинних в воді сульфатів, карбонатів, фосфатів, хроматів і оксалатів катіонів III аналітичної групи закономірно змінюється із зростанням їх іонного радіусу (від Ca^{2+} до Ba^{2+}). Від інших катіонів зручно відділяти малорозчинні у воді сульфати. Тобто, груповим регентом на катіони третьої аналітичної групи є 1 М розчин сульфатної кислоти в присутності етилового спирту, який забезпечує осадження катіонів цієї групи у вигляді малорозчинних сульфатів.

Оскільки $DP_{CaSO_4} = 3,2 \cdot 10^{-7}$, то осадження Ca^{2+} розведеною H_2SO_4 неповне. Щоб не втратити Ca^{2+} при аналізі, після осадження катіонів III аналітичної групи перевіряють повноту осадження Ca^{2+} або ведуть осадження розчином H_2SO_4 у присутності неелектролітів, наприклад, етанолу C_2H_5OH , ацетону тощо.

Катіони II аналітичної групи також осаджуються H_2SO_4 і заважають відокремленню III аналітичної групи катіонів, тому їх осаджують груповим реагентом лише після відокремлення катіонів II аналітичної групи.

Катіони IV-VI аналітичних груп не осаджуються сульфатною кислотою і залишаються в розчині.

При дії групового реагенту – сульфатної кислоти (1М розчин) на катіони Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} утворюються білі кристалічні осади сульфатів:



Всі осади дуже дрібні. Але при осадженні з гарячих розчинів утворюються більш крупнозернисті осади.

Для катіонів III групи характерними є реакції забарвлення полум'я:

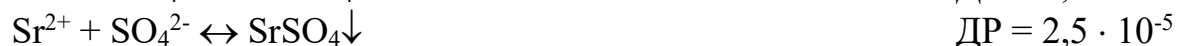
- леткі солі кальцію забарвлюють безбарвне полум'я в цегляно-червоний колір;

- леткі солі Sr^{2+} – в карміново-червоний колір. Ця реакція дуже чутлива на Sr^{2+} ;

- леткі солі Ba^{2+} забарвлюють безбарвне полум'я у жовто-зелений колір.

Дія 1 М розчину H_2SO_4 на катіони III групи катіонів

При дії групового реагенту – сульфатної кислоти (1 М розчин) на Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} утворюються білі кристалічні осади сульфатів:



Дослід. До 2-3 краплин розчинів солей барію, стронцію і кальцію додають таку саму кількість краплин 1М розчину H_2SO_4 і етанолу. Відмічають кількість утвореного осаду і пояснюють, чому сульфати катіонів III аналітичної групи осаджуються по-різному. Помістити в дві пробірки невелику кількість кожного осаду і долити в одну 2М розчин мінеральної кислоти, в другу – 2М розчин оцтової кислоти.

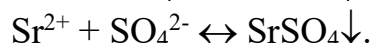
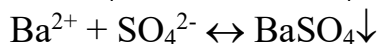
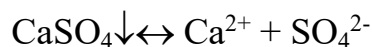
Дати пояснення спостереженням. Скласти відповідні рівняння реакцій в молекулярно-іонному вигляді.

Дія гіпсової води (насичений водний розчин гіпсу $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) на катіони III групи

Гіпсова вода з Ba^{2+} на холоді утворює осад $BaSO_4$. Сульфат стронцію осаджується гіпсовою водою лише при нагріванні або на холоді при тривалому стоянні. Це пояснюється тим, що в насиченому розчині $CaSO_4$ концентрація SO_4^{2-} цілком достатня для того, щоб утворився малорозчинний осад $BaSO_4$.

Дослід. До 2-3 краплин розчинів солей барію, стронцію і кальцію додають 3-4 краплі гіпсової води. Досліджують відношення осадів до дії мінеральної і оцтової кислот.

Сульфат стронцію, розчинність якого значно більша в цих умовах, осаджується набагато повільніше:



Дати пояснення спостереженням. Скласти відповідні рівняння реакцій у молекулярно-іонному вигляді.

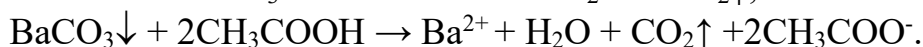
Дія карбонатів на катіони III групи

Карбонат-іони осаджують Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} у вигляді білих кристалічних осадів:



Дослід. До 2-3 краплин розчинів солей барію, стронцію і кальцію додають 3-4 краплі розчину Na_2CO_3 . Досліджують відношення осадів до дії 2М розчину мінеральної і оцтової кислот.

Осади карбонатів розчиняються в мінеральних (HCl , H_2SO_4) кислотах:



Дати пояснення спостереженням. Скласти відповідні рівняння реакцій в молекулярно-іонному вигляді.

Дія хроматів на катіони III групи

Хромат-іони утворюють з катіонами барію і стронцію жовті осади:



Дослід. До 2-3 краплин розчинів солей барію, стронцію і кальцію додають 3-4 краплі розчину K_2CrO_4 . Досліджують відношення осадів до дії 2М розчину мінеральної і оцтової кислот.

Хромат кальцію відносно добре розчиняється в воді ($S_{(\text{CaCrO}_4)} = 2,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

Осади BaCrO_4 та SrCrO_4 розчині в мінеральних кислотах. Осад SrCrO_4 на відміну від осаду BaCrO_4 розчиняється і в оцтовій кислоті:



Цю властивість використовують для відділення та ідентифікації Ba^{2+} у присутності Ca^{2+} і Sr^{2+} . В оцтовокислом середовищі при дії K_2CrO_4 на суміш катіонів III аналітичної групи утворюється тільки осад BaCrO_4 .

Дати пояснення спостереженням. Скласти відповідні рівняння реакцій в молекулярно-іонному вигляді.

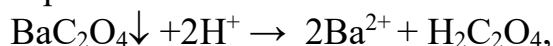
Дія оксалатів на катіони III групи

Оксалат-іони утворюють з катіонами III аналітичної групи білі кристалічні осадки:



Дослід. До 2-3 краплин розчинів солей барію, стронцію і кальцію додають 3-4 краплі розчину $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Помістити в дві пробірки невелику кількість кожного осаду і долити в одну 2М розчин HCl , а в другу – 2М розчин оцтової кислоти.

Осади розчинні у мінеральних кислотах:



але не розчиняється в оцтовій кислоті, що використовують для виявлення кальцію у систематичному ході аналізу після видалення із розчину іонів Ba^{2+} і Sr^{2+} .

Дати пояснення спостереженням. Скласти відповідні рівняння реакцій в молекулярно-іонному вигляді.

Мікрокристалоскопічна реакція на Ca^{2+}

Для виявлення іонів кальцію може бути використана мікрокристалоскопічна реакція з розчином H_2SO_4 з утворенням характерних кристалів гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

На предметне скло наносять краплину розчину солі кальцію, додають 1 краплину 1М розчину H_2SO_4 , злегка випарюють на водяній бані до появи кайми по краях краплі і розглядають під мікроскопом.

Дослід. На предметне скло наносять краплину розчину $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, краплину розчину H_2SO_4 , злегка випарюють, доки залишиться кайма по краях краплини. Кристали, які утворилися, добре видно під мікроскопом (фото 1, збільшення в 17 разів, окуляр 7^x). Якщо концентрація $c(\text{H}_2\text{SO}_4) \geq 3$ моль/л, то суміш не випарюють, а тільки підсушують. Утворюються кристали за формою окремих білих голок (фото 2, збільшення в 17 разів, окуляр 7^x)

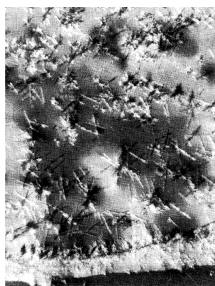


Фото 1



Фото 2

Систематичний хід аналізу суміші катіонів III аналітичної групи

При аналізі суміші катіонів III аналітичної групи їх осаджують з розчину груповим реагентом – 1 М розчином H_2SO_4 в присутності етанолу. Етанол додають для зниження розчинності CaSO_4 . Оскільки перехід осадів сульфатів у

розчин надзвичайно важкий (сульфати лужноземельних металів нерозчинні ані в кислотах, ані в лугах), то проводять переосадження сульфатів в карбонати, які легко розчиняються в кислотах. Осади карбонатів катіонів III аналітичної групи розчиняються в надлишку оцтової кислоти і в окремій порції цього розчину виявляють іон Ba^{2+} дією розчину K_2CrO_4 . Після цього відділяють Ba^{2+} у вигляді $BaCrO_4$ і в розчині залишаються Sr^{2+} і Ca^{2+} . Sr^{2+} виявляють дією гіпсовою води при нагріванні. Ca^{2+} з гіпсовою водою не реагують. В випадку позитивної реакції на Sr^{2+} , їх відокремлюють із розчину дією насиченого розчину амонію сульфату. У цих умовах утворюється осад $SrSO_4$ ↓, а Ca^{2+} залишаються в розчині у вигляді $[Ca(SO_4)_2]^{2-}$. Після відокремлення осаду $SrSO_4$ ↓ в центрифугаті дією розчину $(NH_4)_2C_2O_4$ у присутності оцтової кислоти виявляють Ca^{2+} . Даний систематичний хід аналізу здійснюють відповідно до схеми (рис. 5):

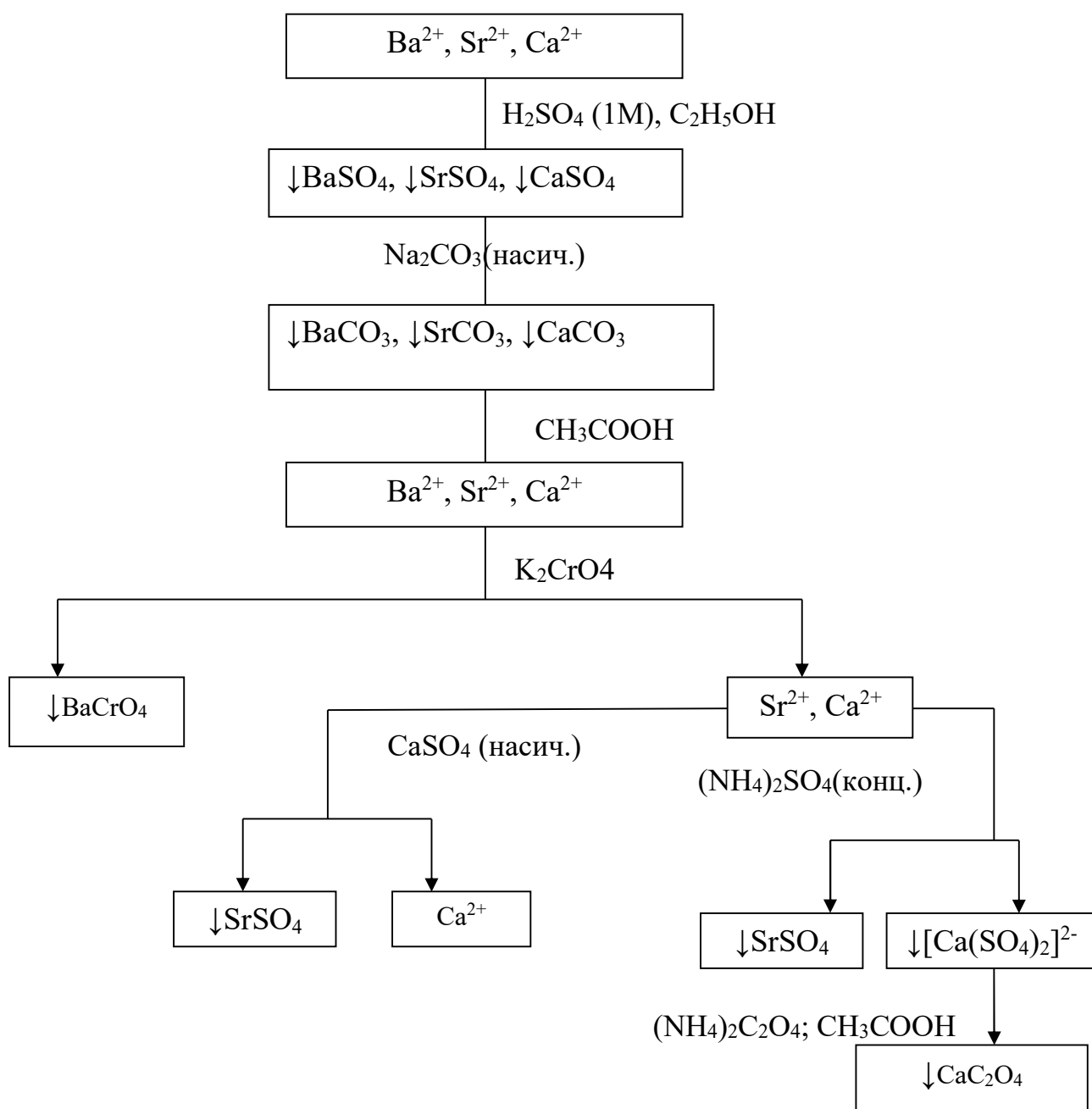


Рис. 5 Схема систематичного ходу аналізу катіонів III аналітичної групи

Аналіз суміші I-III аналітичних груп катіонів

До I групи належать NH_4^+ , K^+ , Na^+ ; до II – Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ і до III групи належать Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} .

Визначення NH_4^+ . До 0,5 мл розчину, який досліджується, додати 1-2 мл розчину NaOH , пробірку нагріти до кипіння. NH_3 , який виділяється, визначають за характерним запахом, або за допомогою лакмусового паперу, змоченого водою.

Відокремлення Pb^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} . До 2-3 мл досліджуваного розчину додають 2 мл HCl . Випадає осад, якому дають відстоятися, а потім перевіряють повноту осадження, додаючи 2-3 краплі HCl . Осад відфільтровують, фільтрат збирають у чисту пробірку і зберігають для подальшого визначення іонів.

Осад: PbCl_2 , AgCl , Hg_2Cl_2 (PbCl_2 осаджується не повністю).

Розчин: NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} (залишок).

Осад на фільтрі промивають 3-4 рази розведеною HCl (промивну рідину викидають).

Визначення Pb^{2+} . Воронку з осадом розміщують над чистою пробіркою. Осад на фільтрі обробляють 3-4 мл гарячої води. До окремої частини одержаного розчину додають один з характерних реагентів на Pb^{2+} : KI (реакція “золотого дощу”) або H_2SO_4 .

Визначення Ag^+ . Воронку з залишком осаду розміщують над другою чистою пробіркою. Осад на фільтрі обробляють 2-3 мл розчину NH_4OH . До отриманого прозорого розчину додають HNO_3 до кислого середовища, яке перевіряють лакмусовим папірцем.

Визначення Hg_2^{2+} . Почорніння осаду на фільтрі при обробці його NH_4OH вказує на присутність Hg_2^{2+} у досліджуваному розчині.

Відокремлення домішки Pb^{2+} . До фільтрату, одержаного після відокремлення Pb^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} , додають по краплях розчин NH_4OH до лужного середовища (перевірити лакмусовим папірцем), потім ще 1-2 краплі. Утворений осад відфільтрувати і відкинути.

Осад: $\text{Pb}(\text{OH})_2$.

Розчин: NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} .

Фільтрат використовують для визначення K^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} .

Визначення K^+ , Na^+ . 2-3 мл розчину, отриманого після відокремлення $\text{Pb}(\text{OH})_2$, наливають у фарфорову чашку, випаровують досуха на піщаній бані, потім чашку прокалюють на відкритому полум’ї до закінчення виділення білого диму і після цього ще 1 хв. Після охолодження чашки до сухого залишку додають 1-2 мл дистильованої води і перемішують паличкою. 1-2 краплі отриманого розчину наносять на скляну пластинку і перевіряють повноту видалення NH_4^+ реактивом Несслера. Якщо NH_4^+ відсутній, то 1-2 краплі прозорого розчину із фарфорової чашки наносять на скляну пластинку і для визначення K^+ додають 2-3 краплі розчину $\text{Na}_3(\text{Co}(\text{NO}_3)_6)$.

Для визначення Na^+ краплю прозорого розчину із фарфорової чашки наносять на скляну пластинку і додають 2-3 краплі розчину $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$.

Визначення Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} . До залишку фільтрату, отриманого після відокремлення Pb^{2+} , додають 2-3 мл розчину $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, пробірку тріхи

нагрівають. Перевіряють повноту осадження, додаючи ще 1-2 краплі розчину карбонату амонію. Осад відфільтровують (фільтрат викидають).
Осад: $BaCO_3, SrCO_3, CaCO_3$.

Воронку з осадом розміщують над чистою пробіркою, осад на фільтрі обробляють 3-4 мл CH_3COOH . З отриманим розчином проводять реакції визначення $Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}$.

Визначення Ba^{2+} . До 1-2 мл розчину додають 3-4 краплі розчину CH_3COONa , розчин $K_2Cr_2O_7$ і нагрівають. Випадає осад $BaCrO_4$.

Осад: $BaCrO_4$.

Розчин: Sr^{2+}, Ca^{2+} .

Визначення Sr^{2+} . Взяти 1 мл прозорого фільтрату, отриманого після відокремлення $BaCrO_4$, і додати 1 мл гіпсової води (насичений розчин $CaSO_4$). Пробірку нагріти до кипіння і дати постояти 5 хв.

Визначення Ca^{2+} . До 1 мл оцтового розчину, отриманого після розчинення осаду карбонатів $BaCO_3, SrCO_3, CaCO_3$, додають 2 мл розчину $(NH_4)_2SO_4$.

Осад: $BaSO_4, SrSO_4$.

Розчин: $(NH_4)_2Ca(SO_4)_2$.

Осад відфільтрувати і відкинути. До фільтрату додають 0,5-1 мл розчину $(NH_4)_2C_2O_4$ (або 1-2 краплі розчину NH_4Cl та 0,5-1 мл розчину $K_4(Fe(CN)_6)$).

Якщо Ba^{2+} та Sr^{2+} відсутні, то Ca^{2+} можна визначити на окремій порції задачі.

Приклади розв'язування задач

Задача 1. Чи утвориться осад, якщо до 0,01 М розчину плюмбум динітрату – $Pb(NO_3)_2$ додати рівний об'єм 0,01 М розчину калій сульфату (VI) – K_2SO_4 ? Назвати речовину осаду.

Дано:

$$V(Pb(NO_3)_2) = V(K_2SO_4)$$

$$C(Pb(NO_3)_2) = C(K_2SO_4) = 0,01 \text{ моль/дм}^3$$

Чи утвориться осад?

Для розв'язування задачі необхідно взяти з довідника значення ДР тієї малорозчинної сполуки, яка утворюється в хімічній реакції осадження, у даному випадку – це $PbSO_4$.

$$ДР_{PbSO_4} = 1,6 \times 10^{-8}.$$

Розв'язання

1) Які молярні концентрації кожної речовини в розчині після змішування розчинів?

$$C_{(Pb(NO_3)_2)} = C_{(K_2SO_4)} = 0,01 \text{ моль/дм}^3 : 2 = 0,005 \text{ моль/дм}^3$$

(при зливанні двох рівних об'ємів розчинів загальний об'єм розчину збільшився у 2 рази, а молярна концентрація кожної речовини в розчині зменшилась у 2 рази).

2) Які молярні концентрації речовин плюмбум (II)- і сульфат-іонів у розчині?

$$[Pb^{2+}] = C_{(Pb(NO_3)_2)} = 0,005 \text{ моль/дм}^3$$

$$[SO_4^{2-}] = C_{(K_2SO_4)} = 0,005 \text{ моль/дм}^3$$

(Pb(NO₃)₂ і (K₂SO₄) – сильні електроліти)

3) Який добуток молярних концентрацій речовин плюмбум- (II) і сульфат-іонів у розчині (ДКІ)?

$$\text{ДКІ}_{\text{PbSO}_4} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 0,005 \text{ моль/дм}^3 \cdot 0,005 \text{ моль/дм}^3 = 2,5 \times 10^{-5} \text{ (моль/дм}^3)^2$$

4) Порівнюємо добуток молярних концентрацій речовин плюмбум(II)- і сульфат-іонів ДКІ_{PbSO₄} з ДР_{PbSO₄}:

$$\begin{array}{l} \text{ДКІ}_{\text{PbSO}_4} \\ 2,5 \times 10^{-5} \end{array} > \begin{array}{l} \text{ДР}_{\text{PbSO}_4} \\ 1,6 \times 10^{-8} \end{array}$$

Отже, при зливанні рівних об'ємів 0,01 М розчинів Pb(NO₃)₂ і (K₂SO₄) утворюється пересичений розчин, тому випадає осад плюмбум (II) сульфату – PbSO₄.

Відповідь: так.

Задача 2. Визначте ДР барія сульфату, якщо в 100 мл його насиченого розчину міститься 2,45 × 10⁻⁴ г солі.

Дано:

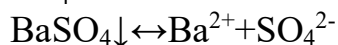
$$S_{(\text{BaSO}_4)} = 2,45 \times 10^{-4} \text{ г}$$

$$V = 100 \text{ мл}$$

$$K^0_{S(\text{BaSO}_4)} = ?$$

Розв'язання

У насиченому розчині барію сульфату тверда фаза знаходиться в рівновазі з іонами Ba²⁺ і SO₄²⁻:



За рівнянням розчинність S, моль/дм³: S = [Ba²⁺] = [SO₄²⁻].

Формула, яка зв'язує S і ДР, має вигляд: ПР_{BaSO₄} = [Ba²⁺] · [SO₄²⁻] = S · S = S²

Виразимо концентрацію насиченого розчину в моль/ дм³. Якщо в 100 см³ розчину міститься 2,45 × 10⁻⁴ г солі, то в 1 дм³ її буде в 10 раз більше, тобто. 2,45 × 10⁻³ г/ дм³.

Розрахуємо розчинність S, моль/дм³: S = C/M,

де M – молярна маса, г/моль; M_{BaSO₄} = 233,9 г/моль.

$$S = 2,45 \times 10^{-3} / 233,9 = 1,05 \times 10^{-5} \text{ моль/ дм}^3.$$

Підставимо значення S в формулу (2): ПР_{BaSO₄} = (1,05 × 10⁻⁵)² = 1,1 × 10⁻¹⁰.

Відповідь: (K⁰_S)ДР_{BaSO₄} = 1,1 × 10⁻¹⁰.

Задача 3. ДР сульфату кальцію становить 6,4 × 10⁻⁵. Обчислити концентрацію іонів кальцію і розчинність солі в грамах на літр у насиченому розчині.

Дано:

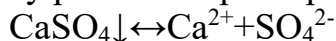
$$K^0_{S(\text{CaSO}_4)} = 6,4 \times 10^{-5}$$

$$S_{(\text{CaSO}_4)} = ?$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = ?$$

Розв'язання

Стан рівноваги в насиченому розчині характеризується рівнянням:



За рівнянням розчинність S, моль/дм³: S = [Ca²⁺] = [SO₄²⁻].

Рівняння ДР для такої системи матиме вигляд:

$$K^0_{S(\text{CaSO}_4)} = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = S \cdot S = S^2$$

Підставимо в вираз значення ДР і одержимо:

$$6,4 \cdot 10^{-5} = S^2; S = \sqrt{6,4 \cdot 10^{-5}} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Щоб виразити розчинність солі в грамах на літр, треба знайдену величину помножити на молярну масу солі: $M_{(\text{CaSO}_4)} = 136 \text{ г/моль}$, $S(\text{г/л}) = 8 \cdot 10^{-3} \times 136 = 1,09 \text{ г}$, $[\text{Ca}^{2+}] = S = 8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$.

Відповідь: $S_{(\text{CaSO}_4)} = 1,09 \text{ г/л}$; $[\text{Ca}^{2+}] = S = 8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$.

Самостійна робота студентів

1. Характерні реакції катіонів III аналітичної групи.
2. Груповий реагент на катіони III аналітичної групи та умови його застосування.
3. З якими реагентами катіони III аналітичної групи утворюють кольорові осадки? Які з них використовують при виявленні катіонів цієї групи? Напишіть рівняння реакцій.
4. Як осадити барій хромат, не осаджуючи стронцій хромат?
5. Застосування катіонів I, II та III аналітичних груп в медичній практиці.
6. Вкажіть умови осадження катіонів III аналітичної групи.
7. Визначити ДР ферум (II) сульфід, якщо в 100 мл його насиченого розчину міститься $1,97 \cdot 10^{-8} \text{ г}$ солі.
8. Визначити ДР барію арсенату, якщо концентрація його насиченого розчину становить $1,04 \cdot 10^{-8} \text{ г/л}$.
9. ДР кальцій ортофосфату дорівнює $2 \cdot 10^{-29}$. Розрахуйте концентрацію іонів кальцію і ортофосфат-іонів в цьому розчині.
10. Розчинність осаду барій хромату $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$. Визначити ДР солі, концентрацію катіонів і аніонів в насиченому розчині солі.
11. Укажіть, в які кольори забарвлюють полум'я катіони III аналітичної групи.
12. Які іони заважають виявленню іонів амонію з реактивом Неслера?
13. Розчинність ферум (III) гідроксиду становить $2 \cdot 10^{-8} \text{ г/л}$. Розрахувати ДР ферум (III) гідроксиду.
14. ДР плюмбум сульфату $1,6 \cdot 10^{-8}$ і плюмбум йодиду $1,1 \cdot 10^{-9}$. Розрахувати розчинність цих сполук: а) в молях на літр; б) в грамах на літр.
15. Як впливатиме на розчинність кальцій оксалату присутність в розчині 0,1 моль/л калій хлориду?

Ситуаційні задачі для визначення вихідного рівня знань

1) В хіміко-аналітичній лабораторії хіміку на шкіру потрапив концентрований розчин кислоти. Уражене місце промили водою та розчином натрію гідрокарбонату. Якої концентрації розчин натрію гідрокарбонату використовували?

А. 3 %. Б. 33 %. В. 30 %. Г. 13 %. Д. 0,03 %.

2) У лабораторії досліджували розчини із сумішами катіонів. Який розчин містить катіони тільки III аналітичної групи?

- А. Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} . В. Na^+ , Co^{2+} , Sr^{2+} . Д. Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} .
Б. Ca^{2+} , NH_4^+ , Ba^{2+} . Г. Ba^{2+} , NH_4^+ , Ca^{2+} .

3) У лабораторії досліджували розчини із сумішами катіонів. Який колір мають розчини, які містять катіони III групи?

- А. Жовтий. В. Зеленоватий. Д. Блакитний.
Б. Бурий. Г. Безбарвний.

Перевірйй себе!

Еталони відповідей: 1 – А, 2 – Д.

Ситуаційні задачі для визначення кінцевого рівня знань

1) В розчині присутні катіони кальцію, барію, амонію, калію та натрію. Після того, як до розчину додали невелику кількість розчину цинкуранілацетату, утворився жовтий кристалічний осад. Який катіон визначили цією реакцією?

- А. Кальцію. В. Барію. Д. Амонію.
Б. Калію. Г. Натрію.

2) У хіміко-аналітичній лабораторії досліджували розчин, що містить катіони III аналітичної групи. Який реактив є груповим реагентом для цієї групи катіонів?

- А. 0,1М розчин $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Г. Груповий реагент відсутній.
Б. 1М розчин $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Д. 2М розчин $\text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
В. 1М розчин $\text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

5) В лабораторії необхідно ідентифікувати катіон амонію. Який розчин можна для цього використовувати?

- А. Калію хромата. Г. Натрію сульфата.
Б. Цинка уранілацетата. Д. Реактива Несслера.
В. Реактива Чугаєва.

Перевірйй себе!

Еталони відповідей: 1 – Г, 3 – Д.

Ситуаційні задачі підвищеної складності

1. Чи утвориться осад, якщо до 0,01 М розчину плюмбум динітрату – $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ додати рівний об'єм 0,01 М розчину калій сульфату (VI) – K_2SO_4 ? Назвати речовину осаду.

2. Чи утвориться осад, якщо до 0,0002 М розчину манган (II) хлориду додати рівний об'єм 0,0002 М розчину калій карбонату? Назвати осад, ДР якого становить $1,8 \times 10^{-11}$.

3. Запропонуйте хід аналізу розчинів, що містять іони:

- 1) Ag^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Na^+ ;
- 2) Hg^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ ;
- 3) Pb^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , K^+ .

Перевірйй себе! Еталони відповідей: завд. 1: Осад – PbSO_4 , $\text{ДР}_{\text{PbSO}_4} = 1,6 \times 10^{-8}$.

Тема 4. БУФЕРНІ РОЗЧИНИ. АМФОТЕРНІСТЬ. ЧЕТВЕРТА АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ

Актуальність теми. Буферні розчини широко застосовуються в якісному і кількісному аналізі для створення і підтримки необхідного рН середовища, часто застосовується в аналізі лікарських форм і сировини.

До катіонів IV аналітичної групи відносяться катіони р-елементів: Al^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} і d-елементів: Zn^{2+} , Cr^{3+} . Сполуки цих елементів застосовуються в медицині, входять до складу багатьох лікарських засобів, наприклад, цинку оксид (в'язкий і дезінфікуючий засіб), цинку сульфат (антисептичний засіб), алюмінію гідроксид (адсорбуючий і обволікаючий засіб, складова частина препарату «Альмагель»), арсенистий ангідрид.

Реакції ідентифікації катіонів IV аналітичної групи використовують при встановленні дійсності лікарських препаратів, а також при дослідженні їх на вміст домішок.

Конкретні цілі:

- засвоїти теоретичний матеріал, який стосується значення реакцій гідролізу солей, амфотерних властивостей гідроксидів, комплексоутворення у розчинах, окиснювально-відновних властивостей елементів для аналізу катіонів IV групи;

- на основі цих знань набути вміння виконувати експерименти з виявлення у розчині катіонів IV групи, робити спостереження та відповідні висновки.

Теоретичні питання

1. Поняття про буферні розчини. Значення реакцій гідролізу і амфотерних властивостей гідроксидів для аналізу катіонів IV групи.

2. Застосування окиснювально-відновних властивостей деяких катіонів IV і V груп для їх якісного визначення.

3. Характеристика алюмінію, цинку, хрому, стануму (II і IV), арсенію (III і V) та їх сполук (розповсюдження, застосування).

1. Поняття про буферні розчини. Значення реакцій гідролізу і амфотерних властивостей гідроксидів для аналізу катіонів IV групи

Буферними розчинами називають розчини суміші слабкої кислоти або слабкої основи і її солі: ацетатний буферний розчин ($CH_3COOH + CH_3COONa$), амонійний буферний розчин ($NH_4OH + NH_4Cl$).

Рівноваги в буферних системах. Розчини, здатні зберігати практично постійне значення рН при розведенні, при додаванні невеликої кількості сильних кислот або лугів, називають *буферними розчинами*, або буферними сумішами. До таких розчинів відносять суміші супряжених кислот і основ.

Наприклад:

CH_3COOH кислота	+	CH_3COONa супряжена основа
NH_4OH основа	+	NH_4Cl супряжена кислота

Буферні властивості проявляють суміші, які складаються:

а) із слабкої кислоти і її солі (ацетатний, форміатний, бензоатний буферні розчини);

б) із слабкої основи і її солі (амонійний буферний розчин);

в) із кислих солей з різним заміщенням гідрогену металом (фосфатний буфер). У фосфатному буферному розчині NaH_2PO_4 відіграє роль слабкої кислоти, Na_2HPO_4 – супряженої основи (сіль слабкої кислоти);

г) із слабкої багатоосновної кислоти і кислоти солі цієї кислоти (супряжена основа), наприклад: $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$;

д) із кислоти солі (кислоти) і середньої солі (супряженої основи), наприклад: $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ і т. д.

Змінюючи концентрацію кислоти і супряженої з нею основи, вдається отримати буферні розчини з заданим значенням рН.

При проведенні аналітичних операцій іноді виникає необхідність підтримувати в дослідному розчині певне значення рН середовища. З цією метою використовують різні буферні системи, здатні підтримувати стале значення рН.

Сутність буферної дії є в тому, що одна із сполук, яка входить до складу буферної системи, може пов'язувати іони гідрогену, а інша – гідроксид-іони у малодисоціюєму сполуку. Якщо до ацетатного буферного розчину ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$) додати невелику кількість NaOH , то останній нейтралізується надлишком CH_3COOH , утворюючи H_2O . Замість використаних H^+ оцтова кислота, дисоціюючи, дає нові. У результаті рН розчину змінюється незначно.

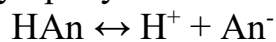
Коли до ацетатного буферного розчину додається невелика кількість сильної кислоти, CH_3COO^- , з'єднуючись з іонами H^+ сильної кислоти, утворюючи молекули слабо дисоціюючої CH_3COOH . Таким чином, сильна кислота замінюється слабою оцтовою, і концентрація H^+ змінюється мало.

Розглянемо виведення формули для розрахунку рН буферної суміші на прикладі суміші, яка складається із слабкої кислоти і супряженої основи (солі слабкої кислоти), використовуючи закон діючих мас і, враховуючи вплив супряженої основи.

Дисоціація солі: $\text{MeAn} \leftrightarrow \text{Me}^+ + \text{An}^-$



Дисоціація слабкої кислоти у присутності солі слабкої кислоти:



Загальна рівноважна концентрація An^- буде складатися з концентрації An^- за рахунок дисоціації кислоти, яку позначимо $C_{\text{кисл}}$, і концентрації An^- за рахунок дисоціації солі $C_{\text{солі}}$.

Приймемо $x \ll C_{\text{солі}}$ і $x \ll C_{\text{кисл}}$, тоді вираз для константи дисоціації слабкої кислоти прийме наступний вигляд:

$$K_{\text{кисл}} = \frac{x \cdot C_{\text{солі}}}{C_{\text{кисл}}}; \quad x = [\text{H}^+]$$
$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{кисл}} \cdot C_{\text{кисл}}}{C_{\text{солі}}}; \quad \text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл}} - \lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{солі}}}.$$

Для буферної системи, що складається із слабкої основи і супряженої кислоти (солі слабкої основи), використовуючи ті ж міркування, можна отримати наступний вираз для розрахунку рН:

$$pH = 14 - pK_{осн} + \lg \frac{C_{осн}}{C_{соли}}.$$

Приклад 1. Розрахувати рН розчину, отриманого шляхом змішування 10 мл 0,2 М розчину пропіонової кислоти і 70 мл 2,0 М розчину пропіонату.

Рішення. При змішуванні розчину відбулося розбавлення, концентрація компонентів буферного розчину змінилася:

$$C_{кисл} = \frac{10 \cdot 0,2}{80} = 0,025 M; C_{соли} = \frac{2,0 \cdot 70}{80} = 1,75 M;$$

$$pH = pK_{кисл} - \lg \frac{C_{кисл}}{C_{соли}} = 4,87 - \lg \frac{0,025}{1,75} = 6,9.$$

Кількісна величина, яка характеризує здатність буферних розчинів підтримувати стале значення рН при додаванні до них сильних кислот і основ є буферна ємність (β). Кількість молів сильної кислоти або основи, додавання яких до одного літру буферного розчину змінює його рН на одиницю, називається *буферною ємністю* (β):

$$\beta = \frac{\Delta C_{кисл}}{\Delta pH}.$$

Максимальна буферна ємність звичайно спостерігається у тих розчинів, які містять рівні концентрації слабкої кислоти і її солі, слабкої основи і його солі. Буферна ємність тим більша, чим вища концентрація компонентів буферної суміші.

Приклад 2. Визначити, як зміниться рН амоніачної буферної суміші з концентрацією основи $C_{осн} = 0,1$ М і $C_{соли} = 0,1$ М при введенні до неї:

- а) 0,01 М НСІ;
- б) 0,05 М НСІ.

Рішення. Значення рН вихідної буферної суміші визначається за формулою: $pH = 14 - pK_{осн} + \lg \frac{C_{осн}}{C_{соли}} = 14 - 4,76 + \lg \frac{0,1}{0,1} = 9,24$.

При введенні у буферний розчин 0,01 М НСІ (випадок а) концентрація NH_4OH зменшиться за рахунок реакції нейтралізації NH_4OH і НСІ $C_{осн} = 0,10 - 0,01 = 0,09$ М, а концентрація солі NH_4Cl підвищується $C_{соли} = 0,10 + 0,01 = 0,11$ М:

$$pH = 14 - 4,76 + \lg \frac{0,09}{0,11} = 9,15$$

$$\Delta pH = 9,24 - 9,15 = 0,09,$$

тобто значення рН від введення 0,01 М НСІ практично не змінюється.

Аналогічно розмірковуючи (випадок б), отримаємо:

$$C_{осн} = 0,10 - 0,05 = 0,05 \text{ М}; C_{соли} = 0,10 + 0,05 = 0,15 \text{ М};$$

$$pH = 14 - 4,76 + \lg \frac{0,05}{0,15} = 8,77;$$

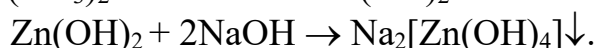
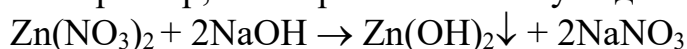
$$\Delta pH = 9,24 - 8,77 = 0,47.$$

Введення 0,05 М НСІ призвело до зміни рН буферного розчину на 0,5 одиниць.

Буферні системи відіграють велику роль не тільки в хімії. У тваринних і рослинних організмах також діють складні буферні суміші, підтримуючі сталим рН крові, лімфи та ін. рідин. Буферними властивостями володіє і ґрунт, якому властиво протидіяти зовнішнім факторам, які змінюють рН ґрунтового розчину.

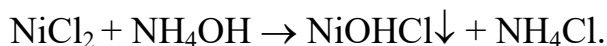
Буферні розчини використовують при виявленні катіонів: Al^{3+} , Cr^{3+} , Mg^{3+} та перехідних металів.

На відміну від катіонів V і VI груп гідроксиди катіонів IV групи проявляють амфотерний характер, тобто розчиняються у надлишку лугу:



Амфотерність гідроксидів IV групи катіонів застосовують для їх відокремлення від катіонів V і VI груп.

Солі катіонів IV і V груп гідролізуються. Нагадуємо що, *гідролізом* називається взаємодія солі з водою, у результаті якої утворюється кислота та основа, або основна чи кисла сіль:

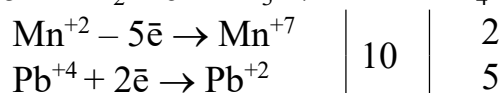
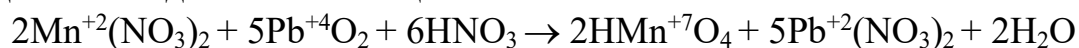


Знання сутності гідролізу та значення факторів запобігання та підсилення гідролізу слід використовувати при проведенні аналізу.

2. Застосування окиснювально-відновних властивостей деяких катіонів IV і V груп для їх якісного визначення

Для виділення і виявлення катіонів: Cr^{3+} , Sn^{2+} (IV група), Mn^{2+} (V група) застосовують окиснювально-відновні реакції (ОВР), що відбуваються у водних розчинах. У реакціях беруть участь іони елементів з різними ступенями окиснення. Тому, щоб правильно скласти рівняння реакції треба визначити ступені окиснення елементів, записати електронні рівняння реакцій, враховуючи умови проходження реакцій.

Реакції окиснення-відновлення – це такі реакції, за яких змінюються ступені окиснення елементів реагуючих речовин, тобто електрони переходять від одних іонів до інших. Реакція виявлення катіона Mn^{2+} :



Щоб реакція проходила в певному напрямку, необхідно вірно підібрати окисник для даної реакції, треба знати характеристику даного окисника, здатності приєднувати електрони. Такою кількісною характеристикою окисників і відновників є величина окиснювально-відновного потенціалу.

Окиснювально-відновний потенціал є кількісною характеристикою сили споріднення іонів або атомів до електрона. Зіставлення величини окиснювально-відновних потенціалів двох пар іонів або атомів дає можливість визначити напрямок реакції. З таблиці окиснювально-відновних потенціалів окисники розміщені за зростанням окиснювальних потенціалів зверху вниз. Кожний окисник може окислювати тільки відновники, які стоять вище за нього.

Приклад. Перманганат-іон здатний окислювати хлорид-іон Cl^- до вільної сполуки хлору Cl_2 , бо $e_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = +1,51\text{В}$ більший за $e_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = +1,361\text{В}$.
 $EPC = e_{\text{ок.}}^0 - e_{\text{відн.}}^0 > 0$.

3. Характеристика алюмінію, цинку, хрому, стануму (II і IV), арсенію (III і V) та їх сполук (розповсюдження, застосування)

Алюміній зустрічається майже у всіх органах людини. Вміст його може бути від 0,5 до 9 мг на 1 кг тканини. Фізіологічна роль алюмінію в організмі достатньо не вивчена. Незначні домішки алюмінію в харчових продуктах є нешкідливими, що особливо важливо, якщо врахувати що в останній час алюміній знаходить широке поширення в якості матеріалу для виготовлення посуду. Метал алюміній листовий, з якого виготовляють посуд, є достатньо очищеним і не містить сторонніх шкідливих домішок. Посуд литий, для виготовлення якого береться алюміній, який знаходиться в різних виробках, може містити шкідливі домішки у вигляді свинцю, цинку, вісмуту, кадмію і арсенію. Такий посуд повинен піддаватися серйозному санітарному контролю.

Цинк – мікроелемент, відіграє суттєву роль в синтезі ДНК і регуляції переносу генетичної інформації; забезпечує оборотність процесів денатурації ДНК. Бере участь у гормональній діяльності підшлункової залози, нормалізуючи жировий обмін. Важлива роль цинку в процесах загоювання ран і статевого дозрівання людини (специфічно впливає на функцію розмноження). Під впливом сполук цинку підсилюється активність статевих і гонадотропних гормонів гіпофізу. Завдяки іонам цинку відбувається активація в організмі ретинолу (вітаміну А), однієї з важливих функцій якого є утворення складного білку родопсину сітчатки ока. Цинк є складовою частиною організму усіх тварин. У кілограмі висушеної тканини тіла людини вміст цинку коливається від 120 до 980 мг. Цинк є біоелементом, необхідним для нормальної життєдіяльності організму. Тому вміст цинку в харчових продуктах є необхідним для підтримки нормальної життєдіяльності організму. Цинк в підвищених кількостях є шкідливим для організму. Тому залізний посуд, покритий цинком, заборонений для приготування і зберігання в ній їжі щоб уникнути забруднення останньої цинком. У відрах із оцинкованого заліза дозволяється тримають тільки воду. Його препарати широко застосовуються в медицині.

Хром – мікроелемент, що регулює вуглеводний обмін і рівень глюкози в крові. Хром зустрічається в організмі дуже часто, хоча і не постійно. Оксид хрому використовується в ортопедичній практиці для поліровки сталевих містоподобних протезів, зубів, коронок. Металевий хром – в зубопротезній

практиці. Сполуки хрому K_2CrO_4 , $K_2Cr_2O_7$ є отруйними і вимагають уважного поводження з ними. Металевий хром є досить стійким проти дії кислот і лугів. Хромований посуд і посуд, виготовлений з нержавіючої сталі не повинен мати перешкод для приготування їжі.

Станум застосовують для лудіння посуду, виготовленого з міді і заліза. Це роблять з метою запобігти отруєнню їжі сполуками міді і не допустити попадання в їжу сполук заліза, які є нешкідливими, надають неприємний вигляд і присмак їжі. За законодавством станум має бути очищеним і в ньому не повинно міститися стануму більше 1 %.

Арсеній. Фізіологічна роль арсенію в організмі до теперішнього часу не з'ясована, хоча відомо, що він входить до складу протоплазми клітин тіла людини і тварин. Вміст арсенію в тваринних тканинах коливається від 0,1 до 0,5 мг на 1 кг тканини. Арсеній і його сполуки є сильно отруйними. На цій підставі сполуки арсенію знаходять широке застосування для боротьби з шкідниками в сільському господарстві, а також в дератизації, тобто у боротьбі з щурами і мишами. При недбалому поводженні з миш'яковистими препаратами можливі отруєння людей через домашніх тварин. Тому необхідно на складах і в місцях застосування отрутохімікатів застосовувати суворі заходи обережності і контроль.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА

«Якісний аналіз катіонів IV аналітичної групи (Al^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , Zn^{2+} , Cr^{3+})» (рис. 6)

До IV аналітичної групи відносяться катіони р-елементів: Al^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} і d-елементів: Zn^{2+} , Cr^{3+} .

Ці іони мають високі заряди і невеликі іонні радіуси, тому вони проявляють сильну поляризуючу дію, що обумовлює утворення багатьох малорозчинних сполук (гідроксиди, фосфати, сульфід та ін.).

Іони р-елементів Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} і d-елементів Cr^{3+} з незавершеними електронними оболонками легко вступають в реакції окислення-відновлення, а також комплексоутворення (крім As (III, V), які використовуються у систематичному ході аналізу для відокремлення і виявлення катіонів цієї групи.

Гідроксиди катіонів IV групи проявляють амфотерні властивості, вони розчиняються у кислотах і лугах.

У водному розчині солі катіонів IV групи гідролізуються у різній мірі. Ця їх властивість використовується у систематичному ході аналізу для відокремлення $[Al(OH)_6]^{3-}$ і $[Sn(OH)_6]^{2-}$ у вигляді відповідних гідроксидів.

Арсен як елемент побічної підгрупи V групи періодичної системи має чітко виражені неметалічні властивості. Сполуки арсену (III) і арсену (V) у водних розчинах в залежності від рН середовища присутні в різних формах. Арсен (III) і арсен (V) у вигляді катіонів As^{3+} , As^{5+} присутні тільки в сильно кислому середовищі, в слабкокислих розчинах – у вигляді $HAsO_2$, $HAsO_3$ і H_3AsO_4 , в нейтральному і лужному середовищах – у вигляді аніонів AsO_3^{3-} (арсеніт-іон), AsO_4^{3-} (арсенат-іон). Всі сполуки арсену токсичні! Оксоаніони AsO_3^{3-} в лужному середовищі окиснюються H_2O_2 до арсенат-іонів.

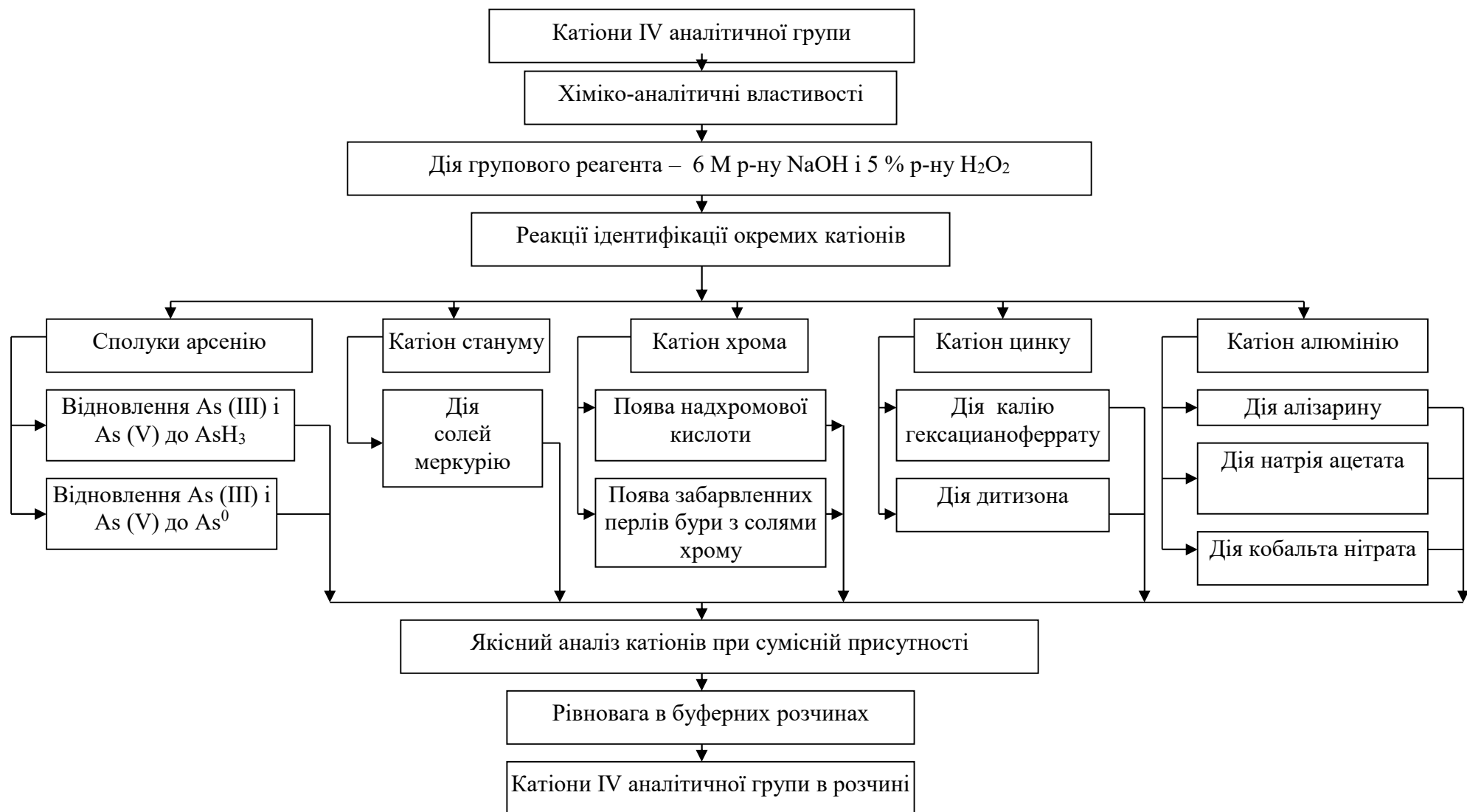


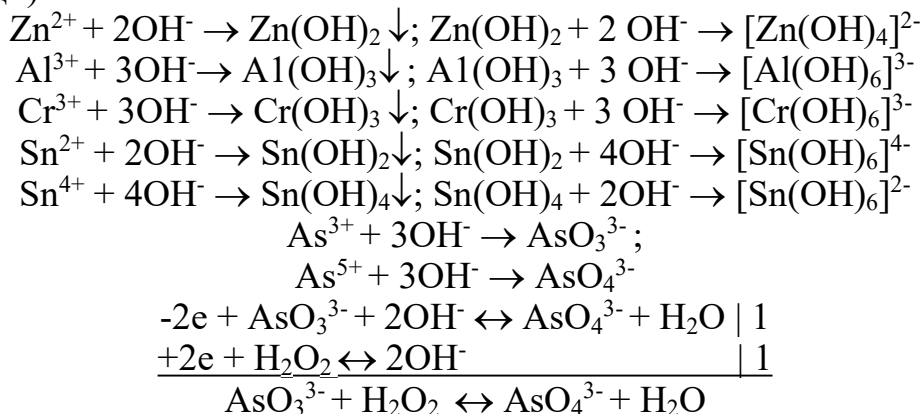
Рис. 6 Якісні реакції катіонів IV аналітичної групи Al^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} . Аналіз суміші катіонів IV аналітичної групи

Сполуки арсену (V) в лужному середовищі (вища ступінь окислення) знаходяться у вигляді оксоаніону – AsO_4^{3-} , тому не реагують з надлишком розчину луку і з розчином пероксиду водню.

Дія групового реактиву на катіони IV аналітичної групи

Груповим реагентом на катіони цієї групи є надлишок 6 М розчину NaOH у присутності 3 % розчину H_2O_2 при нагріванні (рис. 6).

Взаємодія катіонів IV групи із груповим реактивом (утворюються білі драглисті осадки):



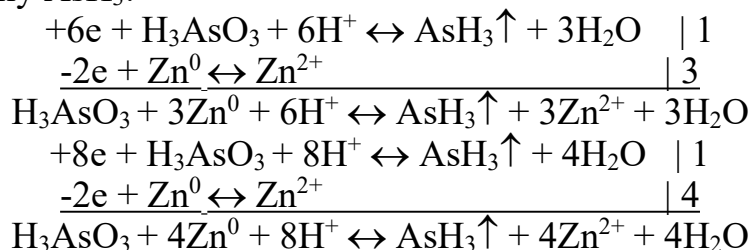
При дії групового реагенту спочатку випадають осадки гідроксидів відповідних катіонів (крім As (III і V)), які в надлишку NaOH розчиняються з утворенням гідроксоіонів $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{4-}$ і оксоаніонів AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} .

Введення в розчин пероксиду водню, який в лужному середовищі проявляє властивості окисника, сприяє переводу аніонів $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{4-}$ і AsO_3^{3-} у вищі ступені окиснення.

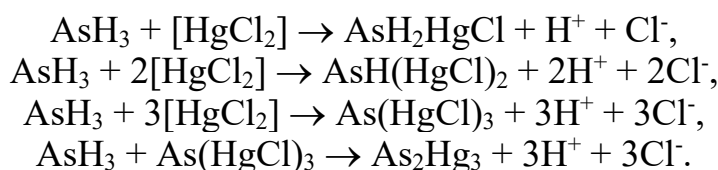
Якісний аналіз катіонів четвертої аналітичної групи

Реакція відновлення арсенію (III) і арсенію (V) металевим цинком (теоретично, бо сполуки миш'яку дуже отруйні!).

Металевий цинк в кислому середовищі відновлює As (III) і As (V) до газоподібного арсину AsH_3 :



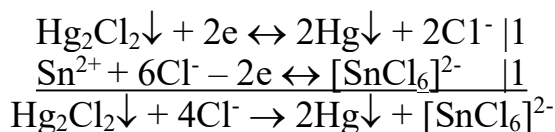
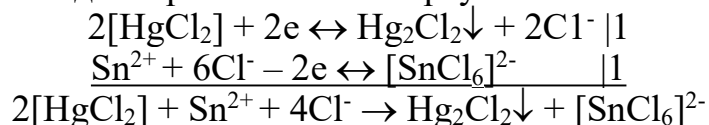
$\text{AsH}_3 \uparrow$, що виділяється, виявляють за почорнінням фільтрувального паперу, змоченого розчином HgCl_2 , за утворенням забарвлених в жовтогарячий і жовтий колір (в залежності від кількості арсену) сполук (реакція Зангер-Блека):



Ця реакція використовується для виявлення іонів арсену в систематичному ході аналізу катіонів IV аналітичної групи, а також для визначення домішок арсену у лікарських препаратах і в хіміко-токсикологічному аналізі.

Реакція катіона стануму (Sn^{2+})

Окиснення катіонів Sn^{2+} розчином меркурію (II) хлоридом, при цьому утворюється білий осад Hg_2Cl_2 , який швидко чорніє внаслідок його подальшого відновлення до дрібнодисперсної металеві ртуті:



Дослід. До 3-4 крапель розчину солі стануму (II) приливають 5 крапель води, а потім 3 краплі розчину солі меркурію (II).

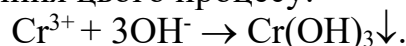
Ця реакція використовується для виявлення Sn^{2+} .

Реакція катіона хрому (Cr^{3+})

Розчин солей, які містять Cr^{3+} , мають зелений або фіолетовий колір.

Розчини солей, які містять хромат-іон (CrO_4^{2-}) мають жовтий колір, а дихромат-іон ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) – помаранчевий.

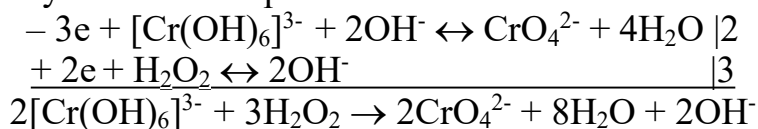
Окиснення Cr^{3+} пероксидом водню в хромат-іон (CrO_4^{2-}) в лужному середовищі. Солі Cr^{3+} з розчинами лугів утворюють осад хрому (III) гідроксиду сіро-фіолетового або сіро-зеленого кольору. Цей процес протікає багатостадійно. Сумарне рівняння цього процесу:



Дослід. До 2-3 крапель розчину солі хрому (III) приливають 4-5 крапель 2 М розчину натрію гідроксиду, 2-3 краплі 3 % розчину пероксиду водню і нагрівають пробірку декілька хвилин до переходу зеленого забарвлення розчину в жовте.

Гідроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$ – амфотерний, тому розчиняється в сильних кислотах і надлишку лугу.

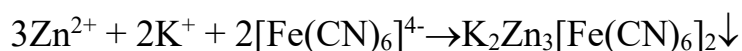
3 % розчин пероксиду водню, який входить до складу групового реагенту, легко окиснює гідроксоаніони $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ до хромат-іонів CrO_4^{2-} , розчин при цьому забарвлюється у жовтий колір:



Цю реакцію використовують в систематичному ході аналізу суміші катіонів для виявлення іонів Cr^{3+} .

Реакції на катіони цинку (Zn^{2+}).

1. *Гексаціаноферрат (II) калію* $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ утворює білий осад подвійної комплексної солі цинку і калію, нерозчинний в кислотах, але розчинний в лугах з утворенням гідроксикомплексів цинку:



Дослід. До одної краплі розчину солі цинку добавляють 2 краплі розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

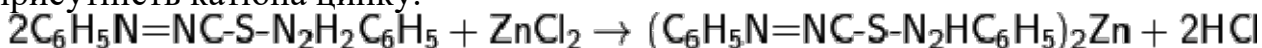
Ця реакція дозволяє виявити іони цинку в присутності іонів Al^{3+} і Cr^{3+} , які не утворюють осадів з $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Sn^{2+} і Sn^{4+} , які утворюють осаді при дії реагенту $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, заважають виявленню цинку, тому вони в аналізованому розчині повинні бути відсутні.

2. *Розчин тіодифенілкарбазону (дитизону) в хлороформі або чотирьоххлористому вуглеці* дає з катіоном цинку комплексну сіль яскраво-червоного кольору.

Дослід. Налийте в пробірку 2-3 краплі досліджуваного розчину. Додайте 5 крапель амоніачного буферного розчину і 5 крапель розчину дитизону. Перемішуйте скляною паличкою до тих пір, поки весь розчинник не випарується.

При наявності катіона цинку водний розчин приймає рожевий або червоний колір, а при його відсутності може з'явитися жовте забарвлення, обумовлене утворенням дитизонату натрію. Якщо рожеве або червоне забарвлення спостерігається тільки в шарі розчинника, то це ще не свідчить про присутність катіона цинку.

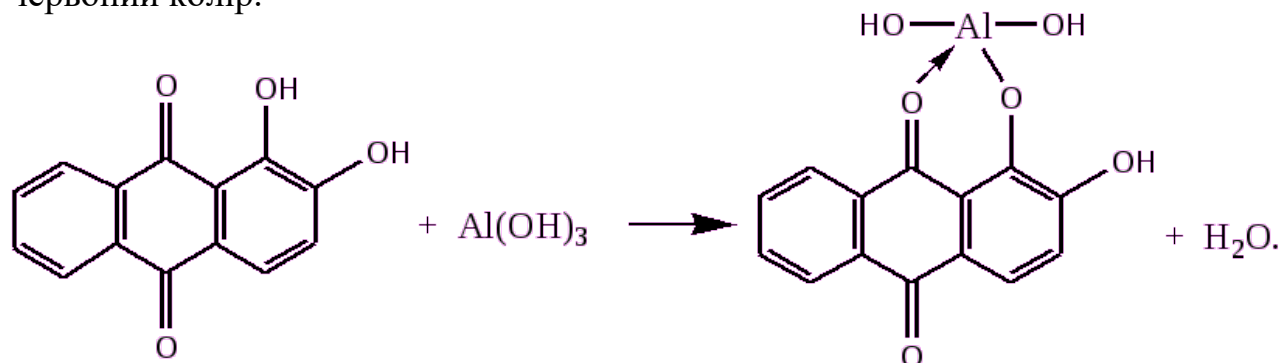


Чутливість реакції 0,025 мкг. Ця реакція використовується для дробового відкриття Zn^{2+} в присутності інших катіонів III групи.

Реакція катіона алюмінію (Al^{3+})

Алізарин (1,2-диоксиантрахінон – $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2\text{OH}$) утворює з катіоном алюмінію в амоніачному середовищі важкорозчинну внутрішньокмплесну сполуку яскраво-червоного кольору, яка називається «алюмінієвим лаком». Реакція виконується крапельним методом.

Дослід. До 2-3 крапель і розчину солі амонію добавте 5 крапель амоніаку, 2 краплі алізарину. Катіон алюмінію осаджується у вигляді гідроксиду алюмінію. При появі фіолетового кольору добавляють по краплям розчин оцтової кислоти до переходу фіолетового забарвлення розчину в рожево-червоний колір.



Відкриттю катіона алюмінію цим методом заважає присутність катіонів хрому, цинку, феруму (III), стануму (II). У випадку їх присутності поступають

таким чином: на смужку фільтрувального паперу поміщають краплю розчину фероціаніду калію $K_4[Fe(CN)_6]$. У центр плями вносять краплю досліджуваного розчину. Катіони, що заважають, осаджуються фероціанідом калію в центрі плями, а катіони алюмінію розміщуються в периферійній частині плями. Цю пляму витримують над парами амоніаку і перекреслюють капіляр, що містить алізарин. Потім знову обробляють парами амоніаку і висушують. При наявності катіона алюмінію периферійна частина плями, перекреслена алізарином, забарвлюється в помаранжево-червоний колір.

Самостійна робота студентів

1. Яке значення в аналізі катіонів IV аналітичної групи мають явища гідролізу, амфотерності та окиснювально-відновні реакції?
2. Які катіони належать до IV аналітичної групи?
3. Груповий реагент на катіони IV аналітичної групи. Відношення осадів гідроксидів катіонів IV аналітичної групи до надлишку реагента.
4. Дати характеристику дії групового реактиву на солі цинку, алюмінію, хрому.
5. Написати рівняння реакцій, які підтверджують амфотерні властивості цинк (II) гідроксиду, алюміній (III) гідроксиду.
6. Чим відрізняються сульфідні катіонів IV аналітичної групи від сульфідів і катіонів III групи?
7. Як встановити присутність у розчині арсенатів і арсенітів і якими реактивами їх можна ідентифікувати?
8. У хіміко-аналітичній лабораторії ідентифікували катіон алюмінію за допомогою реакції з алізарином. Результатом даної реакції є утворення внутрішньокмлексної солі або «алюмінієвого лаку». Якого кольору дана сполука?
9. У кислому середовищі іони As (III) і As (V) відновлюються металевим цинком до $AsH_3\uparrow$, що ідентифікують за почорнінням фільтрувального паперу. Яким реактивом змочують фільтрувальний папір для ідентифікації газоподібного миш'яковистого водню?
10. У хіміко-аналітичній лабораторії для створення необхідного рН середовища використовували ацетатний буферний розчин. Яке рівняння потрібно застосувати для розрахунку рН буферного розчину?
11. Одним буферів, які часто застосовуються є форміатна буферна суміш. З яких компонентів вона складається?
12. Гідроліз солей. Константа і ступінь гідролізу, фактори, що впливають на ступінь гідролізу.
13. З якою метою в систематичному ході аналізу катіонів IV групи до складу групового реагенту вводять пероксид водню?
14. Реакції перетворення і виявлення іонів стануму (II) в систематичному ході аналізу.
15. Реакції виявлення іонів Al^{3+} , Zn^{2+} .

Ситуаційні задачі для визначення вихідного рівня знань

- 1) У хіміко-аналітичній лабораторії визначали катіони IV аналітичної групи. Який реактив є груповим реагентом для цих катіонів?
- А. Груповий реагент відсутній.
Б. 1 М розчин H_2SO_4 + 3 % розчин H_2O_2 .

- В. 6 М розчин NaOH + C₂H₅OH.
- Г. 0,2 М розчин H₂SO₄ + C₂H₅OH.
- Д. 6 М розчин NaOH + 3 % розчин H₂O₂.

2) У лабораторії досліджували розчини із сумішами катіонів. Який розчин містить катіони тільки IV аналітичної групи?

- А. Al³⁺, Zn²⁺, Cr³⁺, As⁵⁺
- Б. Ba²⁺, Zn²⁺, Cr³⁺, As⁵⁺.
- В. Bi³⁺, Hg²⁺, Cr³⁺, As³⁺.
- Г. Al³⁺, Zn²⁺, Fe³⁺, Sb⁵⁺.
- Д. Fe³⁺, Cu²⁺, Cr³⁺, As⁵⁺.

3) У хіміко-аналітичній лабораторії досліджували розчин, що містить суміш катіонів IV аналітичної групи. За допомогою якого реактиву можна ідентифікувати катіон Zn²⁺ у присутності інших катіонів IV аналітичної групи ?

- А. Алізарину.
- Б. Натрію ацетату.
- В. Дитизона.
- Г. Олова (II) хлориду.
- Д. Кобальту нітрату.

Перевірй себе!

Еталони відповідей: 2 – А; 3– В.

Ситуаційні задачі для визначення кінцевого рівня знань

1) У хіміко-аналітичній лабораторії досліджували розчин, що містить сіль цинку. При взаємодії досліджуваного розчину з K₄[Fe(CN)₆] утворився білий осад подвійної солі. У якому середовищі повинна протікати дана реакція?

- А. Сильнокислому.
- Б. Сильнолужному.
- В. Нейтральному.
- Г. Слабкокислому.
- Д. Слабколужному.

2) Для ідентифікації солей алюмінію використовують їхню властивість при прожарюванні з Co(NO₃)₂ утворювати кобальту алюмінат. Якого кольору дана сполука?

- А. Синього.
- Б. Червоного.
- В. Зеленого.
- Г. Жовтого.
- Д. Фіолетового.

3) У хіміко-аналітичній лабораторії ідентифікували катіони стануму. У результаті певної реакції випав білий осад, що швидко почорнів. Який реактив використовувався?

- А. NaOH + H₂O₂.
- Б. Co(NO₃)₂.
- В. AgNO₃.
- Г. Hg₂Cl₂.
- Д. K₄[Fe(CN)₆].

Ситуаційні задачі підвищеної складності

1. Обчисліть рН ацетатної буферної суміші, що містить в 1 дм³ розчину 0,2 моль CH₃COONa і 0,2 моль CH₃COOH. Як зміниться рН цього розчину при додаванні 0,01 моль HCl?

2. Обчисліть рН аміачної буферної суміші, що містить по 0,5 моль NH₃ · H₂O і NH₄Cl в 1 дм³ розчину. Як зміниться рН цього розчину при додаванні 0,2 моль NaOH?

Перевірй себе!

Еталони відповідей: Завдання 1. рН = 4,76, після додавання HCl рН = 4,72.

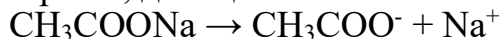
Приклад рішення завдань за темою «Рівноваги в буферних розчинах»

Умова завдання: Обчислити рН ацетатної буферної суміші, що містить в 1 дм³ розчину 0,2 моль кожного з компонентів. Як зміниться рН при додаванні до 1 дм³ суміші: 0,01 моль НСІ; 0,01 моль NaOH.

Рішення завдання: До складу ацетатної буферної суміші входить оцтова кислота і натрію ацетат. Оцтова кислота – слабкий електроліт і дисоціює за рівнянням: $\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$

$$K_a = [\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot$$
$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \text{p}K_a = 4,76$$

Ацетат натрію – сильний електроліт, дисоціює повністю:



У присутності одноіменних іонів рівновага дуже зміщена вліво, тобто рівноважну концентрацію молекул кислоти можна прийняти рівною її початкової концентрації: $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{кислоти}}$.

Так як оцтова кислота – слабкий електроліт, то майже всі іони CH_3COO^- утворюються внаслідок дисоціації солі: $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{солі}}$.

З рівняння обчислимо $[\text{H}^+]$:

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

Пролюграфмуємо рівняння і замінимо знаки на протилежні:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = \text{p}K_a - \lg \frac{C_{\text{кислоти}}}{C_{\text{солі}}}$$

$$C_{\text{кислоти}} = C_{\text{солі}} = 0,2 \text{ моль/дм}^3; \quad \text{pH} = 4,76 - \lg \frac{0,2}{0,2}.$$

Якщо до 1 дм³ суміші додати 0,01 моль НСІ, то внаслідок реакції між НСІ і CH_3COONa концентрація оцтової кислоти зростає до 0,21 моль/дм³, а концентрація CH_3COO^- -іонів знизиться до 0,19 моль/дм³.

$$\text{Тоді: } \text{pH} = 4,76 - \lg \frac{0,21}{0,19} = 4,72.$$

Якщо до 1 дм³ суміші додати 0,01 моля NaOH, то внаслідок реакції між NaOH і CH_3COOH концентрація оцтової кислоти знизиться до 0,19 моль/дм³, а концентрація CH_3COO^- зросте до 0,21 моль/дм³.

$$\text{Тоді: } \text{pH} = 4,76 - \lg \frac{0,19}{0,21} = 4,80.$$

Перевій себе!

Відповідь: рН = 4,76; рН = 4,72; рН = 4,80.

У випадку буферних розчинів, до складу яких входить слабка основа і його сіль, розрахунок рН проводять за допомогою рівняння:

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{основи}} + \lg \frac{C_{\text{основи}}}{C_{\text{солі}}}.$$

Тема 5. ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ. П'ЯТА АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ

Актуальність теми. До катіонів V аналітичної групи відносяться катіони s-елементів: Mg^{2+} , p-елементів – Sb^{3+} , Sb^{5+} , Bi^{3+} і d-елементів: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} . Ці елементи входять до складу багатьох лікарських засобів, наприклад, калію

перманганат (антисептик), вісмуту нітрат основний, магнію оксид (антидот при отруєнні миш'яком, складова частина препарату «Альмагель»), магнію сульфат (спазмолітик), магнію карбонат основний (в'язке), заліза сульфат (джерело надходження заліза при анеміях). Реакції ідентифікації катіонів V аналітичної групи використовують при встановленні дійсності лікарських препаратів, а також при дослідженні їх на вміст домішок.

Конкретні цілі.

- засвоїти теоретичний матеріал з питань, що стосуються властивостей сполук катіонів V аналітичної групи; фармакопейних реакцій на катіони V аналітичної групи; значення реакцій гідролізу солей, амфотерних властивостей гідроксидів, окисно-відновних реакцій (ОВР); окиснювально-відновні властивості елементів для аналізу катіонів V аналітичної групи; трактувати хімічні властивості катіонів V аналітичної групи і дію групового реагенту;
- на основі цих знань набути вміння проводити якісні реакції ідентифікації на катіони V аналітичної групи в розчинах; хід якісного аналізу катіонів V аналітичної групи при спільній присутності; робити спостереження і відповідні висновки з них.

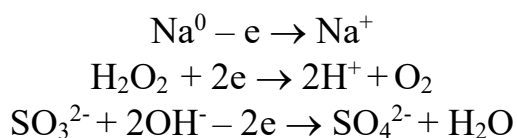
Теоретичні питання

1. ОВР в аналітичній хімії.
2. Застосування окиснювально-відновних властивостей деяких катіонів IV-VI груп для їх якісного визначення.
3. Характеристика магнію, сурми, вісмуту, феруму, мангану (розповсюдження, застосування).

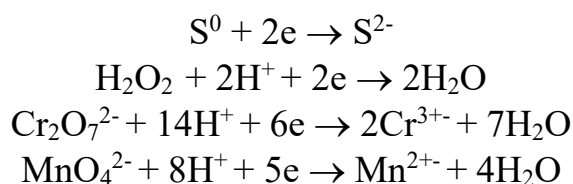
1. Окисно-відновні реакції в аналітичній хімії

ОВР – це реакції, які супроводжуються переходом електронів від одних часток (атомів, молекул та іонів) до інших, що призводить до зміни ступеней окиснення елементів.

Окиснення – це процес, при якому відбувається віддача електронів атомом, молекулою або іоном:



Відновлення – це процес, при якому відбувається приєднання електронів атомом, молекулою або іоном:



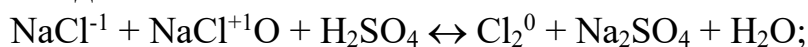
У якості *відновників* в аналітичній хімії більш за все застосовують: H_2O_2 , SnCl_2 , H_2S , H_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; в якості *окисників* – Cl_2 , Br_2 , H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , HNO_3 та ін.

До основних типів ОВР відносяться:

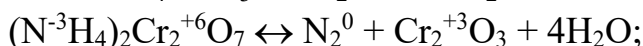
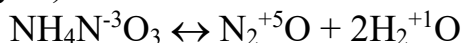
1) міжмолекулярні (елементи, що змінюють ступінь окиснення, знаходяться в складі різних молекул):



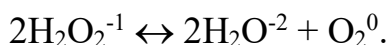
відновник окисник



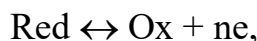
2) внутрішньомолекулярні (елементи, що змінюють ступінь окиснення, входять до складу однієї молекули):



3) реакції диспропорціювання (самоокиснення-самовідновлення) (атоми одного і того ж елемента по-різному змінюють ступінь окиснення):



У загальному вигляді окисно-відновний процес виражається таким чином:



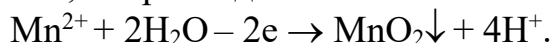
де: Red – відновник – частинка, що віддає електрони;

Ox – окисник – частинка, яка приймає електрони.

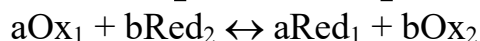
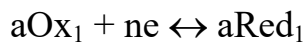
Таким чином, ми маємо діло зі сполученою окисно-відновною або редокс-парою.

В якості найпростіших редокс-пар можна навести наступні: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ і т.д. Обидві форми цих пар являють собою одноатомні іони, в яких здійснюється безпосередній перехід електронів від однієї частинки до іншої.

Частіше мають місце більш складні процеси, в яких одночасно переходять електрони і атоми, наприклад:



ОВР може проходити лише при безпосередній взаємодії окисника (окиснений форми) однієї сполученої редокс-пари з відновниками (відновленої форми) іншої сполученої редокс-пари. При цьому загальна редокс-реакція складається з двох окремих:



Таким чином, кожен ОВР можна навести як суму двох напівреакцій. Одна з них відображає перетворення окисника, а інша – відновника.

Залежність між реальним рівноважним окисно-відновним потенціалом електроду (потенціал електроду в нестартних умовах – E) і стандартним електродним потенціалом (E^0) передається рівнянням Нернста.

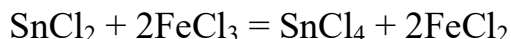
Існує наступне правило для утворення реакційного середовища, необхідного для оптимального протікання процесу: якщо в результаті ОВР накопичуються H^+ або OH^- , то необхідно створити середовище, яке проявляє протилежні властивості (лужне або кисле відповідно).

Крім того, для реакції потрібно брати компоненти (окисник і відновник), які реагують в однаковому середовищі. Інакше може виникнути пригнічення процесу.

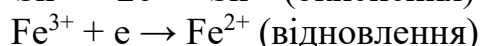
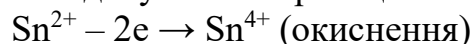
Рівноваги в окисно-відновних системах.

При окисненні ступінь окиснення підвищується, при відновленні – знижується. ОВР можна розділити на напівреакцію окиснення і напівреакцію відновлення.

Наприклад, реакцію



можна представити у вигляді суми напівреакцій:



У результаті реакції окиснення-відновлення окиснювач, наприклад Fe^{3+} , переходить із окисненої форми у відновлену Fe^{2+} , а відновник, наприклад Sn^{2+} , – з відновленої форми в окиснену Sn^{4+} . Тому, якщо реакція окиснення-відновлення оборотна, то в розчині завжди будуть перебувати в рівновазі дві рівноважні окисно-відновні системи. У наведеному вище прикладі – це система $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ і система $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$. Стан рівноваги ОВР характеризується величиною окисно-відновного потенціалу E , який можна виміряти експериментально або розрахувати по формулі Нернста.

При експериментальному визначенні окисно-відновного потенціалу різних редокс-пар вимірюють *електрорушійну силу (ЕРС)* гальванічного елемента, що представляє собою різницю рівноважних потенціалів обох складових його напівелементів. Кожний напівелемент даного гальванічного елемента містить відповідну окисно-відновну пару. Значення редокс-потенціалу вимірюють щодо якої-небудь стандартної пари, у якості якої прийнята пара $2\text{H}^+/\text{H}_2\uparrow$ за концентрації H^+ , рівної 1 моль/л, і тиску газоподібного водню, рівному 1 атм. Це так званий *стандартний (нормальний) водневий електрод*. Його потенціал умовно прийнятий рівним нулю. При 25°C і концентраціях окисненої і відновленої форм 1 моль/л результатом виміру ЕРС гальванічного елемента є стандартний окисно-відновний потенціал E^0 , який виражається у вольтах.

Водневий електрод може служити або катодом, або анодом, залежно від того, який напівелемент з'єднаний з ним.

Позитивний знак потенціалу вказує на те, що окиснена форма вимірюваної редокс-пари є більш сильним окиснювачем, ніж іон гідрогену. Негативний знак потенціалу означає, що відновлена форма даної редокс-пари є більш сильним відновником, ніж молекули H_2 .

Значення стандартних окисно-відновних потенціалів наводяться в довідкових таблицях. За величиною стандартних редокс-потенціалів можна судити про окисну і відновлювальну активність окиснювача і відновника, які складають пару.

Чим більший стандартний редокс-потенціал даної пари, тим більшим сильним окиснювачем є відповідна окиснена форма і тим більш слабким відновником – відновлена форма. Наприклад, $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,77\text{В}$. Очевидно, що

окиснена форма пари $2\text{H}^+/\text{H}_2\uparrow$, тобто H^+ є більш слабкими окиснювачами, ніж Fe^{3+} , а вільний H_2 , більш енергійним відновником, ніж Fe^{2+} . Так для пари Zn^{2+}/Zn : $E^0 = -0,76 \text{ В}$, то Zn^{2+} є ще більш слабким окиснювачем, а металевий Zn – ще більш сильним відновником, ніж молекули H_2 , і т.д.

Реальні, або рівноважні, потенціали процесів окиснення-відновлення можуть значно відрізнятись від стандартних.

Залежність рівноважних потенціалів від природи реагуючих речовин (вираховується через E^0), їхні концентрації, температури та інших факторів описується рівнянням Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ок}}^a}{a_{\text{відн}}^b},$$

де E – реальний (рівноважний) окисно-відновний потенціал даної пари, В;

E^0 – стандартний окисно-відновний потенціал, В;

$a_{\text{ок}}$ і $a_{\text{відн}}$ – активності окисненої і відновленої форм, моль/л;

R – універсальна газова стала, рівна $8,314 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$;

T – абсолютна температура, К;

F – число Фарадея, рівне 96500 Кл/моль ;

z – число електронів, які брали участь у напівреакції;

a і b – стехіометричні коефіцієнти.

Для розведених розчинів активності можуть бути замінені на рівноважні концентрації. Після підстановки числових значень констант і переведення натуральних логарифмів у десяткові рівняння (для 25°C) приймає вигляд:

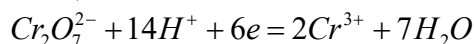
$$E = E^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{Ок}]^a}{[\text{Відн}]^b}.$$

Якщо в напівреакції беруть участь іони гідрогену, то їх концентрація входить до рівняння Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{Ок}]^a [\text{H}^+]^d}{[\text{Відн}]^b},$$

де d – стехіометричний коефіцієнт, що стоїть перед H^+ в напівреакції.

Наприклад, для напівреакції:



рівняння Нернста має вигляд:

$$E = E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ / 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}} + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}.$$

У випадку пар, де один з компонентів являє собою практично нерозчинну у воді речовину, газ або малодисоціюючу сполука, концентрація його є величиною постійної, тобто входить у величину E^0 , і тому не враховується в рівнянні Нернста.

Наприклад, для напівреакції $2\text{Cl}^- - 2e = \text{Cl}_2\uparrow$ рівняння Нернста має вигляд:

$$E = E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2};$$

для напівреакції $\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}^0$ рівняння Нернста має вигляд:

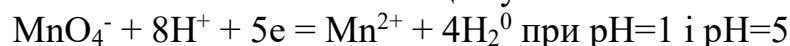
$$E = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{0,059}{2} \lg[Zn^{2+}];$$

для напівреакції $H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$ рівняння Нернста має вигляд:

$$E = E_{H_2O_2+2H^+/2H_2O}^0 + \frac{0,059}{2} \lg[H^+]^2.$$

На значення окисно-відновного потенціалу впливають концентрація компонентів редокс-пари, рН розчину, присутність у розчині комплексоутворювачів і т. д. Вплив усіх можливих факторів на величину потенціалу розчину слід враховувати при виконанні точних теоретичних розрахунків або коли вплив різних факторів проявляється в порівняльному ступені.

Приклад 1. Обчислити значення потенціалу системи:



$$[MnO_4^-] = [Mn^{2+}] = 1 \text{ моль/л}$$

Рішення. $E = E_{MnO_4^-+8H^+/Mn^{2+}+4H_2O}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$

$$\text{При рН=1: } E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg(10^{-1})^8 = 1,42 \text{ В.}$$

$$\text{При рН=5: } E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg(10^{-5})^8 = 1,04 \text{ В.}$$

Напрямок ОВР

Якісне визначення напрямку протікання окисно-відновних процесів полягає у порівнянні значень стандартних окисно-відновних потенціалів різних редокс-пар. При цьому виходять із наступних положень:

- 1) стандартні окисно-відновні потенціали є кількісною характеристикою як процесу відновлення, так і зворотнього йому процесу – окиснення;
- 2) окиснена форма редокс-пари з більшим значенням E^0 відіграє роль окисника стосовно відновленої форми пари з меншим значенням E^0 ;
- 3) чим більше E^0 , тим більш чітко виражена окисна здатність системи і тим менше – її відновлювальна здатність;
- 4) ОВР буде протікати в прямому напрямку тільки в тому випадку, якщо ЕРС, що обчислюється як $E_{ок}^0 - E_{відн}^0$, має позитивне значення, причому чим більше ЕРС, тим інтенсивніше протікає реакція;
- 5) окисно-відновні процеси йдуть у напрямку утворення більш слабких окисників і відновників.

Задача 1. Визначити, у якому напрямку і з якою інтенсивністю будуть протікати наступні реакції:



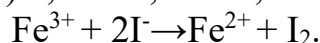
Рішення. При зіставленні значень E^0 окисно-відновних напівреакцій $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = +0,77V$; $E_{F_2/2F^-}^0 = +2,77V$; $E_{Cl_2/2Cl^-}^0 = +1,36V$; $E_{Br_2/2Br^-}^0 = +1,08V$; $E_{I_2/2I^-}^0 = +0,54V$ видно, що окиснити Fe^{2+} до Fe^{3+} можна дією F_2 , Cl_2 і Br_2 .

Обчислимо ЕРС реакцій:

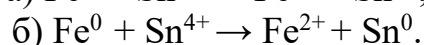
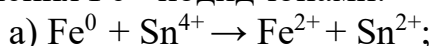
$$а) 2,77 - 0,77 = 2,00 V;$$

$$б) 1,36 - 0,77 = 0,59 V;$$

$$в) 1,08 - 0,77 = 0,31 V.$$



Найбільш сильно виражена окисна здатність у молекул F_2 , найменше – в Br_2 . Fe^{2+} не можна окиснити дією I_2 : ЕРС = $0,54 - 0,77 = -0,23 V$. Реакція буде протікати в напрямку відновлення Fe^{3+} йодид-іонами:



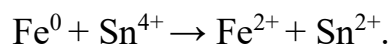
Задача 2. Визначити, яка реакція буде протікати, якщо на розчин $SnCl_4$ подіяти металевим залізом: $E_{Fe^{2+}/Fe^0}^0 = +0,44V$; $E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0 = +0,15V$; $E_{Sn^{4+}/Sn^0}^0 = +0,01V$.

Рішення. ЕРС реакцій:

$$а) 0,15 - (-0,44) = +0,59;$$

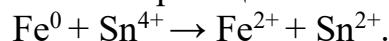
$$б) 0,01 - (-0,44) = +0,45 V.$$

В першу чергу протікає той процес, якому відповідає найбільша різниця стандартних редокс-потенціалів, буде проходити реакція відновлення Sn^{4+} до Sn^{2+} :



Змінюючи концентрації окремих компонентів яких-небудь окисно-відновних пар, можна значно змінювати і їх потенціали. При цьому напрямок реакції між такими парами стане зворотним тому, який очікується на підставі їх стандартних потенціалів.

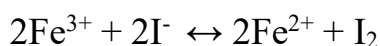
Наприклад, у титриметричному аналізі купрум визначають йодометричним методом, основаним на реакції



У цій реакції беруть участь пари Cu^{2+}/Cu^+ ($E^0 = +0,15V$) і $I_2/2I^-$ ($E^0 = +0,54V$). Судячи з величини стандартних потенціалів, варто було б очікувати, що реакція повинна протікати праворуч ліворуч, тому що йод – більш сильний окиснювач, ніж іони купруму. Однак, внаслідок малої розчинності осаду, що утворюється, CuI ($S_{CuI} = 10^{-6}$ моль/л), сильно знижується концентрація Cu^+ -іонів. При цьому спостерігається значне підвищення потенціалу системи до величини $E_{Cu^{2+}/CuI}^0 = +0,86V$, що перевищує потенціал системи $I_2/2I^-$. Внаслідок цього реакція взаємодії Cu^{2+} з I^- протікає практично до кінця ліворуч праворуч.

Причиною зміни напрямку реакції може бути не тільки зниження концентрації того або іншого іона в розчині в результаті утворення малорозчинної сполуки, але й зв'язування цього іона в досить міцний комплекс.

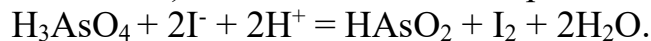
Наприклад, реакція виділення вільного йоду, при дії на розчин йодиду розчином солі феруму (3+):



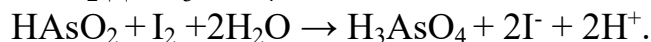
протікати не буде, якщо в розчин внести F^- , які зв'язують Fe^{3+} у комплексний іон $[FeF_6]^{3-}$ і тим самим знижують у розчині концентрацію окисненої форми в парі Fe^{3+}/Fe^{2+} .

Зміна напрямку окисно-відновного процесу може бути іноді наслідком зміни рН середовища.

Так, судячи з величин стандартних потенціалів пари $H_3AsO_4/HAsO_2$ ($E^0 = +0,56$ В) і $I_2/2I^-$ ($E^0 = +0,54$ В), між ними повинна протікати реакція:



Якщо ж реакцію проводять у присутності надлишку $NaHCO_3$, який підтримує рН розчину рівним ≈ 8 , окисно-відновний потенціал системи $H_3AsO_4 + 2H^+ / HAsO_2 + H_2O$ знизиться до величини $E^0 = -0,136$ В. У цих умовах йод буде окиснювати $HAsO_2$ до H_3AsO_4 :

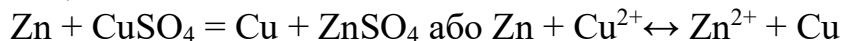


Можливість зміни напрямку реакції на протилежний виникає тоді, коли відповідні пари мають близькі за величиною стандартні потенціали.

Кількісною характеристикою напрямку і повноти протікання процесу є *константа рівноваги ОВР*.

У деяких випадках необхідно знати не тільки напрямок ОВР, але й наскільки повно вона протікає. Так, наприклад, у кількісному аналізі можна використовувати лише ті реакції, які практично протікають на 100 % (або наближаються до цього).

Ступінь протікання реакції зліва направо визначається константою рівноваги. Для реакції:



згідно із ЗДМ, можна записати

$$K = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]},$$

де K – константа рівноваги.

Константу рівноваги неважко розрахувати, знаючи стандартні потенціали обох окисно-відновних пар Zn^{2+}/Zn і Cu^{2+}/Cu . У рівняння підставимо значення E^0 відповідних редокс-пар і одержимо:

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg[Zn^{2+}];$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34 + \frac{0,059}{2} \lg[Cu^{2+}].$$

При рівновазі $E_{Zn^{2+}/Zn} = E_{Cu^{2+}/Cu}$, тоді

$$-0,76 + \frac{0,059}{2} \lg[Zn^{2+}] = +0,34 + \frac{0,059}{2} \lg[Cu^{2+}]$$

$$\text{або } \frac{0,059}{2} (\lg[Zn^{2+}] - \lg[Cu^{2+}]) = 0,34 - (-0,76)$$

$$\lg K = \lg[Zn^{2+}] - \lg[Cu^{2+}] = \frac{[0,34 - (-0,76)] \cdot 2}{0,059}$$

$$\lg K = \lg[Zn^{2+}] - \lg[Cu^{2+}] = \frac{[0,34 - (-0,76)] \cdot 2}{0,059} = 37,3$$

$$\text{або } K = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 1 \cdot 10^{37,3}.$$

Константа рівноваги показує, що цинк витісняє з $CuSO_4$ іони купруму доти, поки в розчині концентрація Cu^{2+} не стане у $2 \cdot 10^{37}$ разів менше, ніж концентрація іонів Zn^{2+} . Це означає, що розглянута реакція практично проходить до кінця.

Константа рівноваги для будь-якого оборотного окисно-відновного процесу виражається наступною формулою:

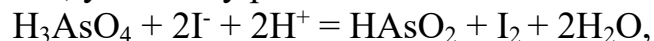
$$\lg K = \frac{(E_{ок}^0 - E_{відн}^0) \cdot z}{0,059},$$

де K – константа рівноваги реакції;

$E_{ок}^0$ і $E_{відн}^0$ – стандартні потенціали окиснювача і відновника;

z – кількість електронів, рівна найменшому кратному із числа електронів, відданих відновником і прийнятих окисника.

З формули видно, що константа рівноваги повинна бути тим більша, чим більша різниця стандартних потенціалів обох пар. Якщо ця різниця досить велика, тобто $\Delta E^0 \geq 0,23V$, реакція йде практично до кінця. Навпаки, при малій різниці потенціалів хімічне перетворення взаємодіючих речовин до кінця не піде, якщо не створити умов, які будуть сприяти зміщенню рівноваги в потрібному напрямку. Так, у випадку реакції:



константа рівноваги якої (відповідно різниці стандартних потенціалів $\sim 0,02V$) рівна всього ~ 10 , для досягнення практично повного протікання окисно-відновного процесу необхідно збільшити концентрацію H^+ додаванням до розчину концентрованої соляної кислоти.

Слід помітити, що на підставі величин стандартних потенціалів не можна зробити висновок про швидкість встановлення рівноваги, тому що іноді більшій різниці стандартних потенціалів відповідає менша швидкість реакції. Наприклад, реакція окиснення водню киснем, різниця стандартних потенціалів якої $1,23V$, протікає при кімнатній температурі з незмірно малою швидкістю. Навпаки, реакція окиснення киснем Fe^{2+} до Fe^{3+} іде набагато швидше, хоч різниця стандартних потенціалів у цьому випадку значно менша ($\sim 0,46V$). Факторами, що прискорюють реакції, що повільно протікають, є температура, концентрація, каталізатори і т. д.

Задача 1. Виходячи з константи рівноваги, передбачити ймовірність окиснення CuS і HgS нітратною кислотою:



$$E_{Hg^{2+}}^0 + S/CuS = +0,60V; E_{NO_3^- + 4H^+/NO + 2H_2O}^0 = +0,96V$$



$$E_{Hg^{2+} + S/HgS}^0 = +1,04V; E_{NO_3^- + 4H^+/NO + 2H_2O}^0 = +0,96V$$

Рішення. Знаходимо константу рівноваги реакції згідно з рівнянням:

$$\text{а) } \lg K = \frac{(0,96 - 0,60) \cdot 6}{0,059} \approx 36, \text{ звідки } K = 10^{36}$$

Більша величина константи показує, що рівновага цієї реакції практично повністю зміщена вправо, отже, CuS добре розчиняється в нітратній кислоті:

$$\text{б) } \lg K = \frac{(0,96 - 1,04) \cdot 6}{0,059} \approx -8, \text{ звідки } K = 10^{-8}$$

Мала величина константи означає, що рівновага цієї реакції практично повністю зміщено вліво, тобто HgS на противагу сульфїду міді практично не розчинний в нітратній кислоті.

2. Застосування окиснювально-відновних властивостей деяких катіонів V групи для їх якісного визначення

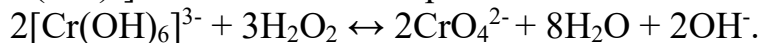
ОВР широко використовуються в якісному та кількісному аналізі.

В якісному аналізі ОВР використовуються для:

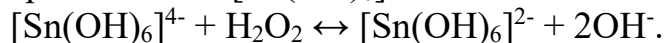
- переведення сполук з низших ступенів окиснення у вищі і навпаки;
- переведення малорозчинних сполук в розчин;
- виявлення іонів;
- видалення іонів.

Так реакції окиснення пероксидом водню в лужному середовищі використовуються в аналізі катіонів IV аналітичної групи для переведення сполук Sn (II), As (III), Cr (III) в гідроксо- та оксоаніони цих елементів до вищих ступенів окиснення.

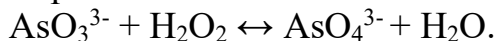
Наприклад, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ окиснюються в хромат іони:



$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{4-}$ – в гідроксоаніони $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$:



Арсеніт іони AsO_3^{3-} – в арсенат іони AsO_4^{3-} :



В той же час вказаний реагент окиснює одночасно в кислому середовищі і деякі іони V I VI аналітичної групи: $\text{Sb}(\text{III}) \rightarrow \text{Sb}(\text{V})$, $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$.

3. Характеристика вісмута, феруму, магнію, марганцю, сурми, заліза, (розповсюдження, застосування)

Вісмут – мікроелемент. Біологічна роль не вивчена. Вісмут, у зв'язку з посиленням металевих властивостей важче взаємодіє з сірковмісними сполуками і легше – із сполуками, що містять аміногрупи. Цим можна пояснити токсичність солей вісмуту, які гнітять ферменти, що містять групу – NH_2 . Сполуки вісмуту застосовуються в медичній практиці. Вісмут і його препарати проявляють бактерицидну, бактеріостатичну, протизапальну і адсорбуючу дію. Солі вісмуту, як і інших важких металів, при зовнішньому застосуванні взаємодіють з білками клітин, утворюючи альбумінати. Густина альбумінатів залежить від металу, концентрації його розчину і т.д. з цим пов'язана різниця в дії солей важких металів (від припікальної до в'язучої). При надходженні до стравоходу солі вісмуту проявляють в'язучу, місцеву протизапальну,

протипроносну і протимікробну дію. Протипроносний ефект обумовлений здатністю вісмуту зв'язувати сірководень (фізіологічний стимулятор моторики кишок) і утворювати плівку альбумінату на поверхні кишок, яка захищає чутливі нервові волокна від надмірного роздратування. При цьому зникає біль і рефлекторно підсилюється перистальтика кишок. Нітрат вісмуту основний застосовується внутрішньо при виразковій хворобі шлунку і дванадцятипалої кишки, ентеритах, колітах – в дерматології у вигляді мазей і паст. Оксид вісмуту в якості 3 % входить до складу порошку «Вісфат», який застосовується в стоматологічній практиці як пломбувальний матеріал, а також для фіксації коронок, фасеток, вкладок, мостоподібних протезів.

Ферум – мікроелемент. Локалізується в еритроцитах, а також у дихальних ферментах цитохромах. Ферум входить до складу ферментів гемоглобіну, цитохромів, каталаз, пероксидаз та ін. Ферум бере активну участь в окисно-відновних процесах організму, в імунобіологічних реакціях, необхідних для процесів росту і кровотворення. Нестача феруму приводить до розвитку анемії. Препарати: залізо відновлене, застосовується для лікування анемії; ферамід – комплекс заліза з амідом нікотинової кислоти – протианемічний засіб; хлорид феруму (III) застосовується як кровоспинний засіб, зовнішньо.

Магній – макроелемент, внутрішньоклітинний іон. Топографія в організмі людини: дентин і емаль зубів, кістки кістяка, кістякові м'язи, нирки, мозок, печінка, серце. Великий вміст магнію в рослинах, він у якості комплексоутворювача входить до складу хлорофілу. Біогенна роль: залежно від концентрації блокує або забезпечує нервово-м'язову передачу; гнітить центр подиху, судино-рухальний центр, внаслідок чого знижує артеріальний тиск; компонент і активатор деяких ферментів; стимулює перистальтику кишечника і жовчовиділення. Препарати магнію: сульфат магнію застосовують при судомомах, гіпертонічній хворобі, захворюваннях жовчного міхура або жовчних шляхів, для знеболювання пологів, як проносний засіб; тіосульфат магнію застосовується аналогічно сульфату магнію, не виявляє проносного ефекту; у якості антацидних засобів при виразковій хворобі шлунку і дванадцятипалої кишки, гіперацидному гастриті використовують трисилікат магнію, оксид магнію, пероксид магнію.

Манган – відноситься до найважливіших біоелементів (мікроелементів) і є компонентом безлічі ферментів, виконуючи в організмі численні функції. Манган активно впливає на обмін білків, вуглеводів і жирів; значно впливає на життєдіяльність живих організмів. Важливою також вважається здатність мангану підсилювати дію інсуліну і підтримувати певний рівень холестерину в крові. У присутності мангану організм повніше використовує жири. У більшості випадків манган не є структурним компонентом ферментів, але впливає на їхню каталітичну активність. Основні біологічні функції мангану: бере участь у синтезі й обміні нейромедіаторів у нервовій системі, перешкоджає вільно-радикальному окисненню, забезпечує стабільність структури клітинних мембран, забезпечує нормальне функціонування м'язової тканини, бере участь в обміні гормонів щитовидної залози (тироксин), розвиток сполучної тканини, хрящів і костей, підсилює гіпоглікемічний ефект інсуліну.

Манган підвищує гліколітичну активність, підвищує інтенсивність утилізації жирів. Манган знижує рівень ліпідів в організмі, протидіє жировій дегенерації печінки, бере участь у регуляції обміну вітамінів С, Е, групи В, холіну, купруму, бере участь у забезпеченні повноцінної репродуктивної функції, необхідний для нормального росту і розвитку організму. Препарати: перманганат калію (марганцевокислий калій, марганцівка); манган хлористий 4-водневий, мангана хлорид (II) тетрагідрат. Багато мангану міститься в житньому хлібі, пшеничних і рисових висівках, сої, горосі, картоплі, буряку, помідорах, чорниці та у деяких лікарських рослинах (багно, вахта трилиста, перстач, евкаліпт). Дуже багаті манганом кава і чай. Порівняно багаті цим мікроелементом крупи (у першу чергу вівсяна і гречана). Неочищені хлібні злаки, горіхи, покриті листям овочі і чай багаті манганаом, тоді як очищене зерно, м'ясо і продукти, які щодня вживаються, містять лише невеликі кількості мангану.

Сурма – мікроелемент. Біологічна роль не вивчена. Сполуки сурми застосовуються в медичній практиці. Сульфід сурми (V) застосовується як відхаркувальний засіб.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА.

«Якісний аналіз катіонів V аналітичної групи»

До V аналітичної групи відносяться катіони s-елементів – Mg^{2+} , p-елементів – Sb (III), Sb (V), Bi^{3+} і d-елементів – Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} . Внаслідок сильної поляризуючої дії катіонів V аналітичної групи багато із сполук (гідроксиди, сульфід, фосфати) не розчиняються у воді. У воді розчиняються хлориди, броміди, нітрити, нітрати, ацетати, сульфати катіонів V аналітичної групи.

Груповим реагентом на катіони V аналітичної групи є концентрований розчин амоніаку, який осаджує їх у вигляді гідроксидів, нерозчинних у надлишку реагенту.

Подальший хід аналізу катіонів V аналітичної групи оснований на різній розчинності гідроксидів цих катіонів в концентрованих розчинах солей амонію, кислотах, а також на використанні різних ОВР і реакцій осадження цих катіонів.

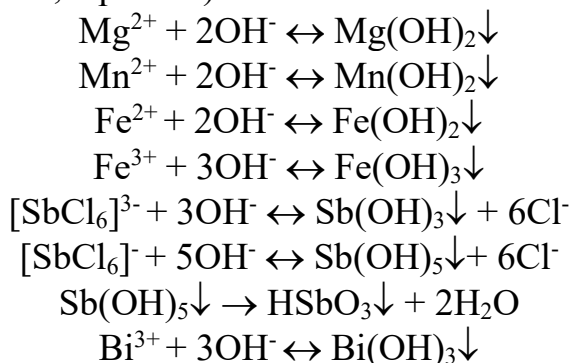
Сполуки Fe^{3+} – жовто-бурого кольору, Fe^{2+} – світло-зеленого; розчини сполук інших катіонів – безбарвні.

Дія групового реагенту на катіони V аналітичної групи

Дослід. До 6-8 крапель розчинів солей катіонів V аналітичної групи додають по 5-6 крапель 2М розчину натрію гідроксиду. Кожний осад поділяють на три частини і перевіряють їх відношення до надлишку луку, мінеральної кислоти, насиченого розчину амонію хлориду.

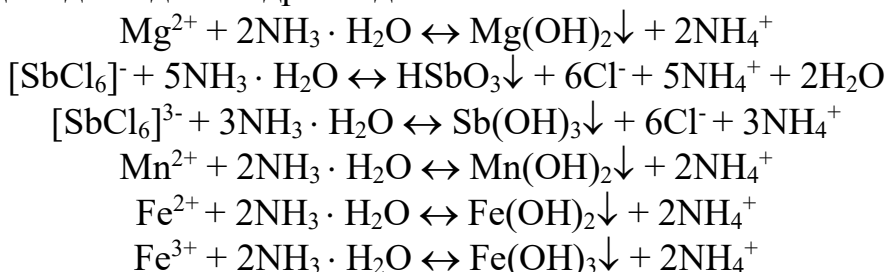
Із лугами катіони магнію, мангану, вісмуту і сурми утворюють білі аморфні осаді гідроксидів, зелені – гідроксидів феруму (II) і червоно-бурі – гідроксидів феруму (III), нерозчинні у воді, лугах (крім гідроксидів Sb (III) і Sb (V) – за рахунок аморфних властивостей) і розчині амоніаку (крім

гідроксидів магнію, мангану (II) і феруму (II)), але розчинні в мінеральних кислотах (нітратній, соляній, сірчаній):

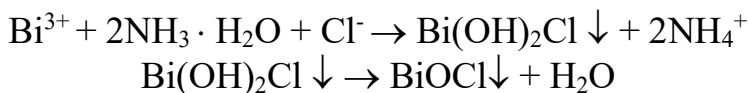


Дія 2М розчину амоніаку

При дії розчину амоніаку на розчини катіонів V аналітичної групи випадають осади відповідних гідроксидів:



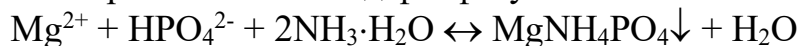
Катіони вісмуту при дії розчину амоніаку утворюють білий осад основної солі, склад якої змінюється в залежності від концентрації розчину, температури:



Дослід. До 2-3 крапель розчинів солей катіонів V аналітичної групи добавляють NH_4OH до утворення осаду, а потім його надлишок.

Реакція катіона магнію (Mg^{2+})

Гідрофосфат натрію Na_2HPO_4 дає з катіоном Mg^{2+} , при наявності хлориду амонію, білий кристалічний осад фосфату магнію-амонію MgNH_4PO_4 :



Дослід. До 1-2 крапель розчину магнію хлориду прибавляють 5 крапель дистильованої води, по 2 краплі розчину амонію хлориду і 2М розчин амоніаку, 1 краплю розчину гідрофосфату натрію Na_2HPO_4 .

Спочатку амоніак нейтралізує соляну кислоту, утворюючи хлорид амонію. NH_4Cl , який перешкоджає утворенню білого амфотерного осаду $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Хлорид амонію додають, щоб не випав амфотерний осад $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Після закінчення реакції випадає характерний кристалічний осад фосфат магнію-амонію MgNH_4PO_4 .

Умови проведення дослідів:

1. Реакцію проводять в амоніачному середовищі при $\text{pH} > 6$.

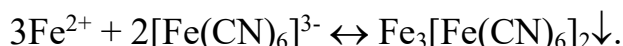
2. Надлишок хлориду амонію заважає випаданню осаду $MgNH_4PO_4$, тому не слід брати надлишок соляної кислоти.

3. Катіони усіх аналітичних груп, крім першої, можуть заважати проведенню реакції.

Реакція катіона феруму (Fe^{2+})

Розчини солей Fe^{2+} забарвлені в блідо-зелений колір, розбавлені розчини безбарвні.

Гексаціаноферат (III) (фериціанід) калію $K_3[Fe(CN)_6]$ дає з Fe^{2+} синій осад «турнбулевої синьки»:



Дослід. До 2-3 крапель розчину феруму (II) хлориду прибавляють 2 краплі розчину $K_3[Fe(CN)_6]$.

Умови проведення дослід:

1. $pH < 3$.

2. Вільний луг руйнує «турнбулеву синьку».

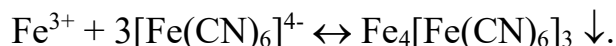
Осад не розчиняється в кислотах.

Реакція специфічна і дозволяє виявити Fe^{2+} роздрібним методом.

Реакції катіона феруму (Fe^{3+})

Розчини солей феруму Fe^{3+} мають жовтий або червоно-бурий колір.

Гексаціаноферат (II) (фероціанід) калію $K_4[Fe(CN)_6]$ дає з катіоном Fe^{3+} темно-синій осад «берлінської блакиті»:



Дослід. До 2-3 крапель розчину феруму (III) хлориду прибавляють 2 краплі розчину $K_4[Fe(CN)_6]$.

Умови проведення дослід:

1. $pH < 3$ (1-2 краплі соляної кислоти). При сильному підкисленні осад розчиняється.

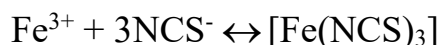
2. Вільні луки руйнують «берлінську блакить».

3. Надлишок $K_4[Fe(CN)_6]$ розчиняє осад.

Реакція специфічна і дозволяє виявити Fe^{3+} роздрібним методом.

1. Дія амонію тіоціанату

NH_4CNS утворює з Fe^{3+} розчин комплексної солі феруму криваво-червоного кольору:



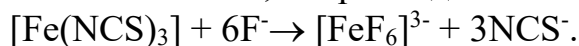
Дослід. До 2-3 крапель розчину феруму (III) хлориду прибавляють краплю розчину амонію тіоціанату. Вносять до забарвленого розчину декілька кристалів амонію фториду.

Умови проведення дослід:

1. $pH = 2$.

При надлишку тіоціанат-іонів утворюються комплексні солі різного складу: $[Fe(NCS)_4]^-$; $[Fe(NCS)_5]^{2-}$; $[Fe(NCS)_6]^{3-}$.

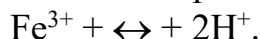
Виявленню Fe^{3+} з тiocіанат-іонами заважають аніони (F^- , PO_4^{3-} та ін.), які утворюють з Fe^{3+} більш стійкі комплекси, наприклад:



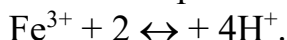
2. Дія сульфосаліцилової кислоти

Сульфосаліцилова кислота утворює з катіонами феруму (III), (II) комплекси різного кольору в залежності від рН розчину.

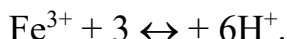
При рН = 1,8-2,5 утворюється комплекс фіолетового кольору:



При рН = 4-8 утворюється комплекс червоного кольору:



При рН = 8-11 утворюється комплекс жовтого кольору:

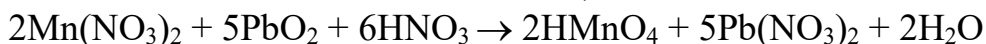


Дослід. В пробірку помістити 2-3 крапель розчину феруму (III) хлориду і перевіряють рН за допомогою універсального паперу. Розчином 2М хлороводневої кислоти або 2М розчином амоніаку доводять рН розчину і додають 2-3 краплі розчину сульфосаліцилової кислоти.

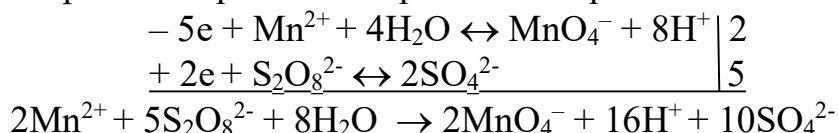
3. Реакції катіона мангану (Mn^{2+})

Розчини солей мангану мають блідо-рожеве забарвлення, а розбавлені розчини безбарвні.

1. Окиснення Mn^{2+} у MnO_4^- дозволяє відкрити катіон мангану в присутності катіонів усіх аналітичних груп. У ролі окиснювачів можна використовувати оксид пльомбуму (IV), персульфат амонію та ін., окиснювально-відновний потенціал яких вище 1,52 В.



Сильні окисники, наприклад, персульфат амонію, окиснюють Mn^{2+} до іонів MnO_4^- , які забарвлюють розчин в червоний колір:



Дослід. До 4-5 крапель 2М розчину нітратної кислоти додають 2 краплі розчину нітрату аргентуму, невелику кількість кристалічного амонію персульфату і нагрівають до 50-60°C. В нагріту суміш вносять за допомогою скляної палички одну краплю розбавленого розчину мангану сульфату і перемішують.

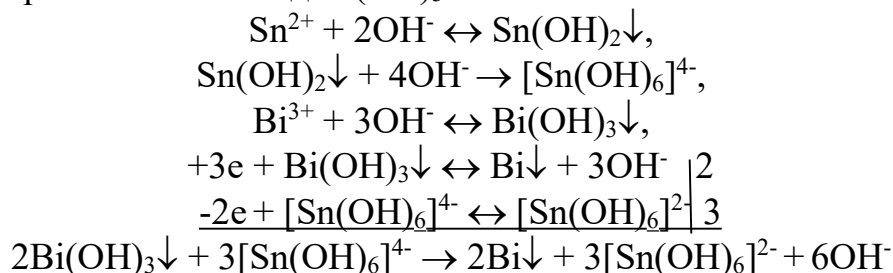
Катіони мангану окиснюються в марганцеву кислоту малинового кольору.

Реакція протікає при нагріванні і в присутності солей аргентуму (каталізатор). Цю реакцію використовують для виявлення іонів мангану (II) в систематичному ході аналізу.

Реакція катіона вісмуту (Bi^{3+})

Відновлення Bi^{3+} до металічного вісмуту. При змішуванні розчинів SnCl_2 і надлишку NaOH утворюються гексагідрокстаніт (II)-іони $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{4-}$.

Гексагідрокстаніт (II)-іони відновлюють Bi^{3+} до металічного вісмуту чорного кольору. $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{4-}$ стійкі тільки в лужних розчинах. Катіони вісмуту в цих умовах утворюють білий осад $\text{Bi}(\text{OH})_3$:



Дослід. До 3 крапель розчину хлориду стануму (II) додають розчин натрію гідроксиду до утворення осаду і його розчинення. До одержаного розчину додають 1-2 краплі розчину солі вісмуту.

Повинен з'явитися чорний осад металевого вісмуту.

Умови проведення досліду:

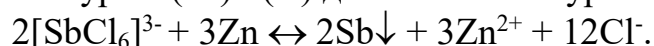
1. Хлорид стануму (II) повинен бути свіжоприготовлений.
2. Не потрібно брати великого надлишку лугу.
3. Проведенню реакції заважають іони аргентуму і меркурію.

При виконанні реакції виявлення катіонів вісмуту слід уникати надлишку концентрованого лугу і нагрівання, так як в цих умовах може випасти чорний осад $\text{Sn}\downarrow$ внаслідок реакції диспропорціювання:



Реакція катіона сурми (Sb^{3+})

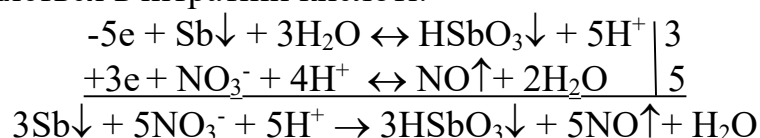
Відновлення Sb^{3+} до металічної сурми: металічний цинк на нікелевій пластинці відновлює іони сурми (III) і (V) до металічної сурми:



Дослід. На нікелеву пластинку наносять 1-2 краплі розчину солі сурми і опускають гранулу цинку. Через деякий час поверхня пластинки під краплею стане чорною від металічної сурми.

Утворену чорну пляму промивають дистильованої води і досліджують її відношення до концентрованої хлороводневої кислоти.

Нікелева пластинка утворює з цинком гальванічну пару, в якій позитивним електродом є Ni , а негативним – Zn . Нікель отримує електрони, які віддає йому цинк, і передає їх іонам сурми, які відновлюються до металу. Осад металеві сурми на нікелевій пластинці не розчиняється в хлороводневій кислоті, але розчиняється в нітратній кислоті:



Систематичний хід аналізу суміші катіонів V аналітичної групи

Під час систематичного ходу аналізу катіонів V групи слід враховувати такі властивості їхніх сполук: здатність до гідролізу солей стибію та вісмуту, розчинність магнію гідроксиду у розчині амонію хлориду (рис. 7).

1. *Органолептичний аналіз.* Якщо досліджуваний розчин має забарвлення (зелене або жовто-коричневе), це свідчить про присутність у розчині солей феруму (II і III). Наявність осаду у досліджуваному розчині свідчить про присутність у досліджуваному розчині продуктів гідролізу солей вісмуту і стибію (III і V).

2. *Попередні проби.* Проба з $K_4[Fe(CN)_6]$: поява синього осаду свідчить про присутність у досліджуваному розчині Fe^{3+} . Проба з $K_3[Fe(CN)_6]$: поява синього осаду свідчить про присутність у досліджуваному розчині Fe^{2+} .

3. Систематичний хід аналізу.

Виявлення катіонів Sb^{+3} , Sb^{+5} , Bi^{+3} . Осад продуктів гідролізу солей стибію і вісмуту відділяють від досліджуваного розчину центрифугуванням. До осаду 1 додають розчин тартратної кислоти – в розчин 2 переходять солі стибію, в осаді 2 залишаються солі вісмуту. Суміш центрифугують. В розчині 2 виявляють солі стибію (III) за допомогою реакції з натрію тіосульфатом, солі стибію (V) – реакціями з метиловим фіолетовим, родаміном В, відновленням до стибію (III) з наступним виявленням стибію (III).

Нерозчинний у тартратній кислоті осад 2 основної солі вісмуту розчиняють у розчині хлоридної кислоти і виявляють за допомогою реакцій з калію йодидом, або натрію станнітом у лужному середовищі.

Виявлення катіонів Fe^{+3} , Mn^{+4} , Mg^{+2} . До центрифугату 1 додають розчин гідроксиду натрію і пероксиду водню при нагріванні. В осад 3 випадають $Mg(OH)_2$, MnO_2 , $Fe(OH)_3$, які відцентрифугують. До осаду 3 додають насичений розчин хлориду амонію. В розчин переходить $MgCl_2$, який виявляють реакціями з 8-оксихіноліном, з натрію гіпойодитом, з магnezонами. До осаду 3, що містить MnO_2 і $Fe(OH)_3$ додають розчин хлоридної кислоти; в розчин переходить $FeCl_3$, який виявляють реакціями з калію тіоціанатом і $K_4[Fe(CN)_6]$. До осаду, що містить MnO_2 , додають розчин нітратної кислоти і пероксиду водню; утворюється $Mn(NO_3)_2$, який виявляють реакціями з плюмбуму (IV) оксидом і натрію вісмутатом.

Самостійна робота студентів

1. Чи можна використати для відділення катіонів V аналітичної групи гідроксид натрію?

2. Використання процесів гідролізу в аналізі катіонів V аналітичної групи.

3. Які характерні реакції можна використати для виявлення катіонів V аналітичної групи у попередніх пробах?

4. Запропонувати характерні реакції катіонів V аналітичної групи для проведення дробового аналізу суміші цих катіонів.

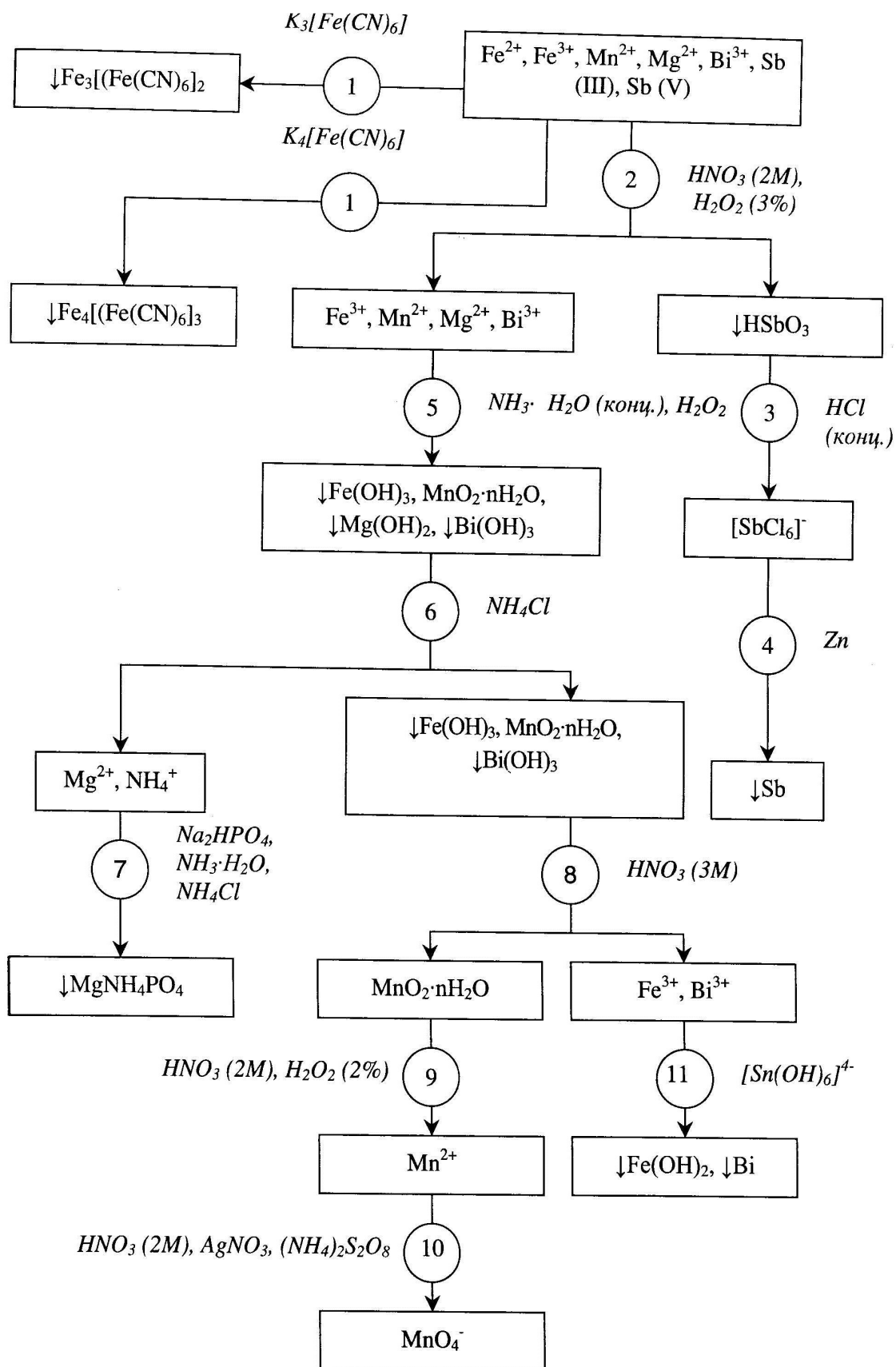


Рис. 7 Якісні реакції катіонів V аналітичної групи

5. Для виявлення яких катіонів V аналітичної групи використовуються ОВР?

6. Напишіть реакції, які дозволяють розрізнити катіони V аналітичної групи з різним ступенем окиснення.

7. Як можна відрізнити катіони стибію від катіонів арсену при проведенні реакції Марша?

8. До розчину, що містить катіони V аналітичної групи (кислотно-основна класифікація), додали розчин амонія тіоціоната. Розчин забарвився в червоний колір. Це свідчить про присутність яких катіонів в розчині?

9. У якісному аналізі за певних умов специфічним реагентом на катіони Fe^{3+} є $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Вкажіть колір осаду.

10. Укажіть реагент для виявлення Sb (III).

11. Укажіть реагент і умови для виявлення Mn^{2+} .

Ситуаційні задачі для визначення вихідного рівня знань

1) *Виберіть реагент для виявлення Fe (III):*

А. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$;

В. $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$;

Д. $\text{K}_3[(\text{Fe}(\text{CN})_6)]$.

Б. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;

Г. $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})_2]$;

2) *Виберіть реагент для відділення іонів Sb (III), (V) від решти катіонів V аналітичної групи в систематичному ході аналізу:*

А. $\text{HCl} + 3\% \text{H}_2\text{O}_2$;

Г. $\text{HNO}_3 + 3\% \text{H}_2\text{O}_2$;

Б. $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 3\% \text{H}_2\text{O}_2$;

Д. $\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\% \text{H}_2\text{O}_2$.

В. $\text{HCOOH} + 3\% \text{H}_2\text{O}_2$;

3) *До п'ятої групи катіонів відносяться катіони Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Sb(III), Sb(V). Вкажіть груповий реагент на цю групу катіонів:*

А. розчин $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;

В. розчин H_2S ;

Д. розчин HCl .

Б. розчин H_2SO_4 ;

Г. розчин HNO_3 ;

Перевірй себе!

Еталони відповідей: 1 – Д, 3 – А.

Ситуаційні задачі для визначення кінцевого рівня знань

1) *Виберіть реагент для виявлення катіонів Fe (II):*

А. KCN ;

В. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;

Д. $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$.

Б. $\text{Fe}(\text{SCN})_3$;

Г. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;

2) *Виберіть реагент для виявлення катіонів Fe (III):*

А. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$;

В. $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$;

Д. $\text{K}_3[(\text{Fe}(\text{CN})_6)]$.

Б. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;

Г. $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})_2]$;

3) *Виберіть реагент для виявлення Bi^{3+} :*

А. $\text{Na}_4[\text{Sn}(\text{OH})_6]$;

В. $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$;

Д. $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$.

Б. $\text{Na}_2[\text{HgI}_4]$;

Г. $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$;

Перевірй себе!

Еталони відповідей: 2 – Б, 3 – А.

Ситуаційні задачі підвищеної складності

1. Дати обґрунтовану відповідь, який висновок роблять за результатами дробового аналізу, якщо при дії на окрему порцію розчину, що аналізується: гексаціаноферату (II) калію утворюється темно-синій осад. Написати молекулярне та іонне рівняння реакції відкриття встановленого катіону. Зазначити умови її виконання.

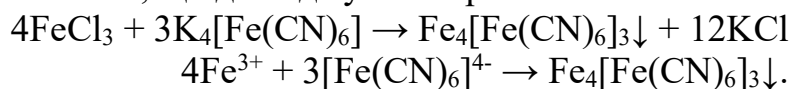
2. До розчину, в якому знаходяться іони Bi(III) краплями додають розчин калію йодиду. Який аналітичний ефект спостерігається при цьому?

3. Досліджуваний розчин лікарського препарату містить катіони магнію (II) і алюмінію (III). За допомогою якого реагенту можна розділити вказані катіони при аналізі цього препарату?

Перевірй себе!

Еталони відповідей: завдання 1:

Це означає, що досліджуваний розчин містить Fe^{3+} :



Осад має назву “берлінська лазур”.

Умови: не додавати надлишок реактиву; не додавати шавлеву кислоту (осад в ній розчинний); нейтральне середовище.

Тема 6. ТЕОРІЯ УТВОРЕННЯ І БУДОВА КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК. ШОСТА АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ

Актуальність теми. До катіонів VI аналітичної групи відносяться катіони d-елементів: Cu^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , електронна структура яких характеризується наявністю вільних d-орбіталей. Ці елементи використовуються в медицині, тому що входять до складу багатьох лікарських засобів – сульфату купруму, меркурію оксиду, меркурію хлориду, які застосовуються як антисептичні засоби. Co^{2+} , Ni^{2+} у великих кількостях токсичні для організму людини, тому їхня наявність у ліках контролюється. Реакції ідентифікації катіонів VI аналітичної групи використовують при встановленні дійсності лікарських препаратів, а також при дослідженні їх на вміст домішок.

Деякі лікарські засоби являють собою комплексні сполуки або здатні утворювати комплекси в розчинах різних електролітів. Рівноваги, що встановлюються в розчинах комплексних сполук, а також способи їхнього зсуву застосовують при розрахунку концентрацій різних іонів, у тому числі і складових частин лікарських субстанцій.

Конкретні цілі:

- засвоїти теоретичний матеріал з питань, що стосуються основних положень координаційної теорії А. Вернера; класифікації та номенклатури комплексних сполук; концентраційних умов існування; використання координаційних сполук в аналітичній хімії та медицині; загальних та

характерних реакцій катіонів VI аналітичної групи катіонів; ходу аналізу суміші катіонів VI аналітичної групи катіонів;

- на основі цих знань набути вміння:
 - вирішувати завдання на рівновагу в розчинах комплексних сполук;
 - вміти називати комплексні сполуки;
 - вміти записувати рівняння константи нестійкості комплексної сполуки;
 - трактувати хімічні властивості катіонів VI аналітичної групи й дію групового реагенту;
 - проводити якісні реакції ідентифікації на катіони купруму, ртуті (II), кобальту, нікелю в розчинах;
 - проводити хід якісного аналізу катіонів VI аналітичної групи при спільній присутності;
 - працювати з центрифугою, електричними та нагрівальними приладами;
 - робити висновки з результатів аналізу.

Теоретичні питання

1. Основи теорії утворення та розкладу комплексних сполук. Склад і будова комплексних сполук.
2. Концентраційні умови існування комплексних сполук.
3. Використання комплексних сполук в аналітичній хімії та медицині.
4. Поширення та застосування купруму, кобальта, ртуті, нікелю.

1. Основи теорії утворення та розкладу комплексних сполук

Будова і властивості координаційних сполук вперше А.Вернер описав у 1893 році у координаційній теорії. В основу цієї теорії лягли положення теорії просторової будови речовини та теорії електролітичної дисоціації.

До складу комплексних сполук входять комплексні іони (або нейтральні сполуки), які при написанні формул виділяються у квадратні дужки. Наприклад, $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_3[FeF_6]$ тощо.

У водних розчинах такі комплексні сполуки повністю дисоціюють на зовнішню координаційну сферу або власне комплекс. Останнє підтверджує, що частинки зовнішньої координаційної сфери зв'язані в комплексній сполуці менш міцно і в процесах розчинення або в реакціях обміну відщеплюються від сполуки, утворюючи самостійні іони.

Таким чином у процесах розчинення, в хімічних реакціях у структурі кристалу комплекс виступає як самостійна одиниця, яка утворена з реально існуючих простіших частинок і здатна самостійно існувати.

Наприклад, $K_4[Fe(CN)_6]$ є комплексною сполукою, а $[Fe(CN)_6]^{4-}$ – є комплексом, який утворений з реально існуючих простіших часток Fe^{2+} і CN^- .

Комплексні сполуки – основи, кислоти, солі – наприклад, $[Ag(NH_3)_2]OH$, $H_2[SiF_6]$, $Na_2[Zn(CN)_4]$ належать до сильних електролітів.

Комплексна сполука – це сполука, яка утворена шляхом приєднання одного чи кількох іонів або молекул до одного чи кількох іонів або молекул.

Комплексні сполуки лише частково дисоціюють на прості іони.

Наприклад, $K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow 4K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}$ (1 ступінь)

$[Fe(CN)_6]^{4-} \leftrightarrow Fe^{2+} + 6CN^-$ (2 ступінь)

Отже, комплексні сполуки – електроліти та дисоціюють ступінчасто: за першим ступенем комплексна сполука дисоціює як сильний електроліт, а за другим – як слабкий електроліт, що й обумовлює можливість утворення комплексу у розчині. Комплекси є катіони або аніони і особливість дисоціації комплексних сполук у тому, що комплексні катіони і аніони можуть самостійно дисоціювати за типом слабких електролітів.

2. Концентраційні умови існування комплексних сполук

Концентраційні умови існування тієї чи іншої комплексної сполуки, яка утворюється поетапно, залежать від її ступінчастих констант утворення і від того, яку величину надлишку концентрації ліганду використовують.

Визначення значення ступінчастих констант нестійкості представляє великі енергетичні і розрахункові труднощі, тому для деяких комплексних іонів у довідниках даються лише загальні константи нестійкості.

Величина, обернена константа нестійкості, називається загальною константою стійкості комплексної сполуки. Наприклад, $K_{ст.1}$ дорівнює:

$$K_{ст.1} = \frac{1}{K_n}$$

Знаючи константи нестійкості різних комплексів, можна обчислити концентрацію відповідних простих іонів у розчинах комплексних сполук.

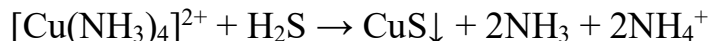
Стійкість комплексної сполуки, яка розуміється як константа утворення комплексної сполуки у водному розчині, визначається зміною енергії Гіббса реакції комплексоутворення в цілому.

Шляхи руйнування комплексних сполук:

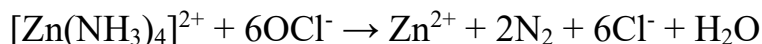
1) зміна рН:



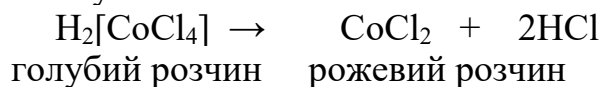
2) Дія осаджувача:



3) Дія окисника:



4) Розбавлення розчину:



У будь-якому випадку процес проходить у бік зменшення енергії Гіббсу, тобто утворення більш стійкої, міцнішої сполуки.

3. Використання комплексних сполук в аналітичній хімії та медицині

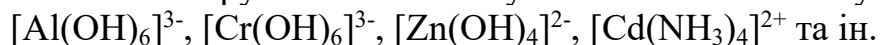
Комплексні сполуки широко використовуються в аналітичній хімії:

1) для виявлення катіонів:



2) для стабілізації нестійких ступенів окиснення атомів деяких хімічних елементів: $[SbCl_6]^-$, $[SnCl_6]^{2-}$ тощо;

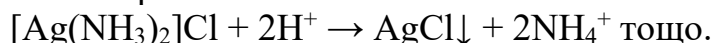
3) для відокремлення V-VI груп катіонів під час систематичного аналізу катіонів шести аналітичних груп за кислотно-лужною схемою аналізу:



4) для розчинення осадів:



5) для демаскування окремих іонів:



Обмін речовин з навколишнім середовищем підтримує концентрації речовин в організмі на певному рівні, забезпечуючи стан метало-лігандного гомеостазу, порушення якого можливо:

- у зв'язку з дефіцитом або з надлишком катіонів біометалів,
- у зв'язку з потраплянням токсичних металів;
- у зв'язку з потраплянням або утворенням сторонніх лігандів.

Токсичність катіонів багатьох d-металів у багатьох випадках пов'язана з більш високою стійкістю комплексів, які вони утворюють, аніж комплексів з біокатіоном. В цьому полягає сутність токсикозу.

Виведення токсичних часток з організму, засноване на утворенні комплексних сполук – це *хелатотерапія*. Препарати, що застосовуються для виведення інкорпорованих в організмі токсичних часток, називають детоксиканти. Хелатування токсичних часток комплексонатів металів перетворює токсичні іони металів в нетоксичні пов'язані форми, які підходять для ізоляції та проникнення через мембрани, транспорту і виведення з організму. Вони зберігають в організмі хелатоутворюючий ефект як по ліганду (комплексони), так і по іону металу. Це забезпечує метало-лігандний гомеостаз організму. Тому застосування комплексонатів в медицині забезпечує детоксикацію організму.

В якості лігандів найбільш широко використовуються поліамінополікарбонові кислоти, так звані комплексони: етилендіамінтетраоцтова кислота (ЕДТА), диетилентріамінопентаоцтова кислота, триетилентетрааміногексаоцтова кислота.

4. Поширення та застосування купруму, кобальта, меркурію, нікелю

Купрум – життєво важливий мікроелемент, недостача якого призводить до значних порушень в організмі.

Біогенна роль:

- посилює дію інсуліну та гормонів гіпофізу;
- позитивно впливає на ріст і розвиток організму, бо сприяє синтезу білку;
- впливає на синтез гемоглобіну і утворення еритроцитів; на водний та мінеральний обмін;
- має гіпоглікемічну дію;
- активатор ферментів.

Препарати: сульфат (II) купруму – антисептичний і в'язучий засіб.

Кобальт – мікроелемент. Топографія в організмі: печінка, нирки, підшлункова залоза.

Біологічна роль:

- впливає на всі види обміну речовин, на функції розмноження та росту;
- збільшує вміст еритроцитів і гемоглобіну;
- мікродози (1-5 мг) кобальту зменшують рівень цукру в крові;
- позитивно впливає на засвоєння кальцію та фосфору, на імуногенез.

Кобальт входить до складу вітаміна В₁₂ (ціанокобаламін), який стимулює еритропоез.

Меркурій – мікроелемент. Концентрується в нирках і печінці. Біогенна роль до кінця не встановлена. Впливає на фагоцитоз, кровотворення. Сполуки меркурію – інгібітори ферментів, токсичні. У медицині препарати меркурію застосовуються в якості антисептичних, протипаразитних і поносних засобів. Препарати: хлорид меркурію (II) (сулема), монохлорид меркурію (каломель), амідохлорид меркурію, оксид меркурію (II).

Нікель – мікроелемент. Основними депо є печінка і нирки, а також підшлункова залоза і гіпофіз. Препарати нікелю проявляють виражений гемопоетичний ефект, впливаючи на морфологічний склад крові, збільшуючи кількість юних форм білих і червоних кров'яних тілець. У інфекційних хворих нікель нормалізує вміст гемоглобіну. При призначенні здоровим людям солей нікелю в їх організмах прискорюється регенерація білків плазми крові. Нікель не впливає на кров'яний тиск (на відміну від кобальту, який його знижує). Він, аналогічно кобальту, впливає на вуглеводний обмін. В організмі іони нікелю утворюють комплекси з H_2O , NH_3 , етилендіаміном і т. д. Нікель є активатором таких ферментів, як аргіназа, карбоксилаза, трипсин, лецитин та ін. Є дані про специфічну дію нікелю на фермент уреазу, яка каталізує розщеплення сечовини на NH_3 і CO_2 . Постійний надлишок нікелю в організмі викликає «нікелеву» сліпоту.

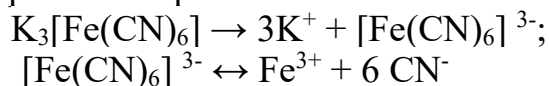
Розв'язування задач на рівновагу в розчинах комплексних сполук

Умова задачі:

Визначите $[Fe^{3+}]$ і $[CN^-]$ в 1М розчині $K_3[Fe(CN)_6]$

Приклад рішення завдання:

Дисоціація солі протікає за рівнянням:



Запишемо вираження для константи нестійкості комплексного іон $[Fe(CN)_6]^{3-}$:

$$K_H = [Fe^{3+}] \cdot [CN^-]^6 / [[Fe(CN)_6]^{3-}]$$

$$K_H = 1 / K_{ст.};$$

$$\lg K_{ст.} = 43,9;$$

$$K_{ст.} = 10^{43,9} = 7,9 \times 10^{43};$$

$$K_H = 1 / (7,9 \times 10^{43}) = 1,6 \times 10^{-44}.$$

Позначимо $[Fe^{3+}] = X$ моль/дм³.

Тоді з рівняння $[CN^-] = 6X$ моль/дм³, а $[[Fe(CN)_6]^{3-}] = (C - X)$ моль/дм³.

Підставимо ці значення в рівняння (3). Тоді рівняння приймає вид:

$$K_H = X \cdot (6X)^6 / (C - X)$$

Припустимо, що $C \gg X$, тоді $(C - X) = C$.

Тоді рівняння можна спростити:

$$K_H = X(6X)^6 / C = 46656X^7 / C$$

$$\text{Отже: } X = \sqrt[7]{\frac{K_H \times C}{46656}}$$

$$X = \sqrt[7]{\frac{1,6 \times 10^{-44} \times 1}{46656}} = 8,6 \times 10^{-7} \text{ моль/дм}^3.$$

Так як $1M \gg 8,6 \times 10^{-7}M$, припущення $C \gg X$ правомірне.
 $X = [Fe^{3+}] = 8,6 \times 10^{-7}$ моль/дм³;
 $[CN^-] = 6X = 51,6 \times 10^{-7} \approx 5,2 \times 10^{-6}$ моль/дм³.

Перевірй себе!

Відповідь: $[Fe^{3+}] = 8,6 \times 10^{-7}$ моль/дм³; $[CN^-] = 5,2 \times 10^{-6}$ моль/дм³.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА **«Якісний аналіз катіонів VI аналітичної групи»**

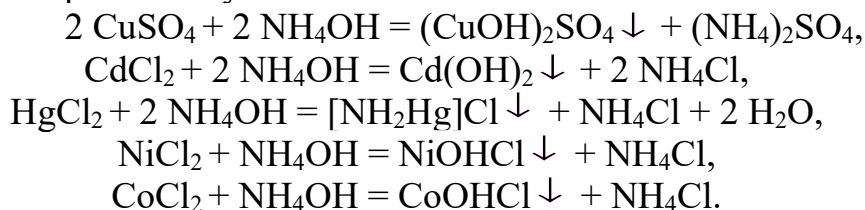
До VI аналітичної групи катіонів відносяться Cu^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Ці катіони утворюють хімічні елементи побічних підгруп періодичної таблиці хімічних елементів, металічні, вставних декад, перехідні. Катіони VI аналітичної групи мають забудований (Hg^{2+}) або близький до забудови (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) $(n-1)d$ -підрівень. Тому Cu^{2+} , Co^{2+} і Ni^{2+} забарвлені, схильні проявляти різні ступені окиснення. Але у водних розчинах Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} властивий найстійкіший заряд ($2+$) і стехіометрична валентність II.

Катіони VI аналітичної групи мають вільні атомні орбіталі (АО), тому при взаємодії з речовинами, особливо нітрогеновмісними, донорами пар електронів, вони утворюють ковалентні зв'язки за донорно-акцепторним механізмом, чим обумовлена багатоманітність координаційних сполук за участю цих катіонів. Зокрема, при взаємодії катіонів VI групи з амоній гідроксидом всі катіони цієї групи утворюють розчинні комплекси такого складу: $[Cu(NH_3)_4(OH_2)_2]^{2+}$, $[Hg(NH_3)_4(OH_2)_2]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ і $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$. Тому амоній гідроксид є груповим реактивом на катіони VI аналітичної групи за кислотно-лужною системою аналізу катіонів.

Здатність до комплексоутворення катіонів шостої групи пояснюється також дефектністю $(n-1)d$ -підрівня при ступенях окиснення більших, ніж $(+1)$ та р-зв'язуванням спарених електронів цих же АО з лігантами, що підтверджує лабільність електронних пар металічних елементів. У реакціях комплексоутворення катіони VI аналітичної групи виступають центральним атомом (приклад: $[CuCl_4]^{2-}$, $[Cu(OH)_4]^{2-}$, $[CoCl_4]^{2-}$ і утворюють координаційні сполуки з неорганічними та органічними лігандами (H_2Dm -диметилгліоксим, цитратна кислота тощо).

Дія групового реагенту на катіони шостої аналітичної групи

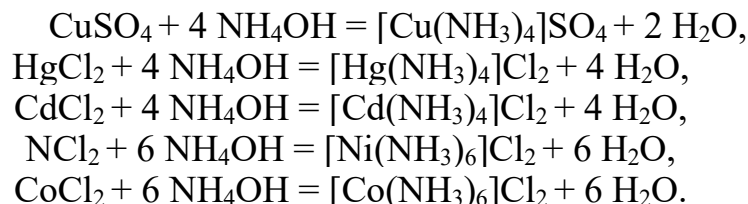
З невеликою кількістю *гідроксиду амонію NH_4OH* катіони VI аналітичної групи утворюють різні сполуки:



Дослід: до 3 крапель розчинів солей катіонів VI аналітичної групи (в окремих пробірках) додайте спочатку по 3 краплі 25 % розчину NH_4OH , перемішайте склянню паличкою. Зверніть увагу на колір осадів. До осадів, що

утворились, додайте по 6 крапель концентрованого розчину NH_4OH , перемішайте скляною паличкою. У пробірки, що містять Hg^{2+} , Co^{2+} , додайте також дрібку сухого NH_4Cl . Порівняйте колір осадів із забарвленням розчинів комплексних сполук.

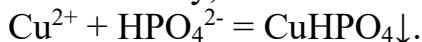
При дії надлишку концентрованого NH_4OH утворюються комплексні сполуки:



Утворення аміаку меркурію (II) і кобальту проходить при нагріванні та додаванні до суміші солей хлориду амонію.

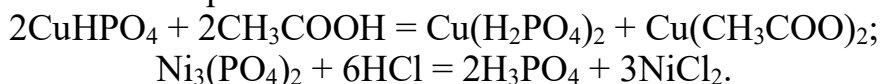
Загальні реакції катіонів шостої аналітичної групи

1. *Гідрогенфосфати лужних металів і амонію* утворюють білі кристалічні осадки кадмій і меркурій (II) гідрогенфосфатів або фосфатів, голубий – купруму, фіолетовий – кобальту, зелений – нікелю. Наприклад:

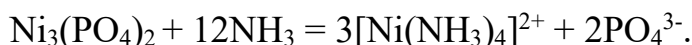


Дослід. До 2-3 крапель досліджуваного розчину того чи іншого катіону VI аналітичної групи додають стільки ж амоній гідрогенфосфату. Необхідно звернути увагу на колір утворених осадів. Розчинність фосфатів катіонів VI групи випробовують у хлоридній та ацетатній кислотах, водному розчині амоніаку та лугах.

Осади гідрогенфосфатів і фосфатів катіонів VI аналітичної групи розчинні в ацетатній та мінеральних кислотах:



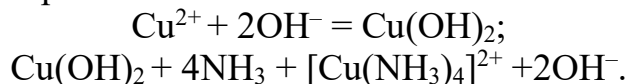
Усі фосфати катіонів VI аналітичної групи розчинні у водному розчині амоніаку:



Купрум гідрогенфосфат і фосфат розчинні в надлишку їдких лугів:



2. *Водний розчин амоніаку* осаджує катіони VI аналітичної групи у вигляді гідроксидів або основних солей (гідроксосолей), які розчиняються у надлишку реагенту з утворенням аміачних комплексів:

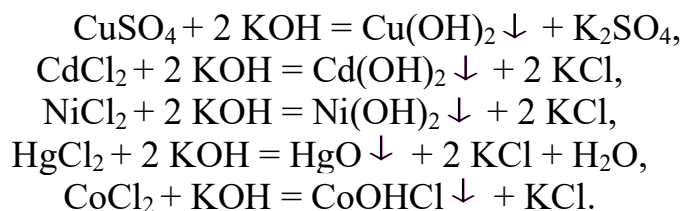


Дослід. У пробірку поміщають 2-3 краплі відповідної солі і повільно додають краплями водний розчин амоніаку, спостерігаючи за утворенням осаду. Перемішують, додають надлишок реактиву, ще раз перемішують, спостерігають утворення аміаку.

Дією кислот амоніаку руйнуються:



3. Дія розчинів натрію або калію гідроксидів. Луги NaOH або KOH з розчинами, які містять Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , утворюють аморфні осади гідроксидів, з Hg^{2+} – оксиди, з Co^{2+} – основні солі:



Дослід: в окремі пробірки налейте по 3 краплі розчинів солей VI аналітичної групи, додайте по 3 краплини розчину лугу і перемішайте скляною паличкою. Зверніть увагу на характер і колір осадів. Додайте в кожен пробірку по 8 крапель HCl, перемішайте скляною паличкою. Зверніть увагу на колір і розчинність осадів.

Всі ці осади розчинні в кислотах (HCl, HNO₃, H₂SO₄) та в надлишку амоніаку, крім сполук меркурію (II), які розчиняються в 25% розчині амоніаку лише при додаванні солей амонію.

Реакції купрум (II)-катиона

$[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ блакитного кольору, його солі (стійкі кристалогідрати) мають синє або зелене забарвлення. Безводні солі безбарвні або жовті.

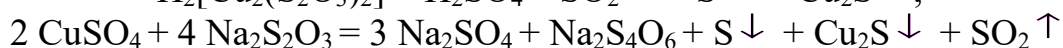
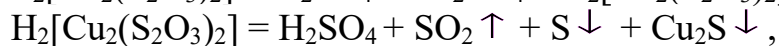
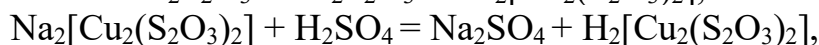
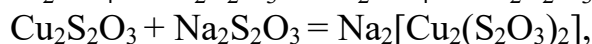
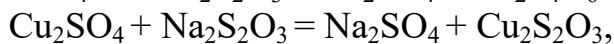
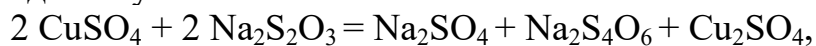
1. Амоніак, взятий у надлишку, утворює амонікат купруму, що має синьо-фіолетове забарвлення:



Дослід: у порцелянову чашку налейте 4-5 крапель розчину солі купруму, обережно випарте насухо, охолодіть і на периферію плями нанесіть краплину концентрованого розчину амоніаку. Поява інтенсивного синьо-фіолетового забарвлення свідчить про наявність Cu^{2+} . Цю реакцію можна використовувати для відкриття катіону міді в присутності катіонів всіх аналітичних груп.

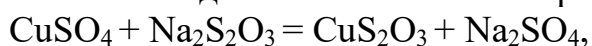
2. Тіосульфат натрію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, доданий до підкисленого розчину солі купруму, спричиняє знебарвлення його внаслідок утворення комплексної солі. Якщо одержаний розчин нагріти, утвориться темно-бурий осад суміші Cu_2S .

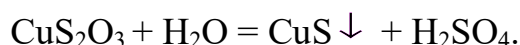
Реакція Cu^{2+} з тіосульфатом натрію може супроводжуватись утворенням різних продуктів залежно від кількості реагенту. Реакції проходять таким чином, за умови надлишку:



Дослід: налейте в пробірку 2-3 краплі розчину сульфату купруму CuSO_4 , додайте 4-5 крапель води, 2-3 краплі розчину H_2SO_4 і додайте 2-3 кристаликів $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Перемішайте скляною паличкою і нагрійте. Утворюється темно-бурий осад сульфідів купруму (I) і сірки.

За умови еквівалентного співвідношення або нестачі реагенту:

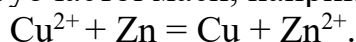




Оскільки Cd^{2+} при дії $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ у кислому середовищі не утворює осаду сульфїду, ця реакція може бути використана для відокремлення Cu^{2+} від Cd^{2+} та Hg^{2+} .

Нітратна кислота повинна бути відсутня, тому що вона окиснює тіосульфат до сульфату натрію і сірки.

3. *Металічний алюміній, ферум і цинк* відновлюють Cu^{2+} до металу, що виділяється у вигляді червоної губчастої маси, наприклад:

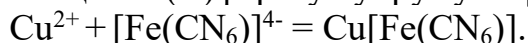


Дослід: на знежирену і зачищену металеву пластинку (алюмінієву, залізну, цинкову) нанесіть краплину розчину солі міді, підкислену сірчаною кислотою. Через певний час утвориться червона пляма купруму.

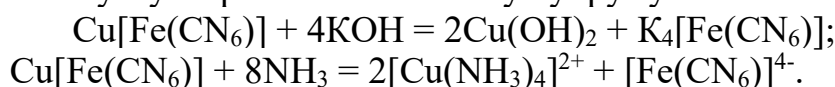
Умови проведення досліду:

- реакцію слід проводити в кислому середовищі (рН=1-2);
- в присутності нітратної кислоти осадження міді не відбувається.

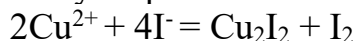
4. *Гексаціаноферат (II) калію* $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)]$ при рН = 7,0 утворює з іонами Cu^{2+} червоно-бурий осад гексаціано-(II)ферату купруму $\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN}_6)]$:



Осад не розчиняється в розведених кислотах. Він розкладається лугами, в результаті чого утворюється блакитний осад гідроксиду міді. Осад розчиняється в аміаку з утворенням амоніакату купруму:



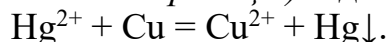
5. *Йодид калію* KI з Cu^{2+} утворює білий осад йодиду купруму (I) CuI :



Осад здається забарвленим у червоно-жовтий колір внаслідок виділення йоду.

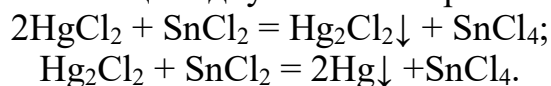
Реакції меркурій(II)-катиона

1. *Металічна мідь (фармакопейна реакція)* відновлює іони Hg^{2+} до металу:



Дослід. На поверхню мідної пластинки, очищену нітратною кислотою, наносять краплю досліджуваного розчину. Через деякий час розчин з пластинки змивають водою, а пластинку протирають м'якою тканиною або фільтрувальним папером. Поверхня пластинки вкривається тонким шаром ртуті і стає блискучою, якщо у розчині присутні Hg^{2+} чи Hg_2^{2+} .

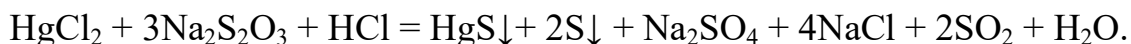
2. *Станум (II) хлорид* SnCl_2 спочатку відновлює меркурій (II) хлорид до меркурію (I) хлориду Hg_2Cl_2 (каломелі) білого осаду, що не розчиняється у воді. Якщо далі додавати SnCl_2 , то осад поступово сіріє внаслідок відновлення меркурію (I) до металічного. Реакції відбуваються за рівняннями:



Дослід. 2-3 краплі досліджуваного розчину підкислюють краплею хлоридної кислоти і додають 3-4 краплі свіжовиготовленого розчину SnCl₂. Утворюється білий осад Hg₂Cl₂, який швидко темніє внаслідок виділення металічної ртуті.

Реакцію проводять у кислому середовищі. Заважають реакції іони Ag⁺, Pb²⁺, Hg₂²⁺, які утворюють з іонами Cl⁻ малорозчинні осад.

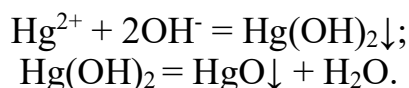
3. *Натрій тіосульфат* у процесі нагрівання з солями меркурію (II) в кислому середовищі (рН 2) утворює осад чорного кольору HgS. Осад розчинний у “царській горілці”(HNO₃ (к) + HCl (к) (1:3)), в суміші HCl + H₂O₂ або HCl + KI:



Дослід. До 2-3 крапель досліджуваного розчину додають 2-3 краплі 1 моль/л розчину H₂SO₄ і декілька кристалів Na₂S₂O₃. Суміш перемішують і нагрівають майже до кипіння, якщо у розчині присутні Hg²⁺ випадає чорний осад.

Реакції заважають Ag⁺, Cu²⁺, Pb²⁺.

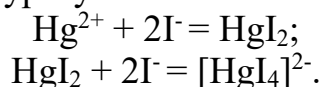
4. *Натрій гідроксид (фармакопейна реакція)* осаджує іони меркурію (II) з сильно лужних розчинів у вигляді густого жовтуватого кольору осад (колір HgO):



Заважають всі іони, які утворюють осад гідроксидів.

Дослід. До 1-3 крапель досліджуваного розчину додають 2 моль/л розчин натрій гідроксиду до сильно лужної реакції. Якщо у досліджуваному розчині присутні Hg²⁺, утворюється густий жовтуватий осад.

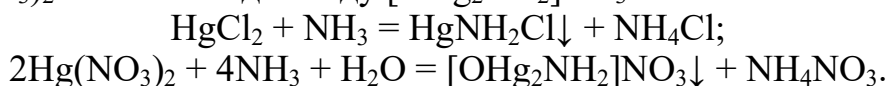
5. *Калій йодид (фармакопейна реакція)* осаджує іони меркурію (II) у вигляді червоного осаду HgI₂, який розчиняється в надлишку реактиву з утворенням калій тетраіодомеркурату:



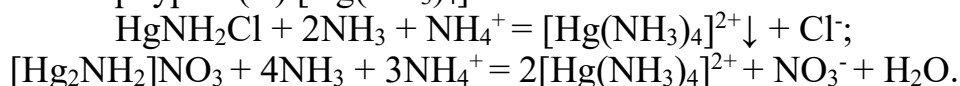
Дослід. До 2-3 крапель досліджуваного розчину додають 1-2 краплі 0,5 моль/л розчину калій йодиду. Якщо у досліджуваному розчині присутні Hg²⁺ спостерігається утворення червоного осаду, який розчиняється при наступному додаванні розчину реагенту.

Заважають іони, які утворюють забарвлені осад йодидів (Pb²⁺, Cu²⁺, Ag⁺, Bi³⁺ та ін.).

6. *Водний розчин амоніаку* з Hg²⁺ утворює білі осад. З водних розчинів меркурій (II) хлориду HgCl₂ випадає білий осад складу HgNH₂Cl, з водних розчинів Hg(NO₃)₂ – білий осад складу [OHg₂NH₂]NO₃:



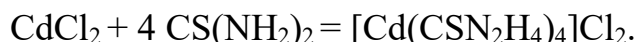
Осади розчиняються в надлишку амоніаку (краще при нагріванні), але тільки в присутності солей амонію, з утворенням бінарного комплексного катіона тетраамінмеркурію (II) $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



Дослід. До 3-4 крапель досліджуваного розчину додають 25 % розчин амоніаку. Якщо спостерігається утворення білого осаду, то до нього додають 3-4 краплі амоній нітрату або амоній хлориду і ще краплями розчин амоніаку. Якщо осад розчинився, то в досліджуваному розчині можлива присутність Hg^{2+} .

Реакції кадмій (II)-катіона

1. *Тіосечовина* утворює із солями кадмію легкорозчинні комплексні сполуки:

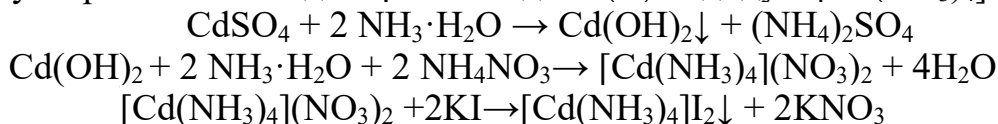


Дослід: у пробірку налейте 3-4 краплини солі кадмію, перемішайте паличкою, дайте постояти 2-3 хвилини і додайте 5-6 краплин сірководневої води.

Комплексні солі кадмію легко розчиняються сірководнем навіть в умовах надлишку тіосечовини.

За наявності Cd^{2+} утворюється жовто-помаранчевий осад. Ця реакція дає можливість виявлення Cd^{2+} в присутності Cu^{2+} .

2. *Калій йодид* – *KI* у присутності надлишку амоніаку з кадмій (II)-катіоном утворює білий осад тетраамінкадмій (II) йодиду – $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{I}_2$:



Дослід. До 1-2 крапель розчину кадмій сульфату додають 1-2 краплі розчину амоній нітрату, розчин амоніаку (краплями) до повного розчинення утвореного осаду, 3-5 крапель свіжоприготовленого розчину калій йодиду ($w(\%)(\text{KI}) = 30$) та перемішують. Спостерігають через деякий час виділення білого осаду.

Умови реакції:

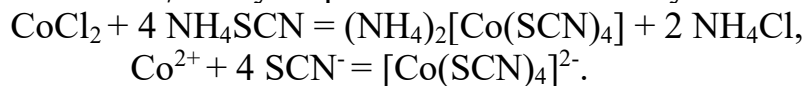
- достатня концентрація Cd^{2+} ;
- надлишок KI і $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- наявність NH_4NO_3 ;
- фактор часу.

Цій реакції не заважає решта катіонів VI аналітичної групи.

Присутність катіонів інших аналітичних груп також не заважає, оскільки їх усувають осадженням у вигляді гідроксидів, основних (гідроксидо-) солей чи оксидів і осади відокремлюють фільтруванням.

Реакції кобальт (II)-катіона

1. *Роданід амонію* NH_4CNS утворює з Co^{2+} комплексну сіль:

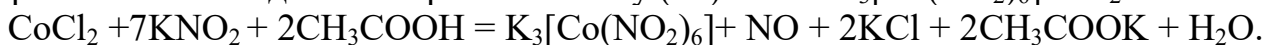


Дослід: у пробірку налейте 2-3 краплини розчину солі кобальту (II), додайте 8-10 краплин насиченого розчину роданіду амонію, 5-6 краплин суміші ефіру з аміловим спиртом і збовтайте. Забарвлення верхнього шару в яскраво-синій колір – ознака присутності Co^{2+} . Визначенню Co^{2+} може заважати присутність Cu^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , тому нижче приводиться спосіб, який дає можливість виявити Co^{2+} в присутності катіонів усіх аналітичних груп.

Дослід: на смужку фільтрувального паперу нанесіть краплину концентрованого розчину роданіду амонію, а на утворену пляму – одну краплину досліджуваного розчину. Потім папірець потримайте над склянкою з концентрованим розчином амоніаку і підсушіть над полум'ям пальника. Якщо катіони Co^{2+} присутні, то периферійна частина плями забарвлюється у синій колір.

Якщо до одержаного розчину додати аміловий спирт (або суміш його з ефіром або ацетоном) і збовтати, то сполука, що утворилась, екстрагується вказаними розчинниками (в яких вона більш розчинна, ніж у воді) і забарвлює неводний шар у синій колір. Виконуючи цю найбільш характерну реакцію на йон Co^{2+} , слід мати на увазі, що комплекс $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$ не дуже стійкий. Тому, щоб реакція вдалася, потрібно знизити дисоціацію його на Co^{2+} і CNS^- введенням великого надлишку роданіду.

2. *Нітрит калію KNO_2* при дії на підкислений оцтовою кислотою розчин солі кобальту (II) окиснює його в кобальт (III). При цьому утворюється жовтий кристалічний осад гексанітрокобальтіату (III) калію $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:



Дослід. У пробірку вносять 2-3 краплі досліджуваного розчину, додають 5-8 крапель 10 % розчину KNO_2 , або суміші NaNO_2 і KCl , 3-5 крапель 2Т розчину оцтової кислоти і суміш збовтують. У присутності кобальту випадає жовтий кристалічний осад.

З розведених розчинів солей кобальту осад $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ утворюється швидше, якщо розчин нагріти і дати йому постояти протягом якогось часу.

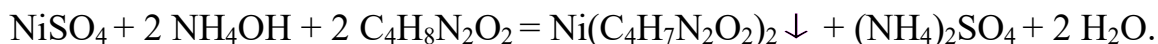
3. *Реактив Ільїнського – α -нітрозо- β -нафтол* окиснює кобальт (II) в кобальт (III) і з останнім утворює червоно-бурий осад (великий за об'ємом) внутрішньокмлексної солі $(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NOO})_3\text{Co}$. Осад не розчиняється в мінеральних кислотах.

Дослід. У пробірку вносять 2-3 краплі досліджуваного розчину, 3-4 крапель 6 н. розчину HCl і нагрівають суміш до кипіння. Потім добавляють 3-4 краплі свіжоприготовленого насиченого розчину реактиву в 50 % оцтовій кислоті і знову нагрівають. У присутності кобальту, залежно від його концентрації, випадає червоно-бурий осад або розчин забарвлюється в червоний колір.

Реакції нікелю (II)-катіона

1. *Диметилгліоксим (реактив Чугаєва)* в амоніачному середовищі утворює з Ni^{2+} осад внутрішньокмлексної солі:





Дослід: у пробірку налейте 4 краплі солі нікелю, додайте 1-2 краплі розчину пероксиду водню (окиснення Fe^{2+} в Fe^{3+}) і 5-6 крапель концентрованого розчину амоніаку. Осад, якщо він не розчинився, відцентрифугуйте.

До краплини фільтрату додати краплину диметилгліоксиму. У присутності Ni^{2+} розчин набуває рожевого кольору, а потім утворюється червоний осад.

Умови проведення досліду:

- рН = 6-9 (амоніачне середовище);

- у присутності Fe^{2+} його окиснюють у Fe^{3+} пероксидом водню.

Cu^{2+} і Co^{2+} заважають виявленню, оскільки вони утворюють з диметилгліоксिमом забарвлені осад.

Дослід: на смужку фільтрувального паперу нанесіть краплину розчину Na_2HPO_4 , потім в центр плями – краплину досліджуваного розчину, після чого додайте ще краплину гідрофосфату натрію і краплину диметилгліоксиму. За наявності Ni^{2+} вся пляма або її периферія забарвлюється в рожево-червоний колір.

2. *Гексаціано-(II)ферат калію $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$* утворює з розчином солі нікелю жовто-зелений осад гексаціано-(II)ферату нікелю $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, який не розчиняється в кислотах, але розчиняється в концентрованому амоніаку.

3. *Гексаціано-(III)ферат калію $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$* осаджує жовто-бурий осад гексаціано-(III)ферату нікелю $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

Самостійна робота студентів

1. Характеристика катіонів VI аналітичної групи і зв'язок їх властивостей з положенням відповідних елементів в періодичній системі Д.І.Менделєєва.

2. Які характерні реакції можна використати для виявлення катіонів VI аналітичної групи у попередніх пробах? Напишіть відповідні рівняння реакцій.

3. Особливості дії групового реагенту на суміш катіонів VI аналітичної групи.

4. Умови руйнування комплексних сполук.

5. В чому розчиняються сульфідні кобальту, нікелю, купруму? Напишіть відповідні рівняння реакцій.

6. Використання органічних реактивів для виявлення катіонів VI аналітичної групи.

7. Визначити концентрацію іонів $[\text{Fe}^{2+}]$, $[\text{CN}^-]$, $[\text{K}^+]$ в 0,1М розчині $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

8. Обчислити $[\text{Co}^{2+}]$ і $[\text{NH}_3]$ в 0,2М розчині $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$.

9. Обчислити $[\text{Hg}^{2+}]$, $[\text{I}^-]$, $[\text{K}^+]$ в 0,05М розчині $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$.

10. Поясніть чому нікелю (II) гідроксид розчиняється в розчині амоній хлориду.

11. Як відділити катіони купруму та меркурію (II) від інших катіонів VI аналітичної групи? Чому попередньо необхідно зруйнувати амоніачні комплекси катіонів цієї групи? Відповідь обґрунтуйте.

12. Якими якісними реакціями можна ідентифікувати в фармацевтичних препаратах катіони VI аналітичної групи. Напишіть рівняння реакцій.

13. Запропонуйте раціональну схему аналізу наступних сумішей (ситуаційні задачі):

а) Ag^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} ;

б) Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Na^+ .

14. Розрахувати розчинність купруму (II) сульфід у 0,1 М розчині хлоридної кислоти.

15. Обчислити розчинність цинку сульфід у 0,01 М розчині хлоридної кислоти, насиченої сірководнем ($C_M = 0,1$ моль/дм³).

Обчислити іонну силу 0,02 М розчину бісмуту сульфату.

Ситуаційні задачі для визначення вихідного рівня знань

1) У хіміко-аналітичній лабораторії визначали катіони VI аналітичної групи. Який реактив є груповим реагентом для цих катіонів?

А. Концентрований розчин амоніаку.

Б. Концентрований розчин соляної кислоти.

В. Концентрований розчин натрію гідроксиду.

Г. Концентрований розчин сірчаної кислоти.

Д. Груповий реагент відсутній.

2) У хіміко-аналітичній лабораторії досліджували розчин із сумішшю катіонів VI аналітичної групи, додаючи до нього розчин NaOH. При цьому утворився осад зеленого кольору. Про присутність якого катіона свідчить дана реакція?

А. Ni^{2+} .

Б. Cr^{3+} .

В. Co^{2+} .

Г. Cu^{2+} .

Д. Mg^{2+} .

3) У хіміко-аналітичній лабораторії досліджували розчин із сумішшю катіонів. Який з катіонів VI аналітичної групи присутній у розчині, якщо при додаванні тіоціаната амонію і амілового спирту утвориться кільце, зафарбоване в синій колір?

А. Ni^{2+} .

Б. Cu^{2+} .

В. Co^{2+} .

Г. Hg^{2+} .

Д. Cr^{2+} .

Ситуаційні задачі для визначення кінцевого рівня знань

1) В хіміко-аналітичній лабораторії хіміку на шкіру потрапив розчин лугу. Чим треба промити уражене місце після того, як луг змили великою кількістю води?

А. 1-2 % р-ном натрію гідрокарбонату. Г. 3 % р-ном таніну.

Б. 3 % р-ном перекису водню.

Д. 1-2 % р-ном оцтової кислоти.

В. 50 % р-ном оцтової кислоти.

2) На розчин, що містить Hg^{2+} , подіяли невідомим реактивом. При цьому випав білий кристалічний осад, що потім почорнів. Який реактив використовувався в даній реакції?

А. Калію йодид.

Г. Натрію тіосульфат.

Б. Олова (II) хлорид.

Д. Натрію гідроксид.

В. Амонію тіоціаната.

3) У хіміко-аналітичній лабораторії ідентифікували катіон ртуті (II) за допомогою розчину калію йодиду. Осад якого кольору випадає при дії цього реактиву?

А. Синьо-зеленого.

Г. Синьо-фіолетового.

Б. Жовто-жовтогарячого.

Д. Помаранчево-червоного.

В. Червоно-бурого.

Ситуаційні задачі підвищеної складності

1. Запропонуйте хід аналізу розчинів, які містять іони:

1) Ba^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ;

2) Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ;

3) Cu^{2+} , Al^{3+} , Co^{2+} .

2. Вкажіть стан Cu^{2+} , Hg^{2+} і Ni^{2+} в організмі людини, шляхи надходження їх у навколишнє середовище і в організм людини.

3. Порівняйте стійкість меркурій гідроксиду і кадмій дигідроксиду. Поясніть причину різної стійкості цих гідроксидів.

Тема 7. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ЯКІСНОГО АНАЛІЗУ АНІОНІВ. І ГРУПА АНІОНІВ

Актуальність теми. До I аналітичної групи відносяться наступні аніони: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CrO_4^{2-} ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , F^- , Si_3^{2-} , BO_2^{2-} ($\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$) та ін. Вони входять до складу сполук, серед яких багато лікарських засобів (бікарбонат натрію, натрію тіосульфат, натрію сульфат, натрію гідрокарбонат, натрію тетраборат, магнію сульфат, які використовують як спазмолітичний, проносний засіб, магнію карбонат основний, барію сульфат, цинку сульфат і т. д.), що застосовуються у медичній практиці. Реакції на аніони I аналітичної групи використовують при встановленні дійсності лікарських препаратів, а також при дослідженні їх на вміст домішок.

Конкретні цілі:

- уміти трактувати хіміко-аналітичні властивості аніонів I аналітичної групи та їх реакції ідентифікації для якісного хімічного контролю лікарських засобів;
- засвоїти теоретичний матеріал з питань, що стосуються класифікації аніонів, якісного аналізу аніонів I аналітичної групи.

Теоретичні питання

1. Класифікація аніонів.
2. Загальна характеристика аніонів I аналітичної групи.
3. Застосування в медицині солей аніонів I аналітичної групи

1. Класифікація аніонів

Основою класифікації аніонів є різні відношення їх до двох реактивів: AgNO_3 і BaCl_2 . Всі аніони у відношенні до цих реактивів розділяються на 3 групи за наступними ознаками:

- 1) нерозчинність у воді солей барію (SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CrO_4^{2-} , $(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$, SiO_3^{2-} , BO_2^- ($\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$), F^- , IO_3^- , IO_4^- , PO_4^{3-} , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$);
- 2) розчинність солей барію і нерозчинність солей срібла (Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, S^{2-});
- 3) розчинність солей барію і срібла (NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- , ClO_4^- , BrO_3^-).

2. Загальна характеристика аніонів I аналітичної групи

До I аналітичної групи відносяться аніони кислот, що дають нерозчинні у воді осадки 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 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-, тіосульфат-, 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 ін. галузях народного господарства.

3. Застосування в медицині солей аніонів I аналітичної групи

Солі аніонів I аналітичної групи широко застосовують в медицині і фармації для самих різних цілей.

Солі сірчаної кислоти. В якості лікарських препаратів використовуються *сульфат магнію* – проносний і гіпотензивний засіб (той, що знижує тиск); *сульфат барію* – рентгеноконтрасний засіб; *сульфат натрію* – проносний і жовчогінний засіб. *Сірчана кислота* застосовується в якості реактиву при кількісному визначенні лугів, при якісному відкритті багатьох органічних і неорганічних лікарських препаратів. Багато органічних основ (*атропін* та ін.) застосовуються у медицині у вигляді солей сірчаної кислоти.

Солі сірчистої кислоти. Сульфат натрію знайшов застосування в якості стабілізатора речовин, що легко окиснюються.

Солі вугільної кислоти. Карбонат кальцію, гідрокарбонат натрію призначають для лікування захворювань шлунку.

Солі фосфорної кислоти з органічними основами (олеандроміцину фосфат та ін.) застосовуються в медицині для самих різноманітних цілей.

Борна кислота і тетраборат натрію знайшли застосування як антисептики для полоскань, промивань, змазувань та ін.

Тіосульфат натрію проявляє антисептичну і протизапальну дію.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА

«Якісний аналіз аніонів I аналітичної групи»

Аналіз аніонів відрізняється від аналізу катіонів. Для виявлення всіх аніонів використовують роздрібні реакції. Розділяють аніони лише тоді, коли виявленню одного з них заважає інший. Аніони поділяються на три групи. Поділ аніонів на групи ґрунтується на різній розчинності солей барію і срібла. Групові реактиви застосовують для виявлення аніонів групи (табл. 5).

Таблиця 5

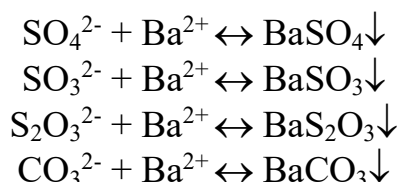
Класифікація аніонів

Група	Аніони	Груповий реактив	Характеристика групи
1	SO ₄ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , AsO ₄ ³⁻ , AsO ₃ ³⁻ , Cr ₂ O ₇ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻ , F ⁻ , SiO ₃ ²⁻ , BO ₂ ²⁻ , B ₄ O ₇ ²⁻	BaCl ₂ у нейтральному або слаболужному розчині	Солі барію погано розчиняються у воді
2	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , S ²⁻	AgNO ₃ у присутності розведеної HNO ₃	Солі аргентуму погано розчиняються у воді і розведеної HNO ₃
3	NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , CH ₃ COO ⁻	Відсутній	Солі барію і аргентуму розчиняються у воді

До першої групи належать аніони, солі барію яких погано розчиняються у воді (рис. 9).

Дія групового реактиву на аніони I аналітичної групи

Аніони I аналітичної групи з іонами барію утворюють осадки білого кольору:



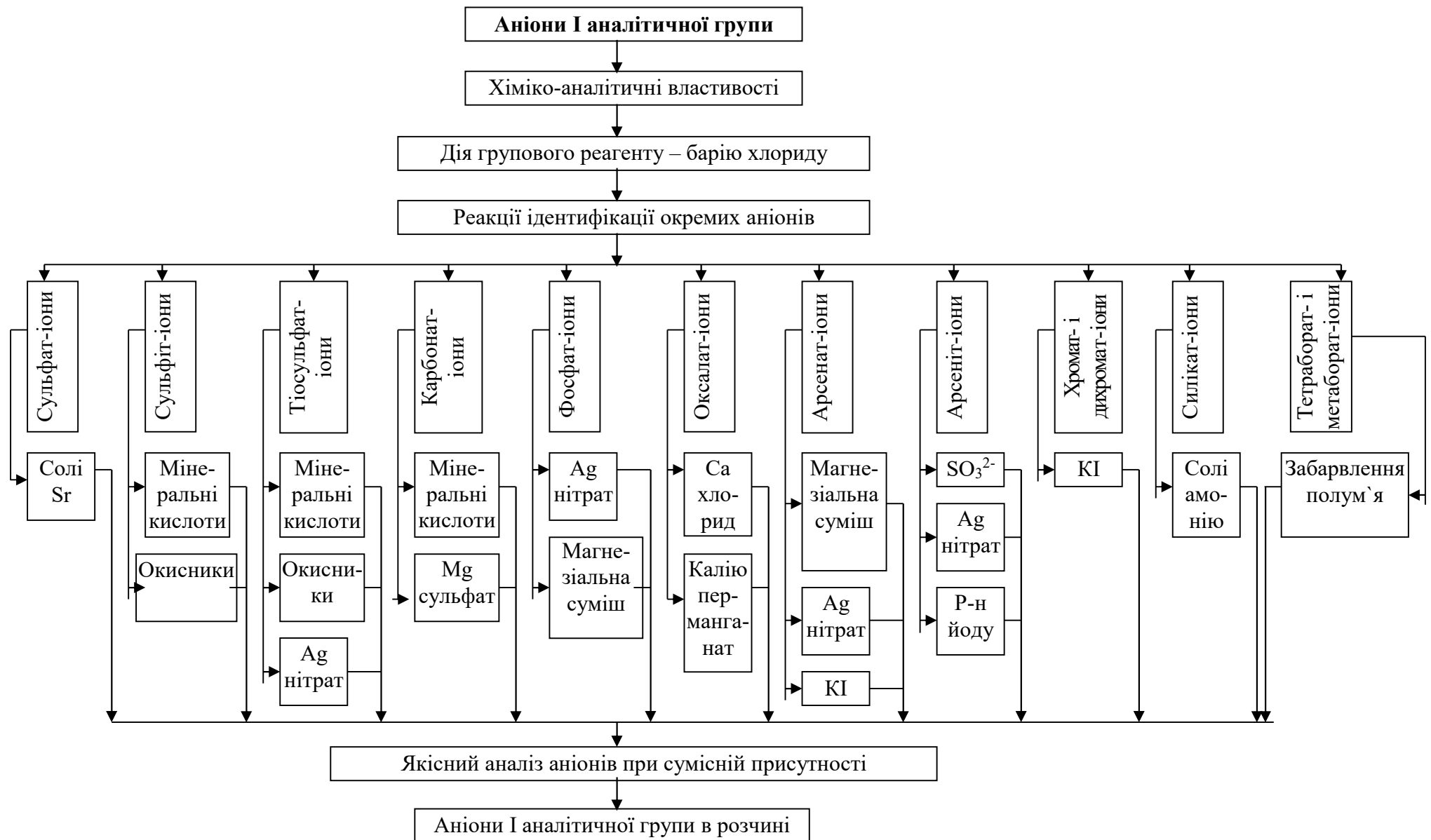
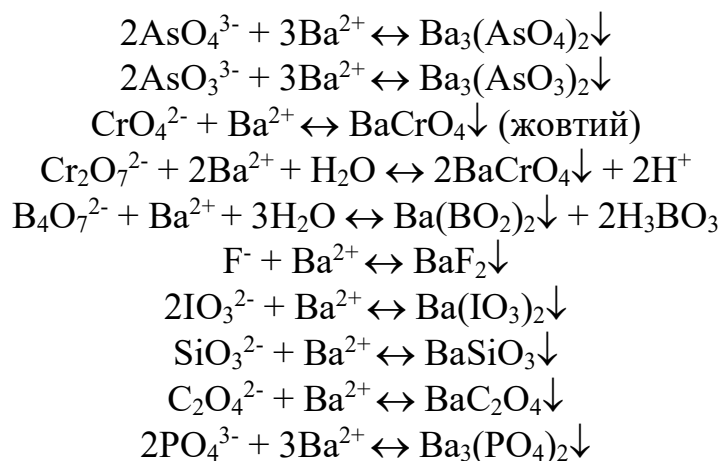


Рис. 9 Якісний аналіз аніонів. Характерні реакції аніонів I аналітичної групи. Аналіз суміші аніонів I аналітичної групи



Дослід. До 3-4 крапель розчинів солей, які містять аніони I групи додають по 2-3 краплі 0,25 М розчину барію хлориду. Досліджують розчинність осадів у 2М розчині HCl.

Осад BaSO₄ нерозчинний в кислотах і лугах, як малорозчинна сіль сильної кислоти. Цим BaSO₄↓ відрізняється від солей барію всіх інших аніонів, чим і користуються при виявленні SO₄²⁻.

Тіосульфат барію (BaS₂O₃) здатний до утворення пересичених розчинів, тому при виконанні реакції слід потирати стінки пробірки скляною паличкою.

Об'ємистий білий осад BaF₂↓ розчинний у надлишку мінеральної кислоти і в солях амонію. Розчинення проходить під дією кислоти, що утворилася в результаті гідролізу амонійної солі.

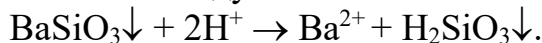
Осад Ba(IO₃)₂↓ розчинний (при нагріванні) в розбавлених соляній і нітратній кислотах. Йодат барію легко утворює пересичені розчини, із яких осад виділяється при потиранні скляною паличкою по стінках пробірки. Тому за ходом аналізу йодат барію не буде осаджуватися, якщо він присутній у розчині один. Сумісно з іншими нерозчинними сполуками барію йодат виділяється порівняно легко.

Осад BaCO₃↓ розчинний у розведених мінеральних кислотах і навіть CH₃COOH з виділенням CO₂:

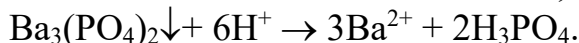
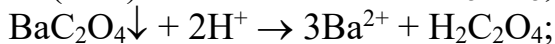
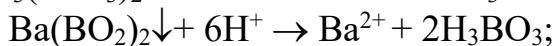
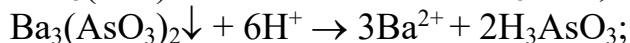
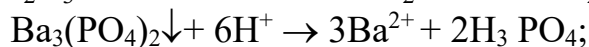
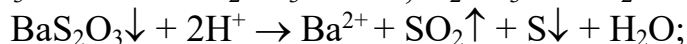
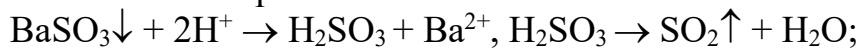


При дії сірчаною кислоти одночасно з розчиненням BaCO₃ утворюється малорозчинний сульфат барію.

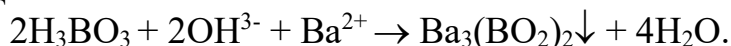
Осад BaSiO₃↓ при дії кислот розкладається з утворенням залізоподібного осаду кремнієвих кислот змінного складу:



Осади BaSO₃↓, BaS₂O₃↓, Ba(BO₂)₂↓, Ba₃(PO₄)₂↓, Ba₃(AsO₃)₂↓, BaC₂O₄↓, Ba₃(PO₄)₂↓ розчиняються в мінеральних кислотах:

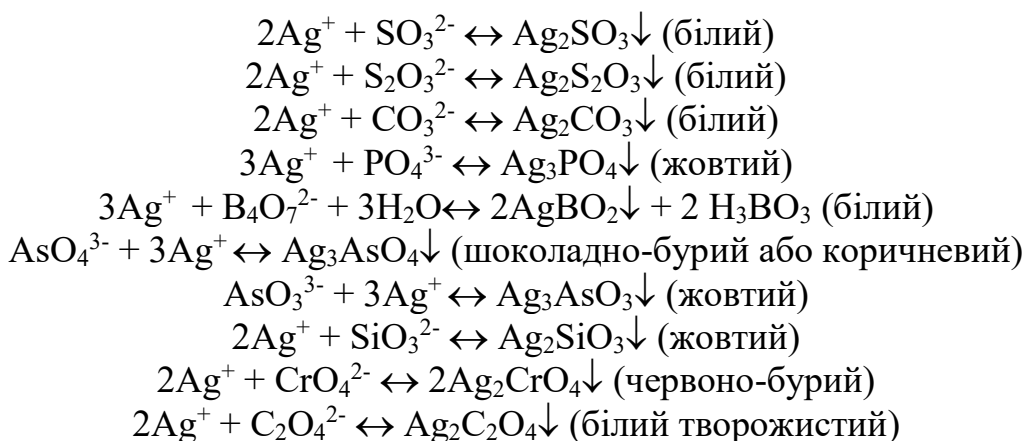


BaCl₂ утворює з не дуже розведеним розчином Na₂B₄O₇ білий осад метаборату барію. В осад виділяється тільки половина присутнього в розчині метаборат-іону. Для повного осадження його реакцію слід проводити в лужному середовищі:



Дія нітрату аргентуму на аніони I аналітичної групи

Аніони I аналітичної групи утворюють з іонами аргентуму осаді різного кольору:



Нітрат аргентуму з розведеними розчинами сульфатів осадку не утворює, так як Ag₂SO₄ досить добре розчинний у воді. Але в концентрованих розчинах сульфатів осад Ag₂SO₄ може утворюватися:



Нітрат аргентуму, який додається у надлишку, утворює білий осад Ag₂S₂O₃, який швидко жовтіє, потім буріє і в кінці кінців стає чорним внаслідок перетворення в сульфід аргентуму (цей процес проходить особливо швидко при нагріванні):



Це одна з найбільш характерних реакцій S₂O₃²⁻. Виконуючи її, слід мати на увазі, що осад Ag₂S₂O₃ розчиняється у надлишку тіосульфату з утворенням комплексних іонів [Ag₂S₂O₃]⁻ і [Ag₂(S₂O₃)₃]⁵⁻. Тому осад випадає тільки у надлишку Ag⁺.

Дослід. До 2-3 крапель розчинів солей, які містять аніони I аналітичної групи, додають 2-3 краплі розчину нітрату аргентуму.

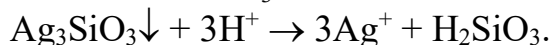
Осад Ag₂SO₃↓ розчинний в HNO₃ і у надлишку SO₃²⁻.

Осад Ag₂S₂O₃↓ руйнується з утворенням чорного осадку сульфиду Ag₂S↓:

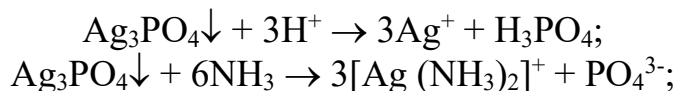


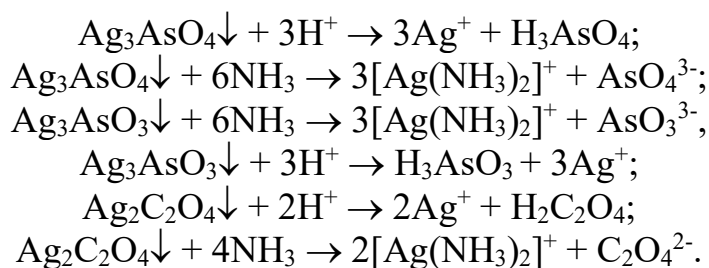
Осад Ag₂CO₃↓ розчинний в кислотах. Після дії HCl утворюється AgCl. При кип'ятінні Ag₂CO₃ розкладається на Ag₂O і CO₂.

Осад Ag₂SiO₃↓ розчиняється в HNO₃:



Осади Ag₃PO₄, Ag₃AsO₄↓, Ag₃AsO₃↓ і Ag₂C₂O₄↓ розчиняються в HNO₃ і NH₄OH:

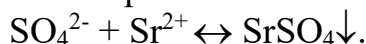




Якісний аналіз аніонів I аналітичної хімії

Реакції сульфат-іонів

Дія розчинів солей стронцію. Сульфат-іони з іонами стронцію утворюють білий осад SrSO_4 , майже нерозчинний в кислотах і лугах:



Дослід. До 2-3 крапель розчину натрію сульфату додають 2-3 краплі розчину стронцію хлориду.

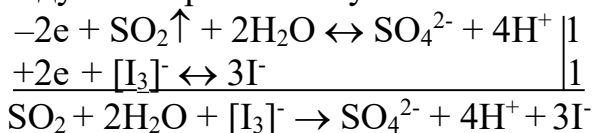
Реакції сульфит-іонів

1. Дія мінеральних кислот. При дії мінеральних кислот на сульфит-іони утворюється сірчиста кислота, яка розкладається на оксид сірки (IV), який легко розпізнати за запахом сірки, що горить, і воду:

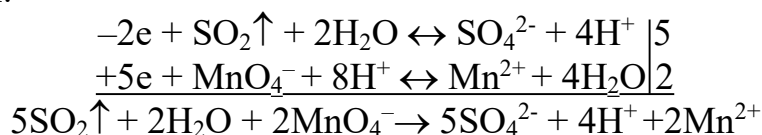


Дослід. До 3-5 крапель розчину натрію сульфіту додають 2-3 краплі 2 М розчину HCl . Для виявлення оксиду сірки (IV) використовують йодкрохмальний папір.

Для знаходження оксиду сірки використовують її здатність знебарвлювати розчини йоду або перманганату калію:

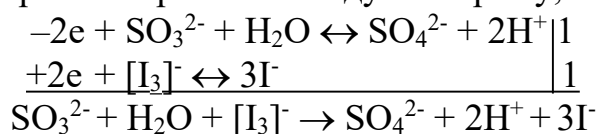


Перманганат калію окиснює SO_2 частково до сірчаної, а частково до дитіонової кислоти:



Заважаючі іони: S^{2-} , так як під дією кислоти виділяється сірководень, який також знебарвлює розчини йоду і перманганату калію.

2. Дія окисників. Йод і бром окиснюють сульфіти до сульфатів, при цьому відбувається знебарвлення розчинів йоду або бром, наприклад:

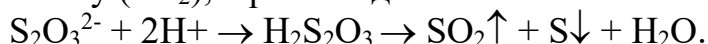


Дослід. До 2-3 крапель розчину натрію сульфіту додають 2-3 краплі розчину йоду.

Проведенню реакції мішають S^{2-} і NO_3^- .

Реакції тіосульфат-іонів

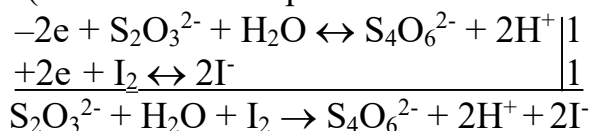
1. Дія мінеральних кислот. При взаємодії тіосульфат-іонів з мінеральними кислотами утворюється тіосірчана кислота, яка розкладається з утворенням сірчастого газу (SO_2), сірки і води:



Дослід. До 3-5 крапель розчину натрію тіосульфату додають 2-3 краплі розчину HCl .

Сірка, що утворюється під час реакції, викликає помутніння розчину, яке настає тим скоріш, чим більша концентрація тіосульфат-іону і вища температура розчину. Так як сульфіти в аналогічних умовах виділяють SO_2 , але муть сірки не утворюється, реакція дозволяє виявляти $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ в присутності SO_3^{2-} і є однією з найважливіших реакцій тіосульфат.

2. Дія окисників. Розчин йоду знебарвлюється розчинами тіосульфатів з утворенням тетратіонатів (тобто солей тетратіонової кислоти), наприклад:



Дослід. До 2-3 крапель розчину натрію сульфіту додають 2-3 краплі розчину йоду.

Реакція йоду з тіосульфатом широко застосовується в кількісному аналізі.

Реакції карбонат-іонів

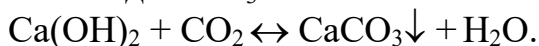
Дія мінеральних кислот. Кислоти розкладають солі вугільної кислоти з виділенням оксиду вуглецю (IV) CO_2 і H_2O :



Дослід. До 10-15 крапель розчину натрію карбонату додають 10 крапель 2 М розчину HCl . Пробірку закрийте піпеткою з прозорою вапняною водою. Спостерігайте її помутніння, яке потім може зникнути внаслідок утворення розчинної кислої солі:



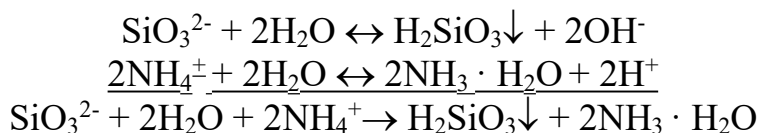
Оксид вуглецю (IV) можна виявити вапняною водою (насичений розчин $\text{Ca}(\text{OH})_2$) – утворюється білий осад CaCO_3 :



Заважуючі іони: SO_3^{2-} , оскільки оксид сірки (IV), що виділяється, може дати з вапняною водою білий осад сульфіту кальцію. У зв'язку з цим SO_3^{2-} необхідно окислити до SO_4^{2-} , додавши 4-6 крапель пероксиду водню.

Реакції силікат-іонів

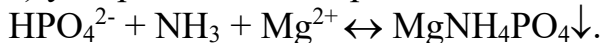
Дія солей амонію. Силікат-іони утворюють при дії NH_4^+ залізоподібний осад H_2SiO_3 :



Дослід. До 5-6 крапель розчину натрію силікату додають декілька кристалів амонію хлориду і нагрівають пробірку на водяній бані.

Реакції фосфат-іонів

Дія магnezіальної суміші. Фосфат-іони з магnezіальною сумішшю (MgCl_2 , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl) утворюють білий кристалічний осад MgNH_4PO_4 :

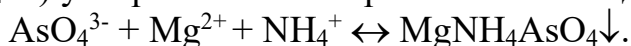


Дослід. До 2-3 крапель розчину натрію гідрофосфату додають по 2 краплі 2 М розчину амонію хлориду і амонію гідроксиду і 1-2 краплі розбавленого розчину магнію хлориду.

Умови: великий надлишок хлориду амонію може викликати утворення комплексних іонів.

Реакції арсенат-іонів

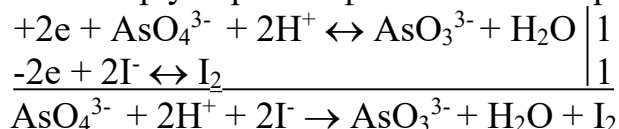
1. Дія магnezіальної суміші. Арсенат-іони з магnezіальною сумішшю (MgCl_2 , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl) утворюють білий кристалічний осад $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$:



Дослід. До 2-3 крапель розчину натрію арсенату додають по 2 краплі 2 М розчину амонію хлориду і амонію гідроксиду і 1-2 краплі розбавленого розчину магнію хлориду.

Виконанню реакції заважають фосфат-іони, так як вони також утворюють з магnezіальною сумішшю білий осад MgNH_4PO_4 . Арсенат-іони при цьому не реагують.

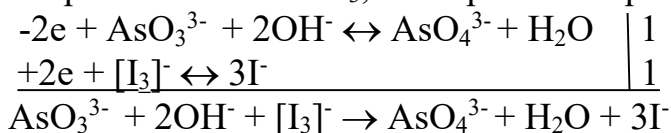
2. Дія йодид-іонів. Арсенат-іони в середовищі концентрованої хлороводородної кислоти окиснюють йодид-іони до вільного йоду, який забарвлює хлороформний шар у червоно-фіолетовий колір:



Дослід. До 2-3 крапель розчину натрію арсенату додають 2-3 краплі концентрованої HCl , 5-6 крапель розчину калію йодиду, 5 крапель хлороформу і добре струшують.

Реакції арсеніт-іонів

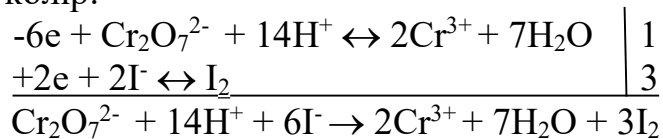
Дія розчину йоду. Арсеніт-іони в слабколужному середовищі, яке створюють насиченим розчином NaHCO_3 , знебарвлюючи розчин йоду:



Дослід. До 2-3 крапель нейтралізованого оцтовою кислотою розчину натрію арсеніту додають по 2 краплі насиченого розчину натрію гідрокарбонату і по краплям розбавлений розчин йоду.

Реакції хромат- і дихромат-іонів

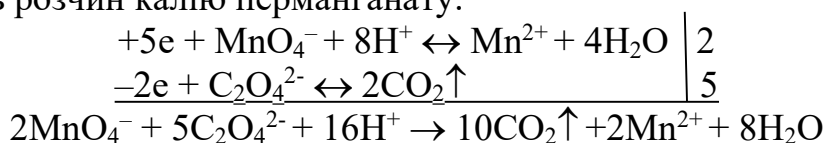
Дія йодид-іонів. Дихромат-іони в кислому середовищі окиснюють йодид-іони до вільного йоду, який забарвлює хлороформний шар в червоно-фіолетовий (синій) колір:



Дослід. До 3-5 крапель хромат- і дихромат- іонів, підкислених 1 М розчином сірчаної кислоти, додають 5 крапель хлороформу і по 2 краплі розчину калію йодиду.

Реакції оксалат-іонів

Дія розчину калію перманганату. Оксалат-іони в кислому середовищі знебарвлюють розчин калію перманганату:



Дослід. До 2-3 крапель розчину натрію оксалату додають 2-3 краплі 1 М розчину сірчаної кислоти, нагрівають і додають по краплям розбавлений розчин калію перманганату.

Реакцію проводять при нагріванні розчину 70-80 °С.

Реакція широко використовується в кількісному аналізі.

Зважаючи іони: S^{2-} , так як під дією кислоти виділяється сірководень, який також знебарвлює розчини йоду і перманганату калію.

Самостійна робота студентів

1. Класифікація аніонів. Групові реактиви на аніони.
2. Реакції аніонів I аналітичної групи: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} .
3. У якого аніону I групи барієва сіль не розчиняється в кислотах?
4. Які аніони I групи утворюють малорозчинні у воді солі аргентуму, а добре розчинні у нітратній кислоті?
5. Які аніони у помірній кількості не можуть бути присутніми в кислому середовищі?
6. На присутність якого іона вказує утворення чорного осаду після дії аргентум нітрату?
7. Чим III група аніонів відрізняється від I і II?
8. Назвіть способи виявлення ацетат-іону.
9. Скласти схему ходу аналізу суміші аніонів в розчині: а) CO_3^{2-} ; PO_4^{3-} ; б) Cl^- , SO_3^{2-} ; в) SO_4^{2-} , NO_3^- ; г) CH_3COO^- , NO_2^- .
10. У хіміко-аналітичній лабораторії ідентифікували розчин із сумішшю аніонів. За допомогою яких сполук можна визначити сульфат-іони?
11. Тіосульфат-іони відносяться до I аналітичної групи і для їхньої ідентифікації використовують фармакопейну реакцію з розчином аргентуму нітрату. Який аналітичний ефект при цьому спостерігається?

12. При проведенні аналізу розчину із сумішшю аніонів, хімік додав до розчину сіль калію йодіда, при цьому хлороформний шар забарвився в червоно-фіолетовий колір. Про присутність яких аніонів це свідчить?

13. Борат-іони в присутності сірчаної кислоти і етилового спирту забарвлюють полум'я пальника в зелений колір. Утворення якої сполуки викликає забарвлення полум'я?

14. Чому визначення аніонів розпочинають після визначення катіонів? Содова витяжка, її приготування.

15. Відношення аніонів нестійких і летких кислот до дії мінеральних кислот.

Ситуаційні задачі для визначення вихідного рівня знань

1) Для спрощення аналітичного аналізу аніони ділять на три групи. Які аніони відносяться до I аналітичної групи?

A. SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- .

Г. SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , F^- , BO_2^{2-} .

Б. As_4^{3-} , Si_3^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} .

Д. Br^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Cr_4^{2-} , Cl^- .

В. CH_3COO^- , PO_4^{3-} , BO_2^{2-} , F^- .

2) У хіміко-аналітичній лабораторії ідентифікували розчин із сумішшю аніонів різних аналітичних груп. Який розчин використовують як груповий реагент для виявлення аніонів I аналітичної групи?

A. Барію хлориду або нітрату.

Г. Кобальту хлориду або нітрату.

Б. Срібла хлориду або нітрату.

Д. Групового реагенту немає.

В. Кальцію хлориду або нітрату.

3) Для їх ідентифікації карбонат-іонів використовують фармакопейну реакцію з розчином фенолфталеїну (на відміну від гідрокарбонат-іонів). Який аналітичний ефект при цьому спостерігається?

A. Забарвлення розчину в жовтий колір.

В. Виділення пухирців газу.

Г. Знебарвлення розчину.

Б. Забарвлення розчину в рожевий колір.

Д. Забарвлення розчину в жовтогарячий колір.

Перевірй себе!

Еталони відповідей: 1 – Г, 3 – Б.

Ситуаційні задачі для визначення кінцевого рівня знань

1) У лабораторії аналітик досліджував розчин із сумішшю аніонів I аналітичної групи. Для ідентифікації арсенат-іонів він використовував магnezіальну суміш. Які аніони I аналітичної групи заважають цій реакції?

A. Арсеніти.

В. Фториди.

Д. Фосфати.

Б. Сульфати.

Г. Силікати.

2) У хіміко-аналітичній лабораторії досліджували розчин із сумішшю аніонів. При додаванні до розчину аргентуму нітрату утворився осад коричневого кольору. Про присутність яких аніонів свідчить дана реакція?

A. Арсенатів.

В. Карбонатів

Д. Сульфатів.

Б. Фторидів.

Г. Оксалатів

3) Хімік-аналітик проводив дослідження розчину із сумішшю аніонів і для визначення арсеніт-іонів використовував розчин сульфідів (реакція фармакопейна). Випадання осаду якого кольору спостерігається при цьому?

А. Білого.

В. Жовтого.

Д. Жовтогарячого.

Б. Чорного.

Г. Зеленого.

Перевірй себе!

Еталони відповідей: 2 – А.

Ситуаційні задачі підвищеної складності

Використовуючи приклад рішення завдань на рівноваги в гетерогенних системах (тема 4), вирішіть завдання:

1. Обчисліть ДР плюмбуму фосфату, якщо концентрація його насиченого розчину дорівнює $1,04 \cdot 10^{-8}$ г/дм³.

2. Обчисліть ДР барію арсенату, якщо концентрація його насиченого розчину дорівнює $1,04 \cdot 10^{-8}$ г/дм³.

3. За величиною ДР барію сульфату обчисліть масу осаду BaSO₄, загубленого за рахунок розчинності при промиванні його 100 см³ води.

Перевірй себе!

Еталони відповідей: завдання 3: $2,45 \cdot 10^{-4}$ г.

Тема 8. АНІОНИ ДРУГОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ АНІОНИ ТРЕТЬОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Актуальність теми. До II аналітичної групи відносяться Cl⁻, I⁻, Br⁻, S²⁻, а до III аналітичної групи – NO₃⁻, NO₂⁻, CH₃COO⁻. Вони входять до складу сполук, серед яких багато лікарських засобів (кислота хлористоводнева, натрію хлорид, калію хлорид, натрію бромід, калію бромід, натрію йодид, калію йодид, натрію нітрит, вісмуту нітрат основний, кальцію хлорид, сулема, аргентуму нітрат, і т. д.), які застосовують у медичній практиці. Аніони органічних кислот, такі як ацетати, оксалати, тартрати та ін., є складовими частинами лікарських засобів органічної природи. Реакції даних груп аніонів використовують при встановленні дійсності лікарських препаратів, а також при дослідженні їх на вміст домішок.

Конкретні цілі:

- засвоїти теоретичний матеріал з питань, що стосуються якісного аналізу аніонів II, III аналітичної групи; трактувати хіміко-аналітичні властивості аніонів II, III аналітичних груп і аніонів органічних кислот і їх реакцій ідентифікації для якісного хімічного контролю; інтерпретувати дію групового реагенту на аніони II аналітичної групи;

- на основі цих знань набути вміння проводити якісні реакції ідентифікації на хлорид-, йодид-, бромід-, сульфід-, нітрат-, нітрит-, ацетат-іонів у розчинах та аніонів органічних кислот (тартрат-, цитрат-, бензоат-, саліцилат-іонів), робити спостереження і відповідні висновки з них.

Теоретичні питання

1. Загальна характеристика аніонів II і III аналітичних груп.
2. Застосування в медицині солей аніонів II, III аналітичних груп.

1. Загальна характеристика аніонів II і III аналітичних груп

До II групи відносяться аніони: Cl^- (хлорид-іон), Br^- (бромід-іон), I^- (йодид-іон), S^{2-} (сульфід-іон), SCN^- (роданід-іон), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (гексаціаноферрат (II), або ферроціанід-іон), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (гексаціаноферрат (III) або ферріціанід-іон), або BrO_3^- (бромат-іон), IO_3^- (йодат-іон), ClO^- (гіпохлорит-іон) та ін.

Ці аніони осаджують Ag^+ у слабоазотнокислому розчині, так як солі срібла, що утворюються, нерозчинні в розведений (2 н.) HNO_3 (сульфід аргентуму Ag_2S розчиняється в HNO_3 при нагріванні).

На відміну від аніонів II групи, солі аргентуму, утворені аніонами III групи, а також SO_4^{2-} і F^- , розчинні у воді, утворені ж іншими аніонами I групи – розчинні в розведений HNO_3 .

Отже, груповим реактивом II групи аніонів є AgNO_3 в присутності розведеної HNO_3 .

S^{2-} окиснюються нітратною кислотою до сірки (або навіть до 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 осаді срібних солей, але ці осаді 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 BaCl_2 , на відміну від аніонів I групи.

У водних розчинах аніони II групи безбарвні, за винятком $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ і $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

2. Застосування в медицині солей аніонів II та III аналітичних груп

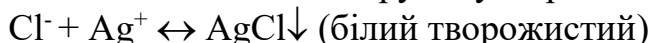
Хлориди лужних і лужноземельних металів – хлорид натрію, хлорид калію, хлорид кальцію – широко використовуються у вигляді ін'єкційних розчинів при різноманітних захворюваннях. Броміди калію, натрію і амонію призначають у мікстурах як заспокійливі і регулюючі діяльність центральної нервової системи засоби. Йодиди калію і натрію застосовують у мікстурах при захворюваннях щитовидної залози, бронхіальній астмі, запальних процесах, грибкових захворюваннях. Елементарний йод застосовують при захворюваннях щитовидної залози, атеросклерозі, як антисептичний і подразнюючий засіб, у вигляді розчину Люголя; йодид калію використав.

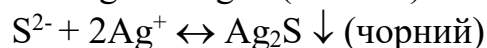
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА

«Якісний аналіз аніонів другої аналітичної групи»

1. Дія групового реактиву на аніони II аналітичної групи - нітрату срібла

Аніони II аналітичної групи утворюють з нітратом срібла осаді:

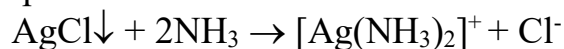




Дослід. До 2-3 крапель розчину нітрату срібла, підкисленого 2М розчином азотної кислоти, додають по 2-3 краплі розчинів солей, які містять хлорид-, бромід-, сульфід-іони.

Осади нерозчинні в нітратній кислоті, лише Ag_2S розчиняється в ній при нагріванні.

На світлі осад $\text{AgCl} \downarrow$ стає сіро-фіолетовим, а потім чорніє (розклад). Як малорозчинна сіль сильної кислоти, AgCl нерозчинний в кислотах, наприклад Ag^+ в комплекс, наприклад NH_4OH , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KCN . У випадку NH_4OH реакція йде за рівнянням:

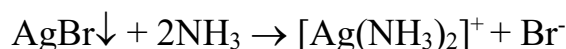


При підкисленні розчину комплекс руйнується і хлорид срібла знову випадає в осад:

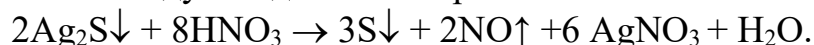


На відміну від AgCl ($\text{ДР} = 1,78 \cdot 10^{-10}$), AgI має набагато менший добуток розчинності ($8,3 \cdot 10^{-17}$) і практично не розчинний в амміаку. AgBr ($\text{ДР} = 5,3 \cdot 10^{-13}$) і AgSCN ($\text{ДР} = 1,1 \cdot 10^{-12}$), розчиняються в незначному ступені.

Осад $\text{AgBr} \downarrow$ розчиняється в розчині амоніаку погано, йодид аргентуму – нерозчинний:



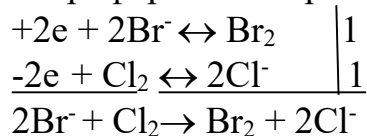
Осад $\text{Ag}_2\text{S} \downarrow$ нерозчинний в гідроксиді амонію, на холоді не розчиняється в нітратній кислоті. При нагріванні з нітратною кислотою відбувається розчинення осаду з виділенням сірки:



Проведіть дослід, зробіть висновки.

Реакції бромід-іонів

Дія окисників – хлорної води. Бромід-іони при дії окисників окиснюються (хлорна вода, хлорамін, KMnO_4 та ін.) в кислому середовищі утворюють вільний бром, який забарвлює хлороформний шар в помаранчевий колір:

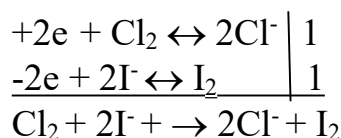


Дослід. До 2-3 крапель розчину натрію броміду додають 2-3 краплі 1М розчину сірчаної кислоти, 5 крапель хлороформу і додають по краплям при постійному збовтуванні свіжоприготовлену хлорну воду.

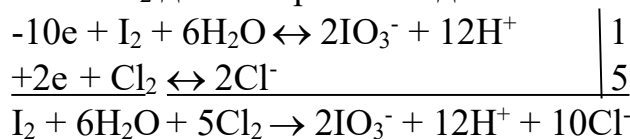
Проведіть дослід, зробіть висновки.

Реакції йодид-іонів

Дія хлорної води. При дії окисників (хлорна вода, NO_2^- , Fe^{3+}) йодид-іони окиснюються до вільного йоду, який забарвлює хлороформний шар в червоно-фіолетовий колір:



При подальшому додаванні хлорної води червоно-фіолетове забарвлення зникає внаслідок окиснення I_2 до безбарвних йодат-іонів:

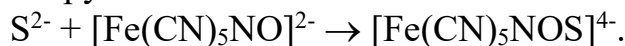


Дослід. До 2-3 крапель розчину калію йодиду додають 5 крапель хлороформу і по краплям свіжоприготовлену хлорну воду.

Проведіть дослід, зробіть висновки.

Реакції сульфід-іонів

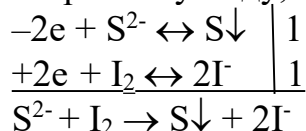
1. *Дія натрію нітропрусида.* Сульфід-іони з іонами кадмію з натрію нітропрусидом при $\text{pH} > 7$ утворюють комплексну сполуку характерного червоно-фіолетового кольору:



Дослід. До 2-3 крапель розчину амонію сульфідіду додають 2 краплі 0,5 М розчину натрію гідроксиду і 1-2 краплі розчину натрію нітропрусида.

Проведіть дослід, зробіть висновки.

2. *Дія окисників – розчину йоду.* Йод окиснює сульфіді до сірки, при цьому відбувається знебарвлення розчину йоду, відновлюючи I_2 до I^- :



Дослід. До 2-3 крапель розчину йоду додають 5-6 крапель розчину амонію сульфідіду.

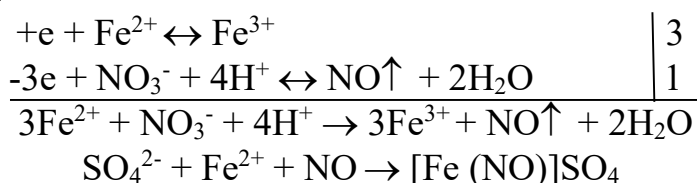
Проведіть дослід, зробіть висновки.

Якісний аналіз аніонів III аналітичної групи

Хлорид барію і нітрат аргентуму не осаджують аніонів III групи, тому вони не мають групового реагента.

Реакції нітрат-іонів

Дія заліза (II) сульфату. Нітрат-іони з Fe^{2+} в присутності концентрованої сульфатної кислоти утворюють буре кільце, внаслідок утворення комплексної сполуки $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$:



Дослід. До 3-5 крапель розчину нітрату калію додають 5-8 крапель розчину сульфату феруму (II), перемішують і обережно по стінці пробірки

додають 2-3 краплі концентрованої сірчаної кислоти. Навколо кристалу повинно з'явитися буре кільце.

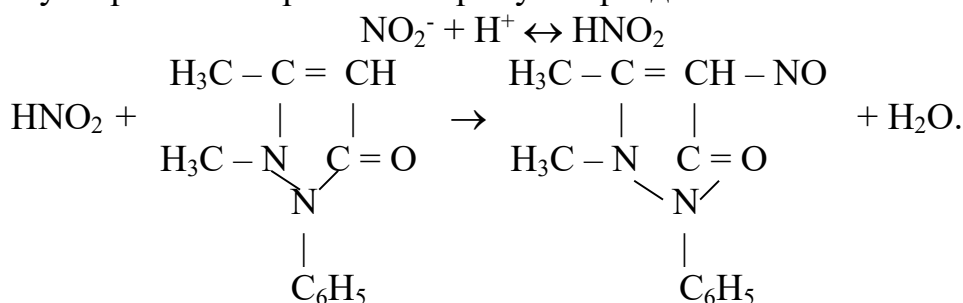
Заважаючі аніони: Γ^- , Br^- , NO_2^- , так як в їх присутності виділяються I_2 , Br_2 , що дають подібні за забарвленням кільця. Усунути нітрит-аніони можна нагріванням розчину з твердим хлоридом амонію:



Реакції нітрит-іонів

Реакції, наведені для нітрат-аніона характерні також і для нітрит-аніона. Відрізнити NO_3^- від NO_2^- можливо такими реакціями:

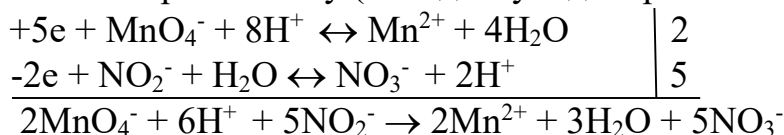
1. *Дія антипірину.* Нітрит-іони реагують з антипірином у кислому середовищі з утворенням нітрузоантипірину смарагдово-зеленого кольору:



Дослід. У фарфоровій чашці розчиняють декілька кристалів антипірину в 2-х краплях розведеної HCl і додають 2 краплі розчину натрію нітриту.

Проведіть дослід, зробіть висновки.

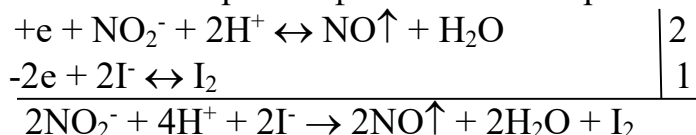
2. *Дія калію перманганату.* Нітрит-іони реагують в кислому середовищі – знебарвлюють розчин калію перманганату (на відміну від нітрат-іонів):



Дослід. До 2-3 крапель розбавленого розчину калію перманганату, підкисленого 2-3 краплями 1 М розчину сірчаної кислоти, додають при струшуванні 2-5 крапель розчину натрію нітриту.

Проведіть дослід, зробіть висновки.

3. *Дія іодид – іонів.* Нітрит-іони в присутності розведеної мінеральної кислоти і хлороформу окиснюють йодид-іони до вільного йоду, хлороформний шар при цьому забарвлюється в червоно-фіолетовий колір:

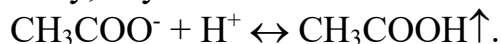


Дослід. До 2-3 крапель розчину натрію нітриту додають 1М розчин сірчаної кислоти і 5 крапель хлороформу. При енергійному струшуванні додають 2-3 краплі розчину калію йодиду.

Проведіть дослід, зробіть висновки.

Реакції ацетат-іонів

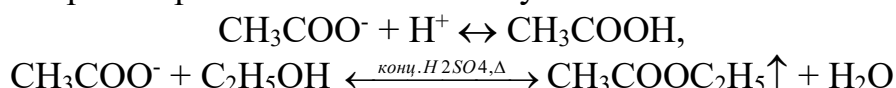
1. *Дія сірчаної кислоти.* Ацетат-іони при дії мінеральних кислот утворюють вільну оцтову кислоту, яку виявляють за запахом, при нагріванні:



Дослід. До 5-6 крапель розчину натрію ацетату додають 2-3 краплі розчину сірчаної кислоти і обережно нагрівають.

Проведіть дослід, зробіть висновки.

2. *Реакція утворення етилацетату.* Ацетат-іони в присутності концентрованої сірчаної кислоти і етилового спирту при нагріванні утворюють етилацетат з характерний приємним запахом яблук:



Дослід. У пробірці змішують невелику кількість кристалічного натрію ацетату з 3-4 краплями концентрованої сірчаної кислоти і 5-8 краплями етилового спирту. Суміш нагрівають протягом 1 хвилини на водяній бані і вміст виливають у стакан з холодною водою.

Проведіть дослід, зробіть висновки.

Систематичний хід аналізу суміші аніонів II ти III аналітичних груп

Виявлення окремих аніонів

1. *Виявлення SO_4^{2-}* – дробовим шляхом із окремої проби досліджуваного розчину дією хлориду барію в підкисленому нітратною або соляною кислотою середовищі.

2. *Виявлення SO_3^{2-}* – розкладанням сірчаною кислотою при нагріванні. Оксид сірки, що виділяється, пропускають через розчин перманганату калію. Якщо в розчині є нітрит аніони, то їх слід видалити. Як це можна зробити?

3. *Виявлення CO_3^{2-}* – розкладанням кислотою і використанням вапняної води. Якщо в розчині присутні SO_3^{2-} , то їх потрібно окиснити до SO_4^{2-} . Для цього слід додати 8 % розчин пероксиду водню і нагріти на водяній бані.

4. *Виявлення PO_4^{3-}* – розчином магnezіальної суміші або молібденовою рідиною.

5. *Виявлення S^{2-}* – дією сірчаної або соляної кислот. Сірководень, що виділяється, виявляють по запаху або по почорнінню паперової смужки, змоченої ацетатом свинцю. S^{2-} заважають відкриттю іонів хлору і йоду, тому їх потрібно виділити шляхом додавання розчину сульфату цинку і нагріванням. Утворюється сульфід цинку, який виділяють фільтруванням або центрифугуванням.

6. *Виявлення Cl^-* – дією нітрату аргентуму з наступним розчиненням осаду в розчині амоніаку і розкладом утвореної комплексної сполуки азотною кислотою.

7. *Виявлення I^-* – хлорною водою.

8. *Виявлення NO_3^-* – дифеніламіном. Якщо в розчині присутні нітрит-аніони, то їх слід попередньо видалити за допомогою хлориду амонію.

9. Виявлення NO_2^- – дією мінеральних кислот (виділення бурого газу) або йодидом калію, або сульфаніловою кислотою і α -нафтіламіном.

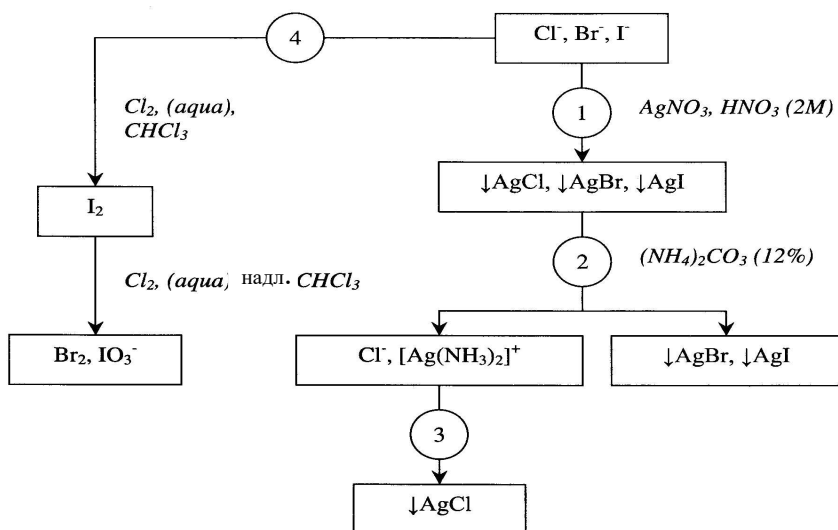


Рис. 10 Схема аналізу галогенід-іонів ($\text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{Br}^-$)

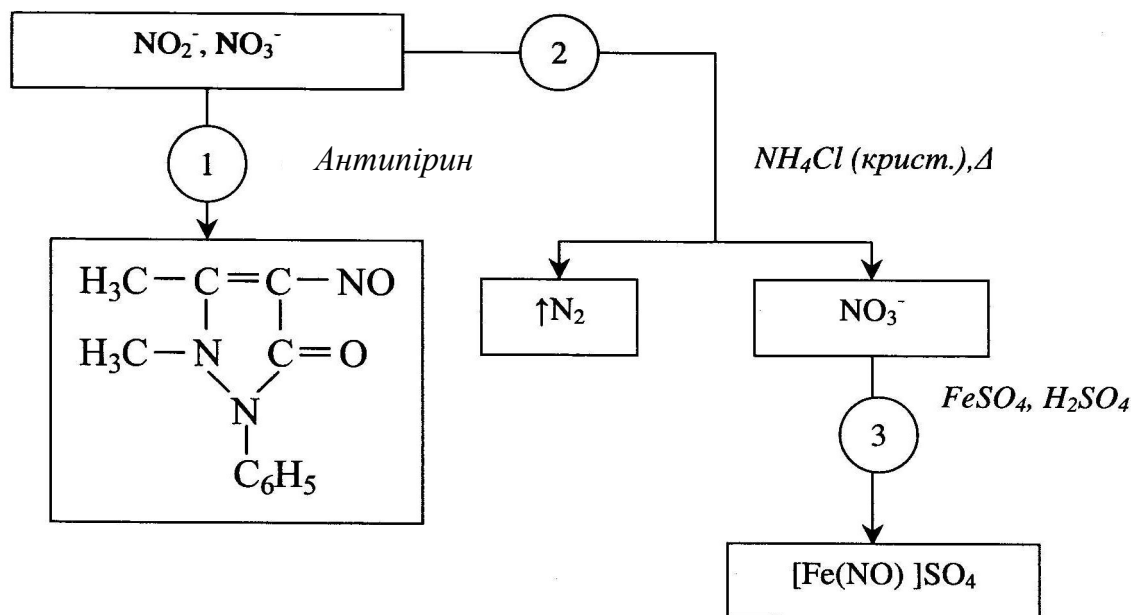


Рис. 11 Схема аналізу суміші аніонів ($\text{NO}_3^-, \text{NO}_2^-$)

Самостійна робота студентів.

1. Які аніони належать до II групи? Написати рівняння реакцій виявлення даних аніонів.
2. Які аніони належать до III аналітичної групи? Написати рівняння реакцій виявлення даних аніонів.
3. Чому аніони II групи необхідно осаджувати AgNO_3 у присутності HNO_3 ?
4. При виявленні іона PO_4^{3-} для окиснення аніонів-відновників додали концентрований розчин HNO_3 . Що спостерігатиметься, якщо в аналізованому розчині присутній I^- ?

5. При дії на досліджуваний розчин суміші аніонів хлорною водою шар органічного розчинника відразу забарвився в помаранчевий колір? Який іон присутній в аналізованій суміші? Який відсутній?

6. Чому при виявленні NO_3^- дією Al або Zn в розчині має бути відсутнім іон NH_4^+ ?

7. Чому при виявленні CH_3COO^- видаляють іони, що заважають, дією AgNO_3 в нейтральному середовищі?

8. При додаванні до досліджуваного розчину AgNO_3 в нейтральному середовищі випав чорний осад. Який аніон присутній в розчині?

9. Чому I^- окиснюється хлорною водою до IO_3^- а Br^- не окиснюється до BrO_3^- ?

10. Чому і якими способами необхідно видаляти NO_2^- з розчину?

11. Назовіть реагенти для виявлення NO_3^- .

12. Назовіть реагент для виявлення NO_2^- .

13. Назовіть реагент для відділення $\text{AgCl}\downarrow$ від $\text{AgBr}\downarrow$ і $\text{AgI}\downarrow$ по ходу аналізу.

14. Виберіть реагент для виявлення CH_3COO^- при якому зникає червоне фарбування розчину.

Ситуаційні задачі для визначення вихідного рівня знань

1) Виберіть груповий реагент на аніони II аналітичної групи:

А. H_2SO_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;

В. HCl , CH_3OH ;

Д. NaOH , H_2O_2 .

Б. NH_4OH , H_2O_2 ;

Г. AgNO_3 , HNO_3 ;

2) За допомогою яких реагентів можна виявити Br^- -іони:

А. Гіпсова вода і етанол.

Г. Бромиста вода і етанол.

Б. Баритова вода і етанол.

Д. Вапняна вода і хлороформ.

В. Хлорна вода і хлороформ.

3) Виберіть реагент для виявлення CH_3COO^- -іонів:

А. KCl .

Б. NaOH .

В. $\text{Ba}(\text{OH})_2$

Г. NH_4OH .

Д. H_2SO_4 .

Перевірй себе!

Еталони відповідей: 1 – Г; 3 – Д.

Ситуаційні задачі для визначення кінцевого рівня знань

1) При окисленні Br^- -іонів хлорною водою у присутності хлороформу, хлороформний шар набуває:

А. Синьо-зелене забарвлення.

Г. Червоно-фіолетове забарвлення.

Б. Блідо-рожеве забарвлення.

Д. Жовто-помаранчеве забарвлення.

В. Яскраво-жовте забарвлення.

2) Виберіть реагент для видалення NO_2^- -іонів у присутності NO_3^- :

А. KBr .

Б. NH_4Cl .

В. NaI .

Г. KI .

Д. KIO_3 .

3) Досліджуваний розчин утворює з срібла нітратом білий сирнистий осад,

розчинний в аміаку. Вкажіть склад осаду:

А. Срібла йодид.

В. Срібла хлорид.

Д. Срібла сульфід.

Б. Срібла сульфід.

Г. Срібла роданід.

Перевіряй себе!

Еталони відповідей: 1 – Д; 5 – Д.

Ситуаційні задачі підвищеної складності

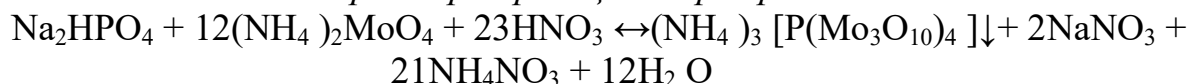
1. Скласти молекулярні та іонні рівняння основних реакцій визначення аніонів PO_4^{3-} , I^- , SO_4^{2-} . Навести умови їх виконання та зовнішній ефект, який супроводжує перебіг даних реакцій.

2. Який аніон III-ї аналітичної групи можна відкрити за допомогою перманганату калію в кислому середовищі? Які ще реагенти застосовуються для його відкриття? Написати відповідні рівняння реакцій.

3. Принцип аналітичної класифікації аніонів. До яких аналітичних груп належать аніони SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , NO_3^- ? Написати молекулярні та іонні рівняння реакцій дії групових реактивів, якщо в розчині присутні такі аніони: PO_4^{3-} , Cl^- , NO_3^- . Зазначити колір осадів, розчинність.

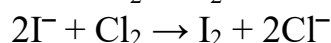
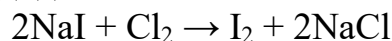
Перевіряй себе! Еталони відповідей: завдання 1:

Характерна реакція на фосфат-іон:

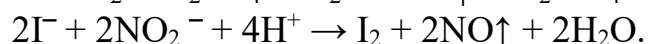
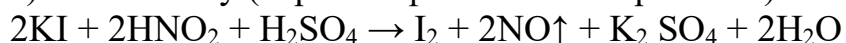


Умови: азотнокисле середовище, присутність нітрату амонію. Зовнішній ефект – жовтий осад фосфорнододекамолібдату амонію. Реакція йде швидше при нагріванні.

Характерні реакції на йодид-іон:

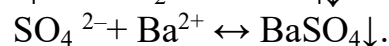
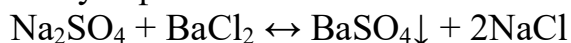


Вільний йод, що виділяється, можна виявити за допомогою крохмалю (синє забарвлення) або бензолу (червоно-фіолетове забарвлення).



Умови: кисле середовище. Зовнішній ефект – синє забарвлення розчину в присутності йодид-іонів.

Характерна реакція на сульфат-іон:



Умови: додавання кількох крапель 2 н розчину HNO_3 перед вливанням розчину хлориду барію. Зовнішній ефект: білий кристалічний осад сульфату барію.

Тема 9. АНАЛІЗ НЕВІДОМОЇ РЕЧОВИНИ

Актуальність теми. Оскільки методики дослідження розчинів докладно розглядалися раніше, темою даного заняття є аналіз твердих зразків, зокрема,

сухих солей невідомої сполуки. На практиці часто застосовують лікарські форми – тверді зразки, що представляють собою суміш декількох речовин. При цьому з'являється необхідність ідентифікувати різні катіони і аніони – складові частини лікарських речовин – при їх спільній присутності. Також випробування лікарських засобів на чистоту часто вимагає проведення реакцій на різні домішки, як катіони, так і аніони, які можуть бути присутніми одночасно. Тому для фахівця важливо вміти інтерпретувати хіміко-аналітичні властивості й проведення систематичного ходу аналізу сухої солі.

Конкретні цілі:

Уміти:

- проводити попередні випробування і спостереження.
- проводити систематичний аналіз катіонів і аніонів при спільній присутності у розчині.
- усувати вплив катіонів і аніонів, що заважають, при їхній спільній присутності.

Теоретичні питання

1. Повторити теоретичний матеріал попередніх лабораторно-практичних занять, які відносяться до якісного аналізу катіонів I-VI та аніонів I-III аналітичних груп, а також методику виконання дослідів.

1. Аналіз невідомої речовини

1.1. Попередні дослідження

Аналіз невідомої речовини дає можливість виявити, які катіони та аніони входять до її складу, і встановити хімічну формулу цієї речовини.

Спочатку уважно розглядають зразок, звертаючи увагу на колір проби та кристалічну структуру. Розглядаючи речовину під мікроскопом, можна зробити висновок про те, що являє собою досліджувана речовина – індивідуальну хімічну сполуку чи суміш речовини.

Потім досліджуваний зразок речовини подрібнюють у фарфоровій ступці (проба повинна бути однорідною), ділять його на три частини: першу частину використовують для попередніх дослідів, другу – для виявлення катіонів і аніонів, третю – для повторного дослідження.

Із сухим зразком проби можна проробити такі попередні реакції (табл. 5).

А. Забарвлення полум'я. Платинову дротинку після очищення занурюють у концентровану хлоридну кислоту і прожарюють у полум'ї газового пальника. Нагріту дротинку вміщують у порошок проби і знову вносять у верхню частину полум'я. Жовте забарвлення свідчить про наявність у пробі натрію, фіолетове – калію, карміново-червоне – стронцію, цеглисто-червоне – кальцію, жовто-зелене – барію, зелене – купруму.

Треба пам'ятати, що полум'я забарвлюється тільки під час нагрівання летких хлоридів металів. Із попередніх досліджень не можна робити остаточних висновків.

Попередні випробування невідомої речовини

Випробування	Результат	Присутність елементів або іонів
Забарвлення полум'я спиртівки	Жовте	Na^+
	Карміново-червоне	Sr^{2+}
	Цеглисто- червоне	Ca^{2+}
	Жовто-зелене	Ba^{2+}
	Зелене	$\text{Cu}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$
	Світло- блакитне	$\text{Pb}^{2+}, \text{As}, \text{Sb}$
	Яскраво-блакитне	Cu
	Фіолетове	K^+
Розчинність	Нерозчинні в кислотах і "царській горілки"	$\text{AgCl}, \text{AgBr}, \text{AgI}, \text{BaSO}_4, \text{SrSO}_4, \text{PbSO}_4, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$
	Розчинні в HCl	Відсутні $\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}$
	Розчинні в H_2SO_4	Відсутні $\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$
Виділення газів при дії кислот	CO_2 (помутніння вапняної води)	$\text{CO}_3^{2-}, \text{HCO}_3^-$
	SO_2 (запах паленої сірки)	$\text{SO}_3^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
	NO_2 (бурий колір газу)	NO_2^-
	H_2S (запах тухлих яєць)	$\text{S}^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
	CH_3COOH (запах оцту)	CH_3COO^-
	Br_2 (червоно-бура пара)	Br^- (з окисником)
	HCl (помутніння розчину AgNO_3 , задушливий газ)	Cl^-
	I_2 (фіолетовий колір газу)	I^- (з окисником)
	O_2 (спалах тліючої скалки)	$\text{MnO}_4^-, \text{ClO}^-, \text{CrO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}_2$

Б. Забарвлення перлів бури. Платинову дротинку розжарюють у полум'ї пальника, вміщують у порошок бури $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ і знову вносять у полум'я, поки не утвориться на кінці дротинки прозоре скельце. Дротинку вміщують у порошок проби, а потім у нижню частину полум'я. Спостерігають колір перлів: хром дає зелене забарвлення, кобальт і купрум – синє, ферум – зеленувато-жовте, нікель – червоно-буре (в окислювальній частині полум'я). У відновному полум'ї перли забарвлюються у такі кольори: купрумом – у червоно-бурий, хромом – у зелений, ферумом – у бурувато-зелений, нікелем – у сірий з червоним відтінком.

В. Проба на окисники. Трохи досліджуваної суміші змішують з вугіллям і на шпатель вносять у полум'я пальника. Спалах суміші означає, що в ній присутні нітрати, хлорати, перманганати тощо.

Г. Нагрівання в тугоплавкій пробірці. При цьому досліджувана проба може повністю сублімуватися, що вказує на відсутність солей меркурію, амонію, карбонатів. При частковій сублімації можна зробити висновок, що суміш лише частково складається з летких продуктів. Якщо проба не сублімується, то леткі сполуки відсутні. Виділення газів свідчить про присутність нестійких сполук, наприклад, карбонатів, нітратів, нітритів тощо.

Д. Дослідження на розчинність. Аналіз речовини починають з дослідження на розчинність у різних розчинниках. Для цього розчиняють 0,5-1 г проби в 20-25 мл дистильованої води; якщо речовина не розчиняється, то нагрівають суміш на водяній бані. Після повного розчинення лакмусом визначають реакцію утвореного розчину. Якщо реакція кисла, то можна зробити висновок про наявність вільних кислот, кислих солей або солей слабких основ і сильних кислот, які гідролізують. Лужна реакція свідчить про наявність вільного лугу, середніх та кислих солей, солей слабких кислот і сильних основ.

Крім цього, треба звернути увагу на колір утвореного розчину; за кольором можна зробити попередні висновки про наявність чи відсутність таких іонів, як Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ та ін. Якщо речовина не розчиняється у воді, то (0,5-1 г) проби обробляють 20 мл 2 н розчину хлоридної кислоти і, якщо потрібно, обробляють концентрованою хлоридною кислотою за кімнатної температури і під час нагрівання. Стежать за явищами, що відбуваються під час розчинення. Гази, які виділяються при цьому, дають змогу зробити висновок про склад речовини. У хлоридній кислоті розчиняються не всі сполуки. Тому другу частину проби речовини, незалежно від дослідів із хлоридною кислотою, розчиняють у нітратній кислоті. Якщо речовина не розчиняється і в нітратній кислоті, то розчиняють у царській воді. Залежно від розчинності досліджуваної речовини розрізняють 2 випадки аналізу: аналіз речовини, розчинної у воді, та аналіз речовини, нерозчинної у воді.

1.2. Аналіз речовини, розчинної у воді

0,5-1 г досліджуваної речовини розчиняють у 20 мл дистильованої води, якщо потрібно, під час нагрівання. Перед тим як проробити повний аналіз на виявлення катіонів і аніонів, лакмусовим папірцем визначають реакцію

утвореного розчину і роблять попередні висновки про наявність або відсутність тих чи інших іонів.

Із окремих проб розчину за допомогою групових реактивів визначають, катіони яких аналітичних груп наявні.

Дослідження на катіони I аналітичної групи. До 0,5 мл досліджуваного розчину приливають 0,5 мл розчину карбонату натрію. Якщо осад не випав, то в розчині наявні тільки катіони I аналітичної групи (NH_4^+ , K^+ , Na^+), тому що всі інші катіони утворюють осад з карбонатом натрію. Із нової проби виявляють катіони I аналітичної групи.

Дослідження на катіони II аналітичної групи. Якщо під час дії карбонату натрію на досліджуваній розчин випадає осад, то на нову порцію розчину діють 2 н розчином хлоридної кислоти. Осад, що утворився, відокремлюють центрифугуванням, промивають водою і виявляють у ньому катіони II аналітичної групи.

Дослідження на катіони III аналітичної групи. До 0,5 мл досліджуваного розчину приливають 2 н розчин сульфатної кислоти і нагрівають. Якщо осад випав, то це свідчить про наявність катіонів III аналітичної групи (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}), які виявляють за допомогою характерних реакцій.

Дослідження на катіони IV аналітичної групи. Якщо під час дії хлоридної та сульфатної кислот осад не утворюється, то до 0,5 мл досліджуваного розчину додають надлишок гідроксиду натрію. Розчинення осаду, що утворився від додавання перших крапель надлишку лугу свідчить про наявність катіонів IV аналітичної групи.

Дослідження на катіони V аналітичної групи. Якщо під час дії гідроксиду натрію на досліджуваній розчин утворюється осад, який не розчиняється у надлишку лугу, то це свідчить про наявність катіонів V аналітичної групи.

Проба на катіони VI групи. Якщо при дії на досліджуваній розчин надлишку розчину амоніаку осад розчиняється, то це свідчить про присутність катіонів VI групи. Відкривайте катіони VI групи (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) характерними для них реакціями.

Виявлення аніонів

Виявлення тих чи інших катіонів у досліджуваному розчині значно полегшує виявлення аніонів. Користуючись таблицею розчинності, можна зробити деякі висновки про наявність окремих аніонів у розчині. Так, наприклад, якщо досліджувана сіль добре розчиняється у воді і в нейтральному середовищі виявлено катіони Ba^{2+} , то цей розчин не може містити аніони SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} .

Наявність окремих аналітичних груп аніонів виявляють відповідними груповими реактивами і характерними для них реакціями.

Дослідження на аніони I аналітичної групи. До 0,5мл нейтрального або слабколужного розчину додають 0,5 мл хлориду барію. Якщо осад випадає, то це свідчить про наявність аніонів I аналітичної групи.

Дослідження на аніони II аналітичної групи. До 0,5 мл досліджуваного розчину приливають 0,5 мл 2 н розчину нітратної кислоти і краплями добавляють розчин нітрату аргентуму. Випадання осаду свідчить про наявність аніонів II групи.

Проба на аніони III групи. Якщо при дослідженні аніонів I і II груп осад не випадали, то можливо присутні аніони III групи. Виявіть аніони цієї групи характерними реакціями.

2. Приклад визначення складу індивідуальної невідомої речовини

Визначення складу індивідуальної невідомої речовини складається з двох етапів: попередні дослідження і систематичний хід аналізу. Іноді попередні дослідження в комбінації з уточнюючими випробовуваннями (дробовим методом) зразку приводять до мети аналізу.

2.1 Попередні дослідження

Попередні дослідження дають можливість, по-перше, орієнтовно передбачити (спрогнозувати) якісний склад сполуки, по-друге, встановити присутність або відсутність деяких іонів, відкриття яких утруднено при систематичному ході аналізу.

Розглянемо це на прикладі солі Мора складу $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

До попередніх досліджень відносяться:

Візуальний огляд. За зовнішнім виглядом солі (кристалічна, трохи зеленувата речовина) можна припустити що до її складу не входять інтенсивно забарвлені іони хрому, дихромату, манганату, перманганату, феруму (III), кобальту, купруму, нікелю тощо.

Нагрівання в кадьній трубці. При нагріванні речовина частково сублімує, утворюється білий сублімат і виділяються крапельки води. Отже, речовина може бути сіллю амонію або меркурію, в її склад можуть входити арсен і стихій. Виділення водяної пари показує на вміст у вихідній речовині кристалізаційної води. Проте треба пам'ятати, що вода виділяється також при нагріванні органічних сполук, гідроксидів, основних і кислих солей.

Забарвлення полум'я. Речовина, що випробовується, не дає характерного забарвлення полум'я пальника. Отже, виключається присутність іонів: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , SbO_3^{3-} , VO_2^- і деяких інших.

Одержання забарвлених перлів. Перл бури забарвлюється речовиною в окисному полум'ї у буровато-жовтий, а у відновному – у зелений колір. Звідси можна допустити, що сполука містить ферум.

Розчинення речовини. В даному випадку сполука, що визначається, розчинна у холодній воді. Отже, вона не відноситься до числа фосфатів, арсенітів, силікатів, оксалатів, карбонатів, гідроксидів, сульфідів (за виключенням відповідних сполук лужних металів і амонію), хлоридів аргентуму, меркурію (I) і плюмбуму, сульфатів барію, стронцію, кальцію, плюмбуму, меркурію (I) і т. д.

Випробування реакції середовища. Водний розчин речовини, яка має кислу реакцію – вона може бути вільною кислотою, або кислотним оксидом, або сіллю, утвореною катіонами слабкої основи і аніонами сильної кислоти. Приймаючи до уваги попередні досліди найбільш вірогідним є останній варіант.

Для розведеної сірчаної кислоти. Розведена H_2SO_4 не діє на розчин. Отже, до його складу не входять карбонати, сульфіти, тіосульфати, нітрати, які розкладаються з виділенням CO_2 , SO_2 , S , і NO_2 , відповідно.

Для концентрованої сірчаної кислоти (обережно!). До тієї ж проби розчину додають концентровану H_2SO_4 , вона не спричиняє помітної дії. Отже, до складу сполуки не входять: хлориди, роданіди, оксалати, хлорати, броміди, йодиди, нітрати, пероксиди, які розкладаються відповідно з виділенням: Cl_2 і HCl , SO_2 , CO і CO_2 , ClO_2 , Br_2 , I_2 , NO_2 , O_2 .

Для окисників і відновників. До окремих проб розчину приливають по 1-2 краплі:

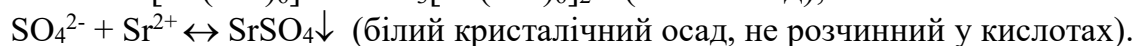
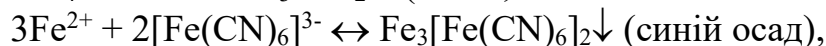
- а) суміші розведеної $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KI}$;
- б) суміші розведеної $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$.

У першому випадку не спостерігається виділення вільного йоду. Це означає, що в складі даної речовини немає окисників.

У другому випадку спостерігається знебарвлення перманганату, що свідчить про присутність у складі речовини відновника. Отже, якщо і є залізо, то воно знаходиться у ступені окиснення +2.

Таким чином, комплекс попередніх випробувань дає підстави припустити з високим ступенем вірогідності, що до складу сполуки входить амоній, ферум (II) (оскільки сполука не інтенсивно забарвлена і є відновником) і кристалізаційна вода. Знаючи, що амоній і залізо (II) частіш за все знаходяться у складі відповідної подвійної солі можна також допустити, що сіль є сульфатом. Крім того, сульфат-іони не попали в перелік “виключених” іонів.

Встановити склад невідомої сполуки остаточно можна на основі попередніх досліджень шляхом проведення специфічних якісних реакцій на катіони та аніони з окремих проб розчину. В даному випадку проводимо реакції:



Кількість кристалізаційної води визначаємо по довіднику – 6 молекул. Отже, формула сполуки $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Цей спосіб придатний для застосування у випадку відносно простих систем.

2.2 Систематичний хід аналізу

Інший спосіб визначення складу невідомої індивідуальної сполуки полягає у проведенні систематичного аналізу. Застосуємо його до нашого конкретного випадку, аналізу солі Мора.

Попередньо визначаємо за допомогою лугу катіон амонію з окремої порції розчину. Перевірочні реакції на інші катіони (Na^+ , K^+) дають негативний результат.

Визначаємо присутність катіонів інших груп за допомогою соди. Випадіння осаду свідчить, що вони присутні.

Відкриття катіонів II групи. Додавання до окремої порції розчину 2 н не призводить до випадіння осаду, що свідчить про відсутність Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ag^{2+} .

Відкриття катіонів III групи. Додавання до окремої порції розчину 2 н H_2SO_4 не викликає появу білого кристалічного осаду, що свідчить про відсутність Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} .

Відкриття катіонів IV групи. До окремої порції розчину додаємо гідроксид натрію. Випадає осад, який не розчиняється в надлишку лугу. Це свідчить про те, що катіони IV групи відсутні Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn (IV), As (III), As (V). Звернімо увагу на те, що гідроксид на повітрі буріє (Mn^{2+} та Fe^{2+} !).

Відкриття катіонів V і VI груп. На нову порцію розчину подіємо надлишком концентрованого розчину амоніаку. Осад, що утворився, не розчиняється, що є свідомством наявності катіону V групи. Оскільки ще раніше у нас з'явилася підозра, що цим катіоном є Fe^{2+} , перевіркою реакцією переконуємося у цьому.

Відкриття аніону. До окремої порції розчину приливаємо розчину $BaCl_2$. Утворюється білий кристалічний осад. Відділивши його, діємо розчином HCl . Осад не розчиняється, отже, ми маємо справу з $BaSO_4$, а аніоном є SO_4^{2-} . Аніони з інших груп відсутні.

Складаємо формулу солі.

Самостійна робота студентів

1. Назвіть попередні дослідження при аналізі суміші невідомого складу.
2. Як упевнитися в частковій розчинності речовини у воді?
3. Чому аналіз невідомої суміші слід починати з визначення катіонів?
4. Якісний аналіз катіонів і аніонів.
5. Катіони яких аналітичних груп осаджуються при приготуванні содової витяжки, а які залишаються у розчині?
6. Яку інформацію про речовину можуть дати візуальні спостереження речовини?
7. Яку інформацію про речовину може дати розчинність її у воді?
8. Яку інформацію про речовину може дати нагрівання її у полум'ї пальника?
9. Як характеризує речовину величина рН її водного розчину?
10. Є суміш двох аніонів. Запропонуйте схему розділення цих аніонів, напишіть рівняння хімічних реакцій.
11. Вкажіть умови розділення суміші катіонів I-VI аналітичних груп груповими реагентами.
12. Яким реагентом проводиться проба на аніони нестійких кислот?
13. Проба на аніони-окисники.

Термінологічний словник

Амфотерні гідроксиди – гідрати амфотерних оксидів, які мають слабкі кислотні та основні властивості ($Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$).

Аналітична група катіонів – це група катіонів, яка з певним реактивом при певних умовах утворює подібні сполуки.

Аніони – негативно заряджені іони (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}).

Буферні розчини – розчини суміші слабкої кислоти або слабкої основи і її солі.

Гідроліз – взаємодія солі з водою, у результаті якої утворюється кислота та основа, або основна чи кисла сіль.

Груповий реагент – це розчин певної речовини, за допомогою якого визна

Буферна ємність – кількість молів сильної кислоти або основи, додавання яких до одного літру буферного розчину змінює його рН на одиницю.

Катіони – позитивно заряджені іони.

Комплексні сполуки – хімічні сполуки, кристалічні решітки яких складаються з комплексних груп, утворених внаслідок взаємодії іонів або молекул, здатних існувати самостійно. Їх утворення з більш простих сполук не пов'язане з виникненням нових електронних пар.

Комплексоутворювач – це центральний атом або центральний іон. Типовими комплексоутворювачами є Cr, Co, Ni, Fe, Mn, Ag^+ , Au^+ , Cu^+ , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pt^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} .

Ліганди – молекули неорганічних і органічних сполук H_2O , NH_3 , OH^- , CN , Cl^- , F^- тощо, які за рахунок неподільних електронних пар утворюють ковалентні зв'язки з комплексоутворювачем за донорно-акцепторним механізмом.

Реакції окислення–відновлення – це такі реакції, за яких змінюються ступені окиснення елементів реагуючих речовин, тобто електрони переходять від одних іонів до інших.

Специфічність реакцій – це реакції, проведенню яких не заважають сторонні іони.

Хелатотерапія – це виведення токсичних часток з організму, засноване на хелатируванні їх комплексонатами s-елементів.

Чутливість реакцій – це найменша кількість речовини або іонів, яку можна виявити за допомогою тієї чи іншої реакції.

Якісними реакціями називаються такі реакції, які відбуваються при дії на розчин досліджуваної речовини інших речовин і при цьому утворюються: характерні осади; кольорові сполуки, леткі речовини.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Аналітична хімія. Навчальний посібник для студентів фармацевтичних вузів та факультетів III-IV рівня акредитації. Під загальною ред. В.В.Болотова. – Харків, вид-во НФАУ Оригінал, 2004. – С. 5-38.
2. Серода А.С. Аналітична хімія. Якісний аналіз. – Навчально-методичний посібник. – К.: ЦУЛ. – 2002. – 524 с.
3. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. Под редакцией П.К.Агасяна. Москва – «Химия», 1973 – 584 с.
4. Аналитическая химия в создании, стандартизации и контроле качества лекарственных средств: в 3-х томах на русском языке / Под ред. член-кор. НАН Украины В.П.Георгиевского. – Харьков, изд. «НТМТ», 2011, т. 1. – 464 с.
5. Аналитическая химия в создании, стандартизации и контроле качества лекарственных средств: в 3-х томах на русском языке / Под ред. член-кор. НАН Украины В.П.Георгиевского. – Харьков, изд. «НТМТ», 2011, т. 2. – 474 с.
6. Аналитическая химия в создании, стандартизации и контроле качества лекарственных средств: в 3-х томах на русском языке / Под ред. член-кор. НАН Украины В.П.Георгиевского. – Харьков, изд. «НТМТ», 2011, т. 3. – 520 с.
7. Аналитическая химия в схемах и таблицах: справочник для студ. фармацевт. вузов / В.В.Болотов, Т.В.Жукова, Е.Е.Микитенко и др.; под общ. ред. В.В.Болотова. – Х.: Изд-во НФаУ: Золотые страницы, 2002. – 172 с.
8. Аналитическая химия: Учебн. пос. для студ. фармацевт. вузов и ф-тов III-IV уровней акредитации: пер. с укр. / В.В.Болотов, О.М.Гайдукевич, О.М.Свечникова и др.; под общ. ред. В.В.Болотова. – Х.: Изд-во НФаУ: Золотые страницы, 2001. – 456 с.
9. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. Книга 1 и 2. – М.: Высшая школа, 1999. – 499 с.
10. Конспект лекций по аналитической химии (качественный анализ) для студентов II курса / В.В.Болотов, Е.В.Дынник, Т.В.Жукова и др.; под общ. ред. В.В.Болотова. – Х.: Изд-во НФаУ: Золотые страницы, 2002. – 164 с.
11. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю.Лурье. – М.: Химия, 1989.

12. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. – М.: Высшая школа, 1982. – Ч. 1. – 304 с.