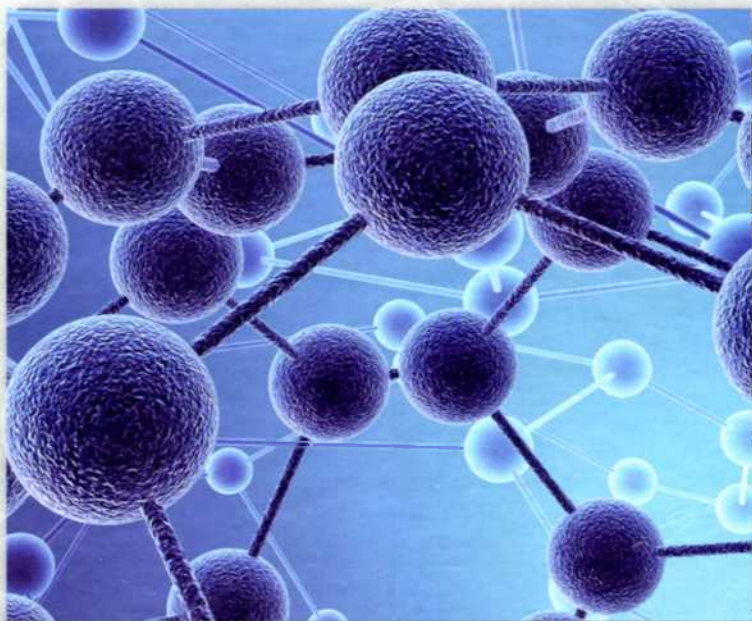




# АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ

НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК



**МЕДИЦИНА**

[WWW.MEDPUBLISH.COM.UA](http://WWW.MEDPUBLISH.COM.UA)



# АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ

НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК

Пропонований посібник містить матеріал, викладений на сучасному науковому рівні, з теорії та практики якісного хімічного напівмікроаналізу, необхідний для визначення найважливіших катіонів і аніонів.

Посібник складено відповідно до вимог і обсягу програми з якісного хімічного аналізу для фармацевтичних факультетів. Значну увагу приділено реакціям катіонів і аніонів, які мають значення у фармації, що вигідно вирізняє посібник серед раніше виданих з цієї дисципліни, чітко сформульовано особливості мікрокристалоскопічного, краплинного, дробного і хроматографічного методів аналізу йонів, використано також деякі нові реакції, описані за останні роки в сучасній науковій літературі.

Для студентів вищих медичних та фармацевтичних навчальних закладів — університетів, інститутів й академій.

ISBN 978-617-505-578-6



9 786175 055786 >



МЕДИЦИНА

WWW.MEDPUBLISH.COM.UA

# АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ

НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК

**РЕКОМЕНДОВАНО**

вченою радою Національного медичного університету  
імені О.О. Богомольця як навчально-методичний  
посібник для студентів вищих медичних та  
фармацевтичних навчальних закладів — університетів,  
інститутів й академій

---

**Київ  
ВСВ «МЕДИЦИНА»  
2017**

УДК 543.06;615.1  
ББК 24.4я73  
А64

*Рекомендовано вченою радою Національного медичного університету імені О.О. Богомольця як навчально-методичний посібник для студентів вищих медичних та фармацевтичних навчальних закладів — університетів, інститутів й академій (протокол № 9 від 23.02.2017)*

**Автори:**

*Т.Д. Рева, О.М. Чхало, Г.М. Зайцева, В.Л. Сліпчук, В.О. Калібабчук*

**Рецензенти:**

*Л.В. Давтян — завідувач кафедри фармацевтичної технології і біофармації Національної медичної академії післядипломної освіти імені П.Л. Шуплика, д-р фарм. наук, проф.;*

*І.В. Ніженковська — завідувач кафедри фармацевтичної, біологічної та токсикологічної хімії Національного медичного університету імені О.О. Богомольця, д-р мед. наук, проф.*

**Аналітична хімія. Якісний аналіз : навч.-метод. посіб. / Т.Д. Рева, О.М. Чхало, Г.М. Зайцева та ін. — К. : ВСВ «Медицина», 2017. — 280 с.**

ISBN 978-617-505-578-6

Пропонований посібник містить матеріал, викладений на сучасному науковому рівні, з теорії та практики якісного хімічного напівмікроаналізу, необхідний для визначення найважливіших катіонів і аніонів.

Посібник складено відповідно до вимог і обсягу програми з якісного хімічного аналізу для фармацевтичних факультетів. Значну увагу приділено реакціям катіонів і аніонів, які мають значення у фармації, що вигідно вирізняє посібник серед раніше виданих з цієї дисципліни, чітко сформульовано особливості мікрокристалоскопічного, краплинного, дробного і хроматографічного методів аналізу йонів, використано також деякі нові реакції, описані за останні роки в сучасній науковій літературі.

Для студентів вищих медичних та фармацевтичних навчальних закладів — університетів, інститутів й академій.

УДК 543.06;615.1  
ББК 24.4я73

ISBN 978-617-505-578-6

© Т.Д. Рева, О.М. Чхало, Г.М. Зайцева,  
В.Л. Сліпчук, В.О. Калібабчук, 2017  
© ВСВ «Медицина», оформлення, 2017

# ЗМІСТ

Передмова .....	7
Правила роботи і безпеки в хіміко-аналітичній лабораторії.....	9
Вступ.....	11
Основні поняття хімічного якісного аналізу .....	13
<i>Професійна орієнтація студентів</i> .....	15
<b>ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ</b> .....	16
Способи виконання аналітичних реакцій.....	18
Чутливість аналітичних реакцій.....	22
<b>ТЕОРІЯ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ</b> .....	24
<b>ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ТЕОРІЇ СИЛЬНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ</b> .....	29
Загальна концентрація і активність йонів у розчині.....	31
Йонна сила розчину .....	32
Вплив йонної сили розчину на коефіцієнт активності йонів.....	34
<i>Завдання для перевірки знань</i> .....	36
<b>ЗАКОН ДІЇ МАС, ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ</b> .....	37
<b>ГЕТЕРОГЕННІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ ОСАД— НАСИЧЕНИЙ РОЗЧИН МАЛОРОЗЧИННИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ ТА ЇХ РОЛЬ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ. ДОБУТОК РОЗЧИННОСТІ ТА ЙОГО ЗВ'ЯЗОК З РОЗЧИННІСТЮ</b> .....	41
Розрахунок розчинності малорозчинних сполук .....	42
Умови утворення і розчинення осадів малорозчинних електролітів .....	43
Вплив надлишку осаджувача, сольового ефекту, рН, комплексоутворення .....	44

Переведення одних малорозчинних електролітів в інші.....	46
Дробне осадження та його застосування в якісному аналізі .....	48
Вплив різних факторів на повноту утворення і розчинення осадів....	49
<i>Приклади розрахунків з використанням ДР</i> .....	50
<b>КИСЛОТНО-ОСНОВНІ РІВНОВАГИ ТА ЇХ РІЛЬ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ</b> .....	52
Протолітична теорія.....	53
Теорія розчинів слабких електролітів .....	58
Сила кислот і основ .....	60
<b>ПРОТОЛІТИЧНІ РІВНОВАГИ У РОЗЧИНАХ СОЛЕЙ</b> .....	62
<b>ПРОТОЛІТИЧНІ РІВНОВАГИ В БУФЕРНИХ СИСТЕМАХ</b> .....	70
<b>ОКИСНО-ВІДНОВНІ РІВНОВАГИ ТА ЇХ РІЛЬ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ</b> .....	73
Константа рівноваги окисно-відновних реакцій.....	76
Напрямок реакцій окиснення-відновлення .....	78
Фактори, що впливають на величину редокс-потенціалу .....	79
Окисно-відновні реакції в аналізі.....	80
<b>ПРОТОЛІТИЧНІ РІВНОВАГИ У НЕВОДНИХ СЕРЕДОВИЩАХ</b> .....	82
Класифікація неводних розчинників.....	82
Константа автопротолізу .....	84
Диференціювальна і нівелювальна дія розчинників .....	85
Застосування неводних розчинників в аналізі .....	87
<b>РІВНОВАГИ КОМПЛЕКСООУТВОРЕННЯ</b> .....	88
Рівновага у розчинах комплексних сполук.....	89
Вплив різних факторів на процеси комплексоутворення у розчинах .....	91
Застосування реакцій комплексоутворення з неорганічними лігандами в якісному аналізі для розділення, визначення та маскування йонів.....	92
Внутрішньоконкомплексні сполуки йонів з органічними реагентами....	93
Функціонально-аналітичні та аналітико-активні групи в органічних реагентах. Стійкість внутрішньоконкомплексних сполук.....	95

<b>МЕТОДИ РОЗДІЛЕННЯ І КОНЦЕНТРУВАННЯ</b> .....	98
Класифікація методів розділення й концентрування.....	99
Осадження і співосадження .....	102
Екстракція.....	104
<b>ХРОМАТОГРАФІЧНІ МЕТОДИ</b> .....	109
Принцип хроматографії.	
Класифікація хроматографічних методів аналізу .....	109
Класифікація хроматографічних методів.....	112
Принцип і основні визначення методу ТШХ.....	114
Матеріали, що застосовуються у методі ТШХ.....	117
Техніка експерименту в ТШХ.....	119
Розшифрування хроматограм.....	121
Паперова хроматографія.....	123
Осадова хроматографія.....	124
<i>Завдання для перевірки знань</i> .....	127
<b>ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ КАТІОНІВ</b> .....	128
Катіони I аналітичної групи.....	130
<i>Професійна орієнтація студентів</i> .....	130
Аналіз суміші йонів I аналітичної групи.....	141
<i>Завдання для перевірки знань</i> .....	145
<i>Тестові завдання з бази даних ЛІІ «КРОК 1. Фармація»</i> .....	145
Катіони II аналітичної групи .....	147
<i>Професійна орієнтація студентів</i> .....	147
Систематичний аналіз йонів II аналітичної групи .....	156
<i>Тестові завдання з бази даних ЛІІ «КРОК 1. Фармація»</i> .....	157
Катіони III аналітичної групи .....	159
<i>Професійна орієнтація студентів</i> .....	159
Систематичний аналіз йонів III аналітичної групи .....	167
Аналіз суміші катіонів I—III аналітичних груп.....	168
<i>Завдання для перевірки знань</i> .....	171
Катіони IV аналітичної групи.....	172
<i>Професійна орієнтація студентів</i> .....	172
Систематичний аналіз йонів IV аналітичної групи .....	184
Катіони V аналітичної групи .....	185
<i>Професійна орієнтація студентів</i> .....	185
Систематичний аналіз йонів V аналітичної групи .....	197

Катіони VI аналітичної групи .....	198
<i>Професійна орієнтація студентів</i> .....	198
Систематичний аналіз йонів VI аналітичної групи .....	205
Систематичний хід аналізу суміші катіонів IV—	
VI аналітичних груп за кислотно-основною класифікацією ...	206
<i>Завдання для перевірки знань</i> .....	209
<i>Тестові завдання з бази даних ЛІІ «Крок 1. Фармація»</i> .....	209
<b>ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ АНІОНІВ</b> .....	214
<i>Професійна орієнтація студентів</i> .....	215
Аніони I аналітичної групи .....	215
Аніони II аналітичної групи .....	221
Аніони III аналітичної групи .....	224
Реакції аніонів органічних кислот .....	230
<i>Професійна орієнтація студентів</i> .....	230
Систематичний аналіз сульфуровмісних йонів	
$S^{2-}$ , $S_2O_3^{2-}$ , $SO_3^{2-}$ , $SO_4^{2-}$ .....	234
Аналіз суміші йонів $Cl^-$ , $Br^-$ , $I^-$ .....	235
Аналіз суміші йонів $NO_3^-$ і $NO_2^-$ .....	236
Методи аналізу сумішей аніонів різних аналітичних груп .....	237
Аналіз суміші аніонів дробним методом .....	237
Систематичний аналіз суміші аніонів .....	257
<i>Завдання для перевірки знань</i> .....	260
<b>АНАЛІЗ СУМІШЕЙ КАТІОНІВ І АНІОНІВ (ЯКІСНИЙ</b>	
<b>ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ РЕЧОВИНИ)</b> .....	261
Підготовка речовини до якісного хімічного аналізу .....	262
Попередні спостереження і випробування .....	263
Переведення аналізованого зразка у розчин .....	268
Переведення катіонів II—VI аналітичних груп	
у малорозчинні карбонати або гідроксиди .....	273
Відокремлення катіонів методом йонообмінної хроматографії .....	273
Аналіз суміші катіонів і аніонів .....	274
<i>Завдання для перевірки знань</i> .....	277
<b>Список використаної літератури</b> .....	278

# ПЕРЕДМОВА

Основна мета цієї книги — ознайомити студента із сучасною аналітичною хімією. Знання з аналітичної хімії необхідні не лише майбутнім хімікам-аналітикам, а й тим, хто не планує професійно займатися хімічним аналізом. Виникає природне запитання: для чого це потрібно?

По-перше, добре відомо, що проводити певні аналізи час від часу доводиться багатьом випускникам, а не тільки хімікам, які спеціально готувалися працювати в контрольно-аналітичних лабораторіях.

По-друге, будь-який фахівець (хімік, учитель, інженер, лікар та ін.) має уявляти собі можливості сучасної аналітичної хімії. Адже в основі низки природничих наук (не тільки хімії!), як і в основі багатьох галузей сучасного промислового виробництва, лежить інформація про хімічний склад речовин, тобто результати аналізів.

По-третє, з результатами хімічних аналізів мають справу всі люди, незалежно від їхньої спеціальності. Наприклад, аналіз крові, необхідний, щоб установити діагноз або підтвердити (у ході криміналістичної експертизи) невинуватість людини; регулярні аналізи ліків, харчових продуктів, питної води, повітря тощо. Отже, надійність таких аналізів гарантує безпеку населення.

По-четверте, вивчення аналітичної хімії навчить студента працювати з вимірювальними приладами і хімічним посудом, допоможе розібратися в багатьох хімічних і фізичних процесах, глибше опанувати суміжні науки, зробити мислення логічнішим, а руки — більш умілими.

Посібник призначений для *першого* ознайомлення із сучасною аналітичною хімією. Корисно вивчити черговий розділ посібника перш ніж прослухати відповідну лекцію; це допоможе краще зрозуміти, про що говорить лектор. Звичайно ж, опрацювати матеріал посібника потрібно до початку виконання лабораторної роботи, в якій доведеться застосовувати цей матеріал.

Навчальний посібник припускає, що Ви вже освоїли курси неорганічної (загальної) хімії, фізики і вищої математики, не забули шкільні

курси хімії, біології та елементарної математики. Якщо Ви не впевнені у своїх знаннях, заздалегідь *повторіть* або *заново вивчіть відповідний матеріал*, інакше, вивчаючи курс аналітичної хімії, Ви марно витратите час.

Врахуйте, що цей посібник містить лише *мінімум* відомостей про сучасну аналітичну хімію. Після опрацювання матеріалу цієї книги (цілком або будь-якого її розділу) і прослухування лекції зверніться до підручників вищого рівня, в яких той самий матеріал викладається глибше та повніше, з необхідними математичними викладками та фізичними обґрунтуваннями. Автори сподіваються, що за допомогою цієї книги Ви зможете отримати необхідні знання в галузі хімічного аналізу. Бажаємо Вам успіхів у навчанні!

# ПРАВИЛА РОБОТИ І БЕЗПЕКИ В ХІМІКО-АНАЛІТИЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ

Усі студенти на першому занятті перед початком роботи в хімічній лабораторії проходять інструктаж з техніки безпеки і ставлять свій підпис у спеціальному журналі.

Працювати в хімічній лабораторії потрібно в халатах, також бажано, щоб кожний студент мав особистий лабораторний рушник.

## **Перед початком лабораторної роботи необхідно:**

- впевнитися, що в лабораторії на спеціально відведеному для цього місці знаходяться: аптечка для надання першої медичної допомоги, вогнегасник, ковдра;
- перевірити справність припливно-витяжної вентиляції та увімкнути її за 10—15 хвилин до початку роботи, якщо аналітичні дослідження можуть супроводжуватися утворенням шкідливих газів чи газів з неприємним запахом;
- перевірити робоче місце, на якому мають знаходитися тільки необхідні для виконання конкретної роботи реактиви, посуд та обладнання;
- уважно прочитати інструкцію і дотримуватися вказаної методики виконання дослідів.

## **Під час виконання лабораторної роботи необхідно:**

- економно витратити реактиви, електроенергію, газ, дистильовану воду, дбайливо ставитися до хімічного посуду, лабораторного устаткування;
- усі дослідів, пов'язані з можливим утворенням і виділенням токсичних, їдких речовин або речовин, які мають запах, виконувати тільки у витяжній шафі при увімкненій вентиляції;
- для нагрівання розчинів хімічних речовин на відкритому вогні або безпосередньо на електроплитці використовувати тільки термостійкі пробірки і колби;
- при нагріванні рідини в пробірці тримати її отвором убік від себе і товаришів, які працюють поруч;

- запах продуктів реакції, наприклад  $\text{NH}_3$  чи  $\text{SO}_2$ , визначати, спрямовуючи долонею повітря від отвору пробірки до себе;
- для приготування розчинів кислот концентровані кислоти вливати у воду тонкою цівкою, безперервно перемішуючи.

### **Забороняється:**

- вживати в лабораторії їжу; куштувати реактиви на смак, змішувати їх на свій розсуд;
- використовувати скляний посуд, який має тріщини або надбиті краї;
- закривати отвір пробірки пальцем під час збовтування розчину у пробірках;
- надлишок розчину реактиву з пробірки зливати назад у склянку;
- залишати без нагляду запалені пальники та інші нагрівальні прилади;
- різко охолоджувати нагріті скляні посудини, оскільки це може призвести до їх руйнування.

### **Після закінчення роботи в лабораторії необхідно:**

- навести порядок у лабораторії, щоб на робочому місці не залишилося жодних реактивів та іншого обладнання;
- вимкнути все працююче обладнання, газові пальники, перекрити постачання газу, води.

Наведені вище правила складено з урахуванням офіційного нормативного документа «Інструкція ПП 9.1.60-301-2004 з охорони праці під час проведення аналізів складу повітря робочих зон, якості хімічного поглинача вапняного, медичного кисню, які проводяться у газоаналітичних (аналітичних) лабораторіях».

# ВСТУП

Аналітичну хімію можна виокремити як самостійну дисципліну серед розмаїття хімічних дисциплін. Ця дисципліна ґрунтується на основних законах хімії, передусім на періодичному законі Д.І. Менделєєва. Знання цих законів студенти мають опанувати на першому курсі при вивченні дисципліни «Неорганічна хімія». На другому курсі ці відомості мають бути розширені й конкретизовані відповідно до завдань аналітичної хімії. Особливу увагу слід приділяти таким основним питанням:

- 1) застосування закону дії мас у практиці хімічного аналізу;
- 2) значення комплексоутворення та йонізації у розчинах електролітів;
- 3) утворення колоїдних систем в умовах проведення аналізу та їх руйнування;
- 4) утворення осадів і явища сорбції;
- 5) використання окисно-відновних процесів у хімічному аналізі тощо.

Практичні заняття студентів з якісного хімічного аналізу охоплюють найважливіші розділи курсу і передбачають тісний зв'язок практичному із сучасною теорією якісного аналізу. У посібнику розглядаються аналітичні реакції і методи розділення й відкриття катіонів і аніонів відповідно до програми курсу. Поряд із пробірковими напівмікрореакціями для окремих йонів наведено найважливіші краплинні та мікрорисалоскопічні реакції. При розгляді катіонів і аніонів спочатку дається загальна аналітична характеристика йонів кожної групи, а потім наводиться опис реакцій на окремі йони.

При викладенні матеріалу курсу ми застосовуємо назви «аналітична група катіонів» або «катіони аналітичної групи», оскільки відсутність слова «аналітична» може призвести до плутанини аналітичних груп із групами системи елементів Д.І. Менделєєва.

Аналітична хімія розробляє і вивчає методи визначення сполук, сумішей речовин або індивідуальних речовин. З цією метою застосовують:

- 1) взаємодію досліджуваних речовин з певними речовинами, які називають реагентами;
- 2) вивчення фізико-хімічних властивостей досліджуваних речовин за допомогою спеціальних приладів.

Без знання аналітичної хімії неможливо працювати в галузі фармацевтичної хімії, технології лікарських форм і препаратів, у судовій хімії та фармакогнозії. Вона тісно пов'язана з іншими науками та різними виробництвами.

Нині методи хімічного аналізу зазвичай розподіляють на якісний аналіз, що встановлює якісний склад досліджуваної речовини (з яких елементів складається ця речовина), і кількісний аналіз, який визначає кількісні співвідношення різних хімічних елементів або сполук у досліджуваній речовині.

Досить різноманітні сучасні методи якісного і кількісного аналізу вирішують переважно три завдання:

- 1) аналіз сировини, що застосовується у виробництві;
- 2) контроль технологічних процесів виробництва;
- 3) аналіз готової продукції, наприклад лікарських речовин.

Для виявлення наявності тих чи інших хімічних елементів або хімічних сполук в аналізованих зразках речовини при якісному аналізі використовують:

- 1) утворення осаду за певних умов досліду, що спостерігається неозброєним оком;
- 2) характерну форму кристалів досліджуваної речовини або речовини, що утворюється у процесі взаємодії з певним реагентом;
- 3) характерне забарвлення сполук, які містяться у досліджуваному зразку або утворюються під час реакції з певними реагентами.

# ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ХІМІЧНОГО ЯКІСНОГО АНАЛІЗУ

Основні поняття аналітичної хімії. Найважливіші розділи хімічного аналізу. Методи аналізу. Класифікація методів аналізу. Значення аналітичної хімії для фармації.

**Аналіз речовини** — отримання дослідним шляхом даних про хімічний склад речовини будь-якими методами: фізичними, хімічними, фізико-хімічними.

Сучасна аналітична хімія включає три розділи:

- 1) якісний хімічний аналіз;
- 2) кількісний хімічний аналіз;
- 3) інструментальні (фізичні та фізико-хімічні) методи аналізу.

**Якісний хімічний аналіз** — визначення (відкриття) хімічних елементів, йонів, атомів, атомних груп, молекул в аналізованій речовині.

**Кількісний хімічний аналіз** — визначення кількісного складу речовини, тобто встановлення кількості хімічних елементів, йонів, атомів, атомних груп, молекул в аналізованій речовині.

**Інструментальні (фізичні та фізико-хімічні) методи аналізу** — методи, засновані на використанні залежностей між вимірюваними фізичними властивостями речовин та їх якісним і кількісним складом. Виокремлення інструментальних методів аналізу в самостійний розділ аналітичної хімії певною мірою умовне, оскільки за допомогою цих методів вирішуються завдання як якісного, так і кількісного аналізу.

Коли йдеться про якісний аналіз речовини, часто використовують термін «відкриття» йонів, молекул, функціональних груп тощо замість «якісне визначення». Надалі також дотримуватимемося цієї традиції й переважно вживатимемо термін «відкриття».

В аналітичній хімії проводять елементний (застаріла назва — елементарний), функціональний, молекулярний, фазовий аналіз речовини.

**Елементний аналіз** — якісний і кількісний хімічний аналіз, у результаті якого визначають, які саме хімічні елементи та в яких кількісних співвідношеннях входять до складу аналізованої речовини.

**Функціональний аналіз** — відкриття і визначення різних функціональних груп, наприклад аміногрупи  $-\text{NH}_2$ , нітрогрупи  $-\text{NO}_2$ , карбонільної групи  $>\text{C}=\text{O}$ , карбоксильної групи  $-\text{COOH}$ , гідроксильної групи  $-\text{OH}$  тощо.

*Молекулярний аналіз* — відкриття молекул і визначення молекулярного складу аналізованої речовини.

*Фазовий аналіз* — відкриття і визначення різних фаз (твердих, рідких, газоподібних), що входять до певної аналізованої системи.

Слід розрізнити *метод* і *методику* аналізу. *Метод аналізу речовини* — стисле визначення принципів, покладених в основу аналізу речовини. *Методика аналізу* — докладний опис усіх умов і операцій, які забезпечують можливість проведення аналізу.

Якісний хімічний аналіз включає *дробний* і *систематичний* аналіз. *Дробний аналіз* — виявлення йонів або речовини в аналізованій пробі за допомогою *специфічного* реагенту за наявності всіх компонентів проби. *Систематичний аналіз* передбачає розділення суміші аналізованих йонів на аналітичні групи з наступним виявленням кожного йона. Існують різні аналітичні класифікації катіонів за групами — *сульфідна (сірководнева), аміачно-фосфатна, кислотно-основна*. Кожна класифікація заснована на хімічних властивостях катіонів, пов'язана з положенням відповідних елементів у періодичній системі та їх електронною будовою.

Відомі також різні аналітичні класифікації аніонів за групами — за здатністю до утворення малорозчинних сполук, за окисно-відновними властивостями тощо.

Будь-яка аналітична класифікація катіонів або аніонів не є досконалою. Немає такої аналітичної класифікації, яка охоплювала б усі катіони або всі аніони.

У сучасному якісному аналізі широко використовують неорганічні й органічні реагенти, методи екстракції, хроматографії, спектроскопії, електрохімії тощо.

На основі методів аналітичної хімії здійснюють *фармацевтичний аналіз* — визначення якості ліків і лікарських засобів, виготовлених промисловістю і в аптеках. Фармацевтичний аналіз охоплює: *аналіз лікарських препаратів, лікарської сировини, контроль виробництва ліків, токсикологічний аналіз (визначення вмісту токсичних речовин) в об'єктах рослинного й тваринного походження*.

Фармацевтичний аналіз зазвичай проводять у контрольно-аналітичних лабораторіях інститутів, хіміко-фармацевтичних заводів, фабрик тощо.

Для контролю якості лікарських засобів використовують *фармакопейні методи аналізу*, тобто методи, описані у затверджених на дер-

жавному рівні *фармакопейних статтях* або внесені до *Державної фармакопеї України (ДФУ)* — збірника обов'язкових загальнодержавних стандартів і положень, що нормують якість лікарських засобів.

Будь-яка *лікарська субстанція* (вихідна фармакологічно активна речовина для приготування лікарських засобів) і будь-яка *лікарська форма* (порошки, таблетки, драже, капсули, розчини, супозиторії тощо) не можуть бути допущені для практичного використання, якщо для них не розроблено відповідні методики якісного (*визначення справжності*) і кількісного аналізу. Ці аналітичні методики ретельно опрацьовують у кожному конкретному випадку, багаторазово перевіряють, вносять до фармакопейної статті, яка після детальної експертизи і схвалення Фармакопейним комітетом Державного комітету України з медичної та мікробіологічної промисловості є обов'язковою для всіх установ на будь-якому етапі виробництва, зберігання, реалізації та практичного застосування лікарського засобу.

Отже, фармакопейний аналіз — контроль якості лікарської сировини, субстанцій, лікарських форм, проведений відповідно до вимог Фармакопеї або окремих фармакопейних статей, не внесених до Фармакопеї.

### ***Професійна орієнтація студентів***

Аналітична хімія посідає одне з найважливіших місць у фаховій освіті фармацевта. Як наука вона складається з якісного та кількісного аналізу. Якісний аналіз можна виконувати різними способами. Нормативно-аналітична документація на субстанції і лікарські засоби містить обов'язковий тест “Тотожність”, який передбачає проведення якісних реакцій на катіони, аніони або певні функціональні групи, наявні в молекулі органічної речовини. З огляду на це вивчення якісних реакцій, опанування техніки їх проведення — першочергова ланка освіти майбутнього фахівця.

# ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ

Принципи і методи якісного аналізу. Сутність якісного хімічного аналізу. Аналітичні властивості речовин і аналітичні реакції. Вимоги до аналітичних реакцій. Типи аналітичних реакцій і реагентів. Загальні, групові, селективні та специфічні реагенти. Характеристика чутливості аналітичних реакцій (граничне розбавлення, гранична концентрація, мінімальний об'єм гранично розбавленого розчину, межі виявлення). Класифікація методів якісного аналізу (дробний і систематичний; за кількістю речовини, що визначають; за способом виконання: мікрокристалоскопічний, краплинний аналіз та ін.).

До складу багатьох лікарських препаратів входять йони різних металів, які перебувають у вигляді різних сполук: солей, оксидів, гідроксидів, комплексних сполук тощо. Контроль якості лікарських препаратів передбачає ідентифікацію (визначення дійсності) компонентів, у тому числі катіонів металів. Для цього найчастіше аналізовану пробу переводять у розчин і відкривають катіони в цьому розчині.

Для відкриття катіонів використовують відповідні аналітичні реакції на ці катіони.

Якщо аналітичні реакції внесено до ДФУ чи до окремих фармакопейних статей, то такі реакції називають фармакопейними. Хоча для кожного катіона відомо багато аналітичних реакцій, проте лише деякі з них використовують для аналізу лікарських засобів.

З курсу середньої школи відомо такі поняття, як «фізичні властивості» та «хімічні властивості». В аналітичній хімії вживають специфічний термін — *аналітичні властивості речовин*. Це певні хімічні чи фізичні або фізико-хімічні властивості, які використовують в аналітичній хімії. Наприклад:

— йони  $\text{Fe}^{3+}$  виявляють хімічну властивість — утворюють синій осад у результаті реакції з  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ;

— йони  $\text{Na}^+$  мають фізичну властивість забарвлювати полум'я газового пальника у жовтий колір.

Якщо використовують хімічні аналітичні властивості, то методи аналізу називають *хімічними методами аналізу*. У хімічних методах якісного аналізу використовують *якісні аналітичні реакції*. За допомогою таких реакцій потрібний хімічний елемент чи функціональну групу пере-

творюють на сполуку, яка має низку характерних властивостей: колір, запах, утворює осад тощо. Речовина, що використовується для проведення аналітичної реакції, називається *реагентом*, або *реактивом*.

Хімічні методи мають високу селективність, відносно прості за виконанням, але чутливість їх не дуже висока:  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  моль/л. У тих випадках, коли потрібна вища чутливість, використовують фізико-хімічні або фізичні методи аналізу.

У *фізичних методах аналізу* використовують фізичні аналітичні властивості. Наприклад, у спектральному якісному аналізі використовують спектри випромінювання, оскільки кожний хімічний елемент має певний характерний для нього спектр випромінювання. За спектром випромінювання хімічний елемент Гелій було відкрито спочатку на Сонці за спектральними лініями сонячного випромінювання, а потім знайдено на Землі. У люмінесцентному якісному аналізі використовують спектри люмінесцентного випромінювання, які характерні для певної індивідуальної речовини.

У *фізико-хімічних методах аналізу* спочатку виконують відповідну хімічну реакцію з речовиною, яку визначають, а потім вимірюють відповідну фізичну аналітичну властивість. Так, у досліджуваній розчин добавляють реагент  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Якщо в розчині є йони  $\text{Fe}^{3+}$ , то утворюється комплексна сполука червоного кольору. Вимірюють інтенсивність червоного забарвлення і за величиною інтенсивності забарвлення розраховують концентрацію йонів  $\text{Fe}^{3+}$  у досліджуваному розчині.

Фізичні та фізико-хімічні методи аналізу дозволяють проводити якісний аналіз, а також кількісний аналіз. Використання цих методів часто потребує застосування досить складних і високовартісних приладів та пристроїв, тому в якісному аналізі фізичні та фізико-хімічні методи аналізу використовують не так часто, як хімічні методи.

При виконанні хімічного якісного аналізу потрібна певна кількість речовини. Залежно від потрібної для аналізу кількості речовини методи аналізу поділяють на *макрометоди*, *мікрометоди*, *напівмікрометоди* та *ультрамикрометоди*.

У *макрометодах* використовують 0,5—1,0 г речовини або 20—50 мл розчину. Аналіз виконують у звичайних пробірках, хімічних стаканах, колбах. Осади відокремлюють фільтруванням крізь фільтри, наприклад паперові.

У *мікрометодах* використовують від 0,01 до 0,001 г речовини або від 0,05 до 0,5 мл розчину, для проведення аналітичних реакцій добав-

ляють 1—2 краплі реактиву на предметне скло, осаді спостерігають під мікроскопом.

*Напівмікрометоди* є проміжними між макрометодами та мікрометодами. Для аналізу використовують від 0,01 до 0,1 г сухої речовини або 0,5—5,0 мл розчину. Аналітичні реакції проводять у маленьких пробірках, розчин реактиву додають за допомогою крапельниці (здебільшого по 2—5 крапель).

Для аналітичних визначень *ультрамікрометодами* використовують спеціальне обладнання: аналітичні дослідження проводять під мікроскопом у капілярному посуді за допомогою мікроманіпуляторів. Для проведення аналізу ультрамікрометодами достатньо мати пробу (зразок для дослідження) масою  $\approx 10^{-9}$  г (0,000 000 001 г) або об'єм розчину  $\approx 10^{-3}$  мл (0,001 мл). Ультрамікрометоди використовують найчастіше у криміналістиці та інших випадках, коли потрібно провести аналіз дуже малої кількості речовини.

## Способи виконання аналітичних реакцій

Аналітичні реакції виконують *сухим* і *мокрим* способами.

У першому випадку аналізовану пробу та аналітичний реагент беруть у твердому стані і, як правило, нагрівають до високої температури. До таких реакцій належать:

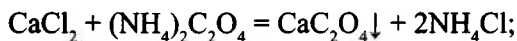
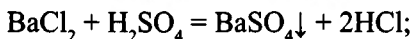
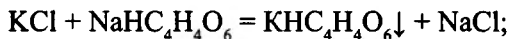
1) реакція забарвлення полум'я. Леткі солі деяких металів на платиновій дротині вносять у ту частину полум'я газового пальника, яка не світиться, і спостерігають колір забарвлення полум'я. Наприклад, солі Натрію дають інтенсивне забарвлення, солі Купруму — зелене тощо;

2) реакції, що відбуваються під час сплавляння аналізованої речовини з сухим реагентом ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{KClO}_3$ ;  $\text{KNO}_3$  тощо) за сильного нагрівання. При цьому утворюються забарвлені продукти, колір залежить від наявності відповідних компонентів. Такі реакції використовують для попередніх випробувань, вони мають допоміжний характер.

Основними реакціями в якісному аналізі є виконані *мокрим* способом реакції у розчині: до розчину, що містить досліджувану речовину, додають відповідний реагент. Такі реакції мають супроводжуватися ефектом, який легко помітити: зміна забарвлення розчину, утворення осаду, розчинення осаду, виділення газу тощо.

**Основні типи хімічних реакцій, що використовуються в аналітичній хімії.** В аналітичній хімії використовують практично всі відомі типи хімічних реакцій:

— реакції обміну з утворенням нерозчинних речовин (реакції осаження). Більшість аналітичних реакцій (групових і характерних) є реакціями утворення осадів, наприклад:



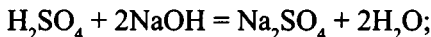
— реакції комплексоутворення. Використовують як характерні реакції, так і маскувальні реакції чи реакції розчинення осадів, наприклад:

$\text{FeCl}_3 + 6\text{KSCN} = \text{K}_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6] + 3\text{KCl}$  (характерна реакція на йони  $\text{Fe}^{3+}$ , утворюються тіоціанатні комплексні йони, що забарвлюють розчин у криваво-червоний колір);

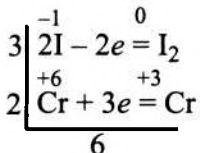
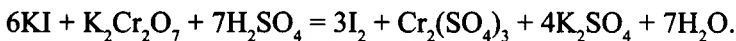
$\text{FeCl}_3 + 6\text{NaF} = \text{Na}_3[\text{FeF}_6] + 3\text{NaCl}$  (реакція маскування йонів  $\text{Fe}^{3+}$ , які заважають проведенню багатьох якісних реакцій, утворена комплексна сполука  $\text{Na}_3[\text{FeF}_6]$  досить міцна і не заважає проведенню реакцій з іншими йонами);

$\text{AgCl}\downarrow + 2\text{NH}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  (реакція розчинення осаду  $\text{AgCl}$ , який не розчиняється як у воді, так і в кислотах);

— реакції нейтралізації. Використовують як у кількісному, так і в якісному аналізі, наприклад:



— окисно-відновні реакції. Широко використовуються в аналітичній хімії, наприклад:



Це фармакопейна характерна реакція на йони  $\text{I}^-$ , шар органічного розчинника — хлороформ, який додавають до реакційної суміші у пробірці, набуває фіолетового або фіолетово-червоного забарвлення.

**Групові реакції і характерні реакції. Специфічні та неспецифічні (селективні) реакції.** *Груповими* називають аналітичні реакції певного реактиву з кількома катіонами. Наприклад, для йонів  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  і  $\text{Ba}^{2+}$  групою може бути реакція з сульфатною кислотою. Зазначені вище йони з сульфатною кислотою утворюють білі осади  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ .

В якісному аналізі групові реакції дають змогу визначити наявність чи відсутність у досліджуваній речовині певної групи йонів, а для катіонів у систематичному аналізі — також відокремити йони певної аналітичної групи від решти йонів з метою їх подальшої ідентифікації. Наприклад, якщо до аналізованого розчину додати хлоридну кислоту, то можливі такі випадки:

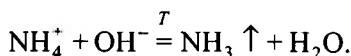
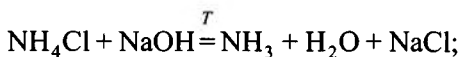
- 1) утворюється білий осад;
- 2) розчин залишається прозорим.

Якщо осад не утворився (розчин залишився прозорим), в аналізованому розчині немає йонів  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  чи  $\text{Hg}_2^{2+}$ , тому відпадає потреба у проведенні характерних реакцій на ці йони. Утворення осаду (помутнення) вказує на наявність одного або кількох катіонів II аналітичної групи. Осад використовують для ідентифікації йонів  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  за допомогою відповідних характерних реакцій.

*Характерною* називають реакцію, за допомогою якої можна визначити наявність певного йона у досліджуваному розчині. Характерні реакції поділяють на специфічні та селективні.

*Специфічною* є така характерна реакція, за допомогою якої можна визначити наявність певного йона за наявності інших йонів. Державна Фармакопея України дає таке визначення специфічності: “*Специфічність (specificity)* — здатність однозначно оцінювати аналізовану речовину за наявності інших компонентів, які можуть міститися у зразку. Це можуть бути домішки, продукти розкладання, допоміжні речовини тощо”.

Прикладом специфічної реакції є реакція відкриття йонів амонію дією розчину луку при нагріванні:

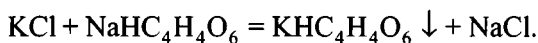


Якщо в аналізованій пробі є йони  $\text{NH}_4^+$ , то при нагріванні виділяється газоподібний амоніак, який можна легко визначити за запахом

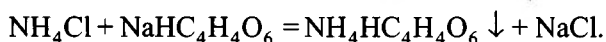
або за зміною кольору червоного лакмусового папірця. Цій реакції не заважають жодні інші йони.

Специфічних реакцій у якісному аналізі відомо небагато, тому аналітики вимушені використовувати реакції, які не є специфічними. Їх можна проводити після попереднього вилучення з аналізованого розчину йонів, які дають подібний аналітичний ефект. Це селективні реакції.

*Селективною* називають реакцію, для проведення якої потрібно спочатку видалити з розчину певні йони, які заважають проведенню потрібної якісної реакції. Прикладом селективної реакції є характерна реакція на йони  $K^+$  (взаємодія з розчином натрій тартрату (виннокисло-го натрію)  $NaHC_4H_4O_6$ ) з утворенням білого кристалічного осаду  $KHC_4H_4O_6$ :



Однак такий самий ефект дають йони  $NH_4^+$ , наприклад:



Тому перед визначенням йонів  $K^+$  потрібно спочатку перевірити наявність у розчині йонів  $NH_4^+$ . Якщо виявлено йони  $NH_4^+$ , їх слід видалити, а потім визначати йони  $K^+$ .

**Дробний аналіз і систематичний аналіз.** Проведення якісного аналізу досліджуваної проби можливе двома способами:

- 1) дробним аналізом;
- 2) систематичним аналізом.

*Дробний аналіз* використовують для виявлення потрібних йонів за наявності решти йонів. Найбільш придатними для цього є специфічні реакції. Багато якісних реакцій проводять після попередньої обробки аналізованої проби реагентами, що осаджують або маскують йони, які заважають проведенню визначення. Аналітичні реакції у дробному аналізі називають дробними реакціями.

Для проведення дробного аналізу потрібно:

— підібрати найбільш специфічну реакцію (якщо вона відома) для виявлення йонів, які треба визначити в аналізованому розчині;

— якщо немає специфічної реакції, вибрати відповідну селективну реакцію та з'ясувати за теоретичними даними або експериментально, які катіони, аніони чи інші сполуки заважають проведенню вибраної селективної реакції;

— встановити наявність в аналізованій пробі йонів, що заважають проведенню вибраної реакції, а також вибрати реагент, який видаляє з розчину або маскує йони, що заважають визначенню потрібних йонів.

*Систематичним аналізом* називають аналіз досліджуваної суміші йонів невизначеного складу шляхом розділення їх за певною системою на кілька аналітичних груп.

Йони кожної аналітичної групи виділяють з розчину дією групового реагенту, який має кількісно осаджувати йони відповідної аналітичної групи, а надлишок групового реагенту не повинен заважати визначенню йонів, які залишилися в розчині. Отриманий осад має бути розчинним у кислотах чи інших реагентах, щоб можна було визначити йони, осаджені груповим реагентом.

### Чутливість аналітичних реакцій

Чутливість аналітичних реакцій має велике значення при виконанні аналітичних досліджень: чим менша кількість речовини, яку можна виявити певною реакцією, тим чутливіша ця реакція. Кількісними характеристиками чутливості реакції є *межа визначення*, *граничне розбавлення*, *відкриваний мінімум* (мінімум, що відкривається).

*Межа визначення* — найменший вміст компонента, за якого цією методикою можна встановити наявність компонента, що визначається, з довірчою імовірністю 0,9 (позначається  $C_{\min} = 0,9$ ). Наприклад,  $C_{\min} 0,9 = 0,01$  мкг означає, що цим методом визначають 0,01 мкг речовини з довірчою імовірністю 0,9. Довірчу імовірність позначають «р», тоді у загальному вигляді межу визначення слід позначати так:  $C_{\min, p}$ .

Чутливість реакції характеризується не тільки абсолютною кількістю речовини, що визначається. Велике значення має і концентрація йонів або речовини в аналізованому розчині. Найменша концентрація йонів або речовини, за якої можна їх виявити цією реакцією, називається *граничною концентрацією*. В аналітичній практиці використовують *граничне розбавлення* — величину, обернену граничній концентрації. *Граничне розбавлення* ( $h$ ) обчислюють за формулою

$$h = \frac{1}{V(p\text{-ну})},$$

де  $V(p\text{-ну})$  — об'єм максимально розбавленого розчину (у мл), що містить 1 г речовини, яку визначають, або йонів, які визначають. Напри-

клад, для реакції на йони Феруму за допомогою  $\text{NH}_4\text{SCN}$  граничне розбавлення становить 1 : 10 000. Це означає, що навіть при розбавленні розчину, який містить 1 г йонів Феруму в об'ємі 10 000 мл (10 л), ще можливо виявити йони  $\text{Fe}^{3+}$  за допомогою цієї реакції.

*Відкритий мінімум* — найменша маса йонів, які можна виявити за допомогою певної аналітичної реакції в мінімальному об'ємі дуже розбавленого розчину. Виражають його в мікрограмах (1 мкг =  $10^{-6}$  г). Іноді мікрограм позначають грецькою літерою  $\gamma$  (гамма).

Чутливість реакцій значною мірою залежить від умов їх проведення (рН розчину, нагрівання чи охолодження, добавлення неводних розчинників тощо). На чутливість реакцій впливають також сторонні йони, що здебільшого містяться в розчині, який аналізують.

# ТЕОРІЯ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ

Розчини як середовище для проведення аналітичних реакцій. Вода як розчинник. Теорія розчинів, йонні реакції в розчинах, їх значення в аналітичній хімії. Сильні і слабкі електроліти.

Наука про розчини — одна з галузей природознавства, яка розроблялася багатьма дослідниками. У процесі розвитку вчення про розчини було висловлено два погляди на природу розчинів: фізичний і хімічний.

*Фізична теорія розчинів*, що виникла головним чином на основі праць Вант-Гоффа, Арреніуса та Оствальда, спиралася на експериментальне вивчення колігативних властивостей розбавлених розчинів (осмотичний тиск, підвищення температури кипіння, зниження температури замерзання розчину тощо). Кількісні закони (закони Вант-Гоффа, Рауля) було відкрито на основі припущення, що у розбавлених розчинах молекули розчиненої речовини подібні до молекул ідеального газу. Відхилення від цих законів, що спостерігається для розчинів електролітів, пояснювали на основі теорії електролітичної дисоціації Арреніуса.

Простота положень фізичної теорії та успішне застосування її для пояснення властивостей розчинів електролітів забезпечили їй швидку популярність.

Д.І. Менделєєв створив *хімічну теорію розчинів*, в основу якої було покладено визнання хімічної взаємодії розчинника та розчиненої речовини. Хімічна теорія була спрямована проти механічного підходу до розчинів, ігнорування можливої хімічної взаємодії розчиненої речовини та розчинника, у результаті якої змінюються фізико-хімічні властивості розчину.

Вивчаючи властивості водних розчинів сульфатної кислоти, етилового спирту тощо, Д.І. Менделєєв установив, що між молекулами компонентів розчину відбувається певна хімічна взаємодія, яка має найбільше значення для властивостей розчинів. Продукти взаємодії розчиненої речовини з розчинником називаються *сольватами*, а у разі,

якщо розчинником є вода, — *гідратами*. Тому теорію розчинів Менделєєва називають *сольватною*, або *гідратною*, теорією.

Сучасна теорія розчинів об'єднує положення як фізичної, так і хімічної (сольватної) теорії, оскільки реальні розчини за властивостями заповнюють весь багатогранний ряд від «фізичних» розчинів до «хімічних» сольватів, настільки міцних, що їх можна виділити у кристалічному стані.

Розчинення речовини становить перший етап хімічного аналізу. У більшості випадків розчинником є вода. Вода — полярний розчинник. У воді добре розчиняються полярні та йонні сполуки, які ще називають *гідрофільними*. Речовини, що складаються з неполярних молекул, у воді не розчиняються, їх називають *гідрофобними*.

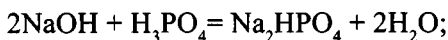
Здатність води ефективно розчиняти полярні та йонні сполуки зумовлена високою діелектричною проникністю, її діелектрична стала за температури 25 °С становить 78,5 (для порівняння діелектрична стала неполярного розчинника бензену за такої самої температури має значення 4,6). Це означає, що вода може ефективно екранувати електростатичні взаємодії між розчиненими йонами.

Молекули води є диполями, тобто позитивні і негативні заряди розміщені в різних кінцях молекули. Тому молекули води позитивними або негативними полюсами приєднуються до заряджених частинок (йонів). Утворені продукти приєднання молекул води до йонів називають гідратами, а процес приєднання молекул води — гідратацією.

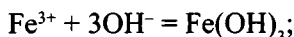
Переважає більшість хімічних реакцій, які застосовують в аналітичній хімії, відбуваються в розчинах за участю йонів. Це реакції осадження малорозчинних сполук, реакції комплексоутворення, окисно-відновні реакції тощо.

Для запису хімічних реакцій в аналітичній хімії використовують:

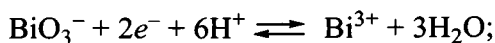
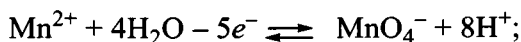
1) молекулярні рівняння, наприклад:

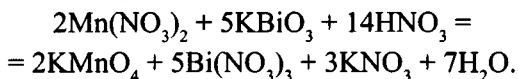
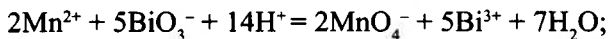


2) йонні рівняння, наприклад:



3) йонно-електронні рівняння, наприклад:



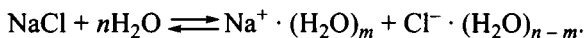


Закономірності, що лежать в основі перебігу цих реакцій, є найважливішою складовою теоретичних основ хімічних та деяких фізико-хімічних методів аналізу. У зв'язку з цим вивчення теоретичних основ аналітичної хімії починають з розгляду процесів у розчинах.

Речовини, з яких можна приготувати розчини, переважно є солями, основами, кислотами. Кристалічна ґратка неорганічних солей і основ складається з протилежно заряджених йонів, міцно сполучених між собою електростатичними силами. Розчинення цих сполук у воді є складним фізико-хімічним процесом, який умовно можна поділити на такі етапи:

- 1) гідратація йонів, що знаходяться на поверхні кристалів;
- 2) у воді сила електростатичної взаємодії між йонами протилежного заряду послаблюється майже у 80 разів, тому полярні молекули води відривають йони від кристалічної ґратки і переміщують їх у розчин.

Наслідком цього є електролітична дисоціація — перехід розчинюваної речовини у розчин частково або повністю у вигляді йонів. Позитивно заряджені йони називають *катіонами*, негативно заряджені — *аніонами*. Катіони й аніони перебувають у розчині на великій відстані один від одного і вільно рухаються. Схематично процес електролітичної дисоціації солі, наприклад NaCl, можна зобразити таким рівнянням:



Отже, під час розчинення відбуваються руйнування кристалічної ґратки (ендотермічний процес) і гідратація йонів (екзотермічний процес). Загальний тепловий ефект розчинення дорівнює сумі ендотермічного та екзотермічного процесів. Якщо для руйнування кристалічної ґратки потрібно затратити більше енергії, ніж виділяється у процесі гідратації, то при розчиненні такої речовини теплота поглинається і температура розчину знижується. Наприклад, при розчиненні кристалічного KCl розчин охолоджується до температури, нижчої за 0 °C, а при розчиненні у воді кристалічного NaOH виділяється стільки тепла, що розчин може закипіти.

Відповідно до теорії електролітичної дисоціації Арреніуса, електроліти у розчинах розпадаються (дисоціюють) на йони внаслідок взаємодії з молекулами розчинника.

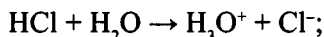
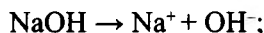
Кількісно йонізація (дисоціація на йони) електроліту в розчині характеризується *ступенем дисоціації* (йонізації)  $\alpha$ , що дорівнює відношенню числа продисоційованих молекул  $n_{\text{дис}}$  до загального числа молекул, внесених у розчин,  $n_{\text{заг}}$ :

$$\alpha = \frac{n_{\text{дис}}}{n_{\text{заг}}}$$

Ступінь дисоціації (йонізації)  $\alpha$  чисельно виражається або в частинах одиниці, або у відсотках. Якщо  $\alpha = 1$  (тобто 100 %), то всі молекули, введені у розчин, розпалися на йони ( $n_{\text{дис}} = n_{\text{заг}}$ ); якщо  $\alpha < 1$  (тобто менше 100 %), то не всі початкові молекули розпалися на йони, а тільки деяка їх частина ( $n_{\text{дис}} < n_{\text{заг}}$ ).

За здатністю до дисоціації електроліти поділяють на сильні та слабкі.

*Сильні електроліти* у розчинах розпадаються на йони практично повністю. Це більшість солей, сильні кислоти, сильні основи. Наприклад, у водних розчинах натрій хлориду, хлоридної кислоти, натрій гідроксиду дисоціація на йони відбувається повністю:



або спрощено:



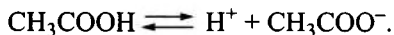
Для сильних електролітів ступінь йонізації  $\alpha$  становить 1, або 100 %.

У *концентрованих розчинах* сильні електроліти частково асоційовані.

*Слабкі електроліти* у розчинах дисоційовані лише частково. Це слабкі кислоти, слабкі основи, внутрішня сфера комплексних сполук тощо. Наприклад, у водному розчині етанова кислота дисоціює лише частково:



або спрощено:



Ступінь дисоціації  $\alpha$  для слабких електролітів дуже малий ( $\alpha \ll 1$ ) і зменшується зі зростанням концентрації розчину.

Поняття «сильні і слабкі електроліти» умовне, оскільки та сама речовина в одних розчинниках може бути сильним, а в інших — слабким електролітом. Наприклад, такі кислоти, як хлорна  $\text{HClO}_4$  і хлоридна  $\text{HCl}$ , є сильними електролітами у воді і в рідкому амоніаку (дисоціюють повністю), однак у безводній етановій кислоті вони виявляються слабкими електролітами і розпадаються на йони лише в незначній кількості. Навпаки, етанова кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$  — слабкий електроліт у водних розчинах, але сильний — у рідкому амоніаку.

# ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ТЕОРІЇ СИЛЬНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Аналітична концентрація йонів, активність, коефіцієнт активності, зв'язок між ними. Йонна сила розчину, її залежність від різних факторів.

Принципова відмінність сильних електролітів від слабких полягає в тому, що в розчині містяться тільки йони, без молекул. Однак величина електричної провідності сильних електролітів не відповідає повній дисоціації сильних електролітів. У 1923 р. П. Дебай і Е. Хюккель створили теорію сильних електролітів. У розробленні цієї теорії великий внесок зробили Д.П. Коновалов, І.А. Каблуков, Л.В. Писаржевський.

Суть теорії сильних електролітів можна звести до кількох основних положень.

1. Сильні електроліти у розбавлених розчинах ( $c(X) < 0,01$  моль/л) зазнають повного необоротного процесу дисоціації, тому *не підпорядковуються закону дії мас для оборотних процесів і закону розведення Оствальда*. Оскільки дисоціація відбувається повністю, то можна було б очікувати, що ступінь дисоціації  $\alpha$  дорівнюватиме одиниці. Однак при вивченні колігативних властивостей розчинів сильних електролітів значення ступеня дисоціації  $\alpha$  виявляється меншим від 100 %.

Величину ступеня дисоціації сильних електролітів, встановлену експериментально, називають *уявним ступенем дисоціації*.

2. Відхилення у значенні ступеня дисоціації від одиниці ( $\alpha < 1$ ) описується моделлю йонних атмосфер (рис. 1). Суть її полягає в тому, що, незважаючи на наявність навколо кожного йона сольватної (гідратної) оболонки, утвореної молекулами розчинника, сили електростатичної взаємодії між йонами змушують їх розміщуватися з урахуванням знаків зарядів йонів. Унаслідок цього навколо кожного йона виникає своєрідна йонна атмосфера, що складається з молекул розчинника та йонів протилежного знака. Заряд йонної атмосфери протилежний за знаком заряду центрального йона. Тому можна навести таке спрощене визначення: йонна атмосфера — шар протилежно заряджених йонів, що оточують певний йон і прагнуть наблизитися до нього внаслідок електростатичного притягання.

3. Електростатична взаємодія йонів протилежного знака відбувається з урахуванням впливу йонної атмосфери. Унаслідок дії сил між-йонної взаємодії електроліт поводить себе так, начебто концентрація йонів у ньому менша за реальну. Тому поняття *концентрація* замінюється поняттям *активність*.

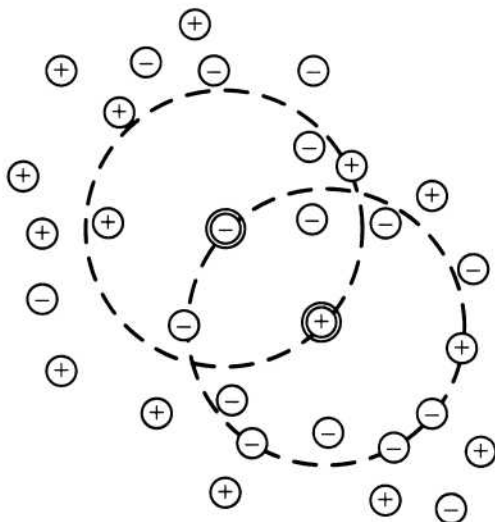


Рис. 1. Модель йонної атмосфери за теорією Дебая — Хюккеля

Активність ( $a$ ) — ефективна концентрація, відповідно до якої електроліт виявляє себе в дії. Під активністю розуміють величину, при підставленні якої в термодинамічні рівняння обчислені значення збігаються з експериментально визначеними.

Активність, як і молярну концентрацію, вимірюють у молях на літр (моль/л). Ці величини пов'язані залежністю

$$a = f \cdot c,$$

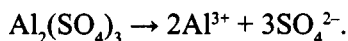
де  $f$  — коефіцієнт активності, величина, на яку потрібно помножити концентрацію, щоб дістати значення активності. Коефіцієнт активності формально враховує всі види взаємодії між частинками, які спричинюють відхилення від властивостей ідеального розчину.

## Загальна концентрація і активність йонів у розчині

Загальна концентрація йонів у розчині сильного електроліту визначається молярною концентрацією розчиненого електроліту з урахуванням числа йонів, на які дисоціює молекула електроліту в розчині.

Так, у разі дисоціації сильного електроліту, наприклад NaCl у водному розчині за вихідної концентрації електроліту  $c(\text{NaCl}) = 0,1$  моль/л, концентрації йонів виявляються такими, що дорівнюють тій самій величині:  $c(\text{Na}^+) = 0,1$  моль/л і  $c(\text{Cl}^-) = 0,1$  моль/л, оскільки дисоціація відбувається повністю за схемою  $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ .

Для сильного електроліту складнішої сполуки, наприклад алюміній сульфату  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , концентрації катіонів і аніонів обчислити також легко, враховуючи стехіометрію процесу дисоціації:



Якщо вихідна концентрація алюміній сульфату  $c(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 0,1$  моль/л, то  $c(\text{Al}^{3+}) = 2 \cdot 0,1 = 0,2$  моль/л і  $c(\text{SO}_4^{2-}) = 3 \cdot 0,1 = 0,3$  моль/л.

Частинки у розчинах, у тому числі йони, взаємодіють одна з одною. Природа й інтенсивність такої взаємодії зумовлені специфікою кожного розчину. Подібно до фізичного визначення «ідеальний газ», у теорії розчинів використовують визначення «ідеальний розчин», тобто розчин, в якому немає взаємодії між йонами та молекулами.

Реально ідеальні розчини не існують (частинки завжди взаємодіють між собою). Проте у деяких випадках властивості реальних розчинів не дуже сильно відрізняються від властивостей ідеальних розчинів. Властивості нескінченно розбавлених розчинів наближаються до властивостей ідеальних розчинів. Якщо концентрація розчину електроліту прямує до нуля, то відстані між розчиненими частинками збільшуються, а енергія їх взаємодії зменшується (також наближається до нуля).

Щоб використовувати для реальних розчинів загальні термодинамічні рівняння, справедливі для ідеальних систем, замість реальних концентрацій використовують так звані *активності*. Якщо реальну концентрацію в загальному вигляді позначають англійською літерою  $c$ , то активність — літерою  $a$ .

При  $c \rightarrow 0$  величина  $a \rightarrow c$ , а  $f \rightarrow 1$ , тобто для безмежно розбавлених розчинів числові значення активності й концентрації збігаються, а коефіцієнт активності дорівнює одиниці.

Проілюструємо введення активності на простому прикладі — водному розчині сильного електроліту NaCl. Сіль повністю дисоціює на йони за схемою



Очевидно, що  $c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) = c(\text{NaCl})$ . Відповідні активності дорівнюють:

$$a(\text{NaCl}) = f(\text{NaCl}) \cdot c(\text{NaCl});$$

$$a(\text{Na}^+) = f(\text{Na}^+) \cdot c(\text{Na}^+);$$

$$a(\text{Cl}^-) = f(\text{Cl}^-) \cdot c(\text{Cl}^-).$$

Аналогічний запис можна навести для будь-якого сильного електроліту.

Активності й коефіцієнти активності речовин у розчинах визначають, вимірюючи *колігативні властивості* розчинів (зниження температури замерзання, підвищення температури кипіння розчину порівняно з чистим розчинником, осмотичний тиск розчину), а також електроурішійну силу та електродні потенціали гальванічних елементів.

### Йонна сила розчину

У розчинах сильних електролітів усі йони взаємодіють між собою. Ця взаємодія має досить складний характер. Для опису сумарної електростатичної взаємодії всіх йонів у розчині застосовують поняття «йонна сила розчину  $I_c$ ». Йонна сила розчину ( $I_c$ ) дорівнює півсумі добутків моляльності кожного йона на квадрат його заряду. Підрахунок проводять за всіма йонами у розчині. Математично ця залежність має такий вигляд:

$$I_c = 0,5 \sum b_i \cdot z_i^2,$$

де  $b_i$  — моляльність розчину за  $i$ -м йоном;  $z_i$  — заряд  $i$ -го йона у розчині.

В аналітичній хімії для обчислення йонної сили водних розчинів замість моляльності ( $b$ ) використовують молярну концентрацію ( $c(x)$ ). Тоді формула для розрахунку йонної сили матиме такий вигляд:

$$I_c = 0,5 \sum c_i \cdot z_i^2,$$

де  $c_i$  — молярна концентрація (молярність) розчину за  $i$ -м йоном;  $z_i$  — заряд  $i$ -го йона у розчині.

Для бінарних однозарядних сильних електролітів, наприклад  $KCl$ , дисоціація відбувається за схемою



Йонна сила розчину  $I_c$  дорівнює

$$\begin{aligned} I_c &= 0,5 \cdot [c(K^+) \cdot 1^2 + c(Cl^-) \cdot (-1)^2] = \\ &= 0,5 \cdot [c(K^+) + c(Cl^-)] = 0,5 \cdot 2c = c, \end{aligned}$$

де  $c(K^+) = c(Cl^-) = c(KCl) = c$ . У такому разі йонна сила розчину дорівнює його концентрації:  $I_c = c(x)$ .

Для бінарних електролітів типу  $K^2+A^{2-}$  (наприклад,  $MgSO_4$ ), що дисоціюють на двозарядні катіон і аніон, йонна сила розчину має іншу величину:

$$I_c = 0,5 \cdot [c(Mg^{2+}) \cdot 2^2 + c(SO_4^{2-}) \cdot (-2)^2] = 2[c(Mg^{2+}) + c(SO_4^{2-})] = 4c.$$

Тут  $c(x) = c(Mg^{2+}) = c(SO_4^{2-}) = c(MgSO_4)$ .

Отже, для бінарного електроліту типу  $K^2+A^{2-}$  йонна сила у чотири рази більша, ніж його концентрація:  $I_c = 4c$ .

Для електролітів типу  $KA_2$  (наприклад,  $CaCl_2$ ) і  $K_2A$  (наприклад,  $Na_2SO_4$ ) йонна сила розчину дорівнює

$$I_c = 0,5(c(x) \cdot 2^2 + 2c(x) \cdot 1^2) = 3c(x),$$

де  $c(x)$  — концентрація  $KA_2$  або  $K_2A$ .

Для електролітів типу  $K_3A \rightarrow 3K^+ + A^{3-}$  (наприклад,  $K_3PO_4$ ) або  $KA_3 \rightarrow K^+ + 3A^-$  (наприклад,  $Al(NO_3)_3$ ) йонна сила дорівнює

$$I_c = 0,5 \cdot (3c(x) \cdot 1^2 + c(x) \cdot 3^2) = 6 c(x),$$

де  $c(x)$  — концентрація електроліту  $K_3A$  або  $KA_3$ .

Аналогічно можна розрахувати йонну силу будь-якого іншого розчину, що містить один або кілька сильних електролітів, якщо відомі концентрації йонів  $c_i$  та їхні заряди  $z_i$ .

Йонна сила ( $I_c$ ) має певну розмірність. Її розмірність збігається з розмірністю концентрації. Оскільки в аналітичних розрахунках йонної сили концентрації завжди виражають в одиницях виміру моль на літр, то й одиниці виміру йонної сили такі самі (моль/л) і зазвичай не вказуються. При розрахунках йонної сили розчину внесок слабких електролітів у йонну силу не враховується, оскільки він незначний. Так, для розчину, в якому містяться натрій сульфат ( $Na_2SO_4$ ), калій бромід ( $KBr$ )

і етанова кислота ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), йонну силу обчислюють з урахуванням внеску тільки сильних електролітів  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  і  $\text{KBr}$ . Для спрощення розрахунку розглянемо приклад, коли молярні концентрації  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  і  $\text{KBr}$  однакові і дорівнюють  $c$  моль/л:



$$I_c = 0,5 \cdot [2c \cdot 1^2 + c \cdot 2^2 + c \cdot 1^2 + c \cdot 1^2] = 0,5 \cdot [2c + 4c + c + c] = 4c.$$

## Вплив йонної сили розчину на коефіцієнт активності йонів

Як свідчать теорія і практика, коефіцієнти активності йонів залежать від йонної сили розчину. Вчені Г. Льюїс і М. Рендалл емпірично встановили правило йонної сили. Відповідно до правила Льюїса — Рендалла, у розбавленому розчині з певною йонною силою всі йони з однаковим за абсолютною величиною зарядом мають той самий коефіцієнт активності. Це правило справедливе для розчинів з невисокою концентрацією, що не перевищує 0,01—0,02 моль/л.

Так, коефіцієнти активності ( $f_i$ ) таких однозарядних йонів, як  $\text{H}^+$  ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ),  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$  тощо, за йонної сили розчину  $I_c = 0,0005$  однакові і дорівнюють 0,975. Зі збільшенням значень йонної сили для цих йонів відмінності в коефіцієнті активності є більш помітними. Наприклад, при  $I_c = 0,1$  моль/л коефіцієнти активності названих вище йонів мають різні значення в межах від 0,75 до 0,83. Тобто правило йонної сили Льюїса — Рендалла є наближенням і може використовуватись для досить розбавлених розчинів з йонною силою менш ніж 0,001.

Теоретичне обґрунтування правила йонної сили дають різні теорії сильних електролітів, які дозволяють також розраховувати коефіцієнти активності йонів як функцію йонної сили розчину.

Згідно з теорією сильних електролітів Дебая — Хюккеля, коефіцієнт активності йона можна обчислити, використовуючи таку формулу:

$$\lg f_i = -Az_i^2 \sqrt{I_c},$$

де  $f_i$  — коефіцієнт активності індивідуального  $i$ -го йона;  $z_i$  — заряд  $i$ -го йона;  $I_c$  — йонна сила розчину;  $A$  — коефіцієнт, що залежить від температури і природи розчинника (діелектричної проникності). Для водних розчинів за температури 25 °C величина  $A = 0,5117 \approx 0,512$ .

З урахуванням цього значення рівняння має такий вигляд:

$$\lg f_i = -0,512z_i^2 \sqrt{I_c}.$$

Ці рівняння відповідають *першому наближенню* теорії Дебая — Хюккеля. Воно справедливе для значень йонної сили, що не перевищують  $\sim 10^{-3}$  моль/л.

У *другому наближенні* теорії Дебая — Хюккеля, в якому автори внесли низку уточнень порівняно з першим наближенням, залежність коефіцієнта активності йона від йонної сили водного розчину описується рівнянням

$$\lg f_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I_c}}{1 + \sqrt{I_c}}.$$

При 25 °С величина  $A = 0,512$ , тому це рівняння набуває такого вигляду:

$$\lg f_i = -\frac{0,512z_i^2 \sqrt{I_c}}{1 + \sqrt{I_c}}.$$

Це рівняння другого наближення теорії Дебая — Хюккеля справедливе при  $I_c \leq 10^{-2}$  моль/л.

За вищих концентрацій водних розчинів для обчислення коефіцієнта активності використовується більш складне рівняння:

$$\lg f_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I_c}}{1 + \sqrt{I_c}} + \text{const} \cdot I_c,$$

де const — деяка стала величина, яку визначають дослідним шляхом для кожної системи. Наведене рівняння іноді називають рівнянням *третього наближення* теорії Дебая — Хюккеля. Це рівняння можна застосовувати в досить широкому інтервалі концентрацій, за яких значення йонної сили досягає  $I_c \approx 3-4$  моль/л.

Крім наведених вище деякі дослідники запропонували інші рівняння, які дають змогу отримувати точніші значення коефіцієнтів активності йонів.

**Завдання для перевірки знань**

1. Розрахуйте йонну силу водних розчинів, що містять в 1 л: а) 0,01 моль KCl; б) 0,01 моль FeCl<sub>3</sub>; в) 0,01 моль Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

*Відповідь:* а) 0,01; б) 0,06; в) 0,15.

2. Обчисліть йонну силу водного розчину, що містить в 1 л по 0,05 моль Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, KCl і CH<sub>3</sub>COOH.

*Відповідь:* 0,20.

3. Розрахуйте йонну силу розчину, що утворюється через деякий час після змішування 0,5 л розчину Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> з концентрацією  $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,02$  моль/л і 0,5 л розчину BaCl<sub>2</sub> з концентрацією  $c(\text{BaCl}_2) = 0,02$  моль/л.

*Відповідь:* 0,02.

4. Обчисліть молярну концентрацію розчину BaCl<sub>2</sub>, якщо йонна сила розчину  $I_c = 0,09$ .

*Відповідь:* 0,03 моль/л.

5. Розрахуйте активності катіонів і аніонів у розчинах, зазначених у завданні 1.

Довідкові значення коефіцієнтів активності дорівнюють: а)  $I_c = 0,001$ ;  $f(\text{K}^+) = f(\text{Cl}^-) = 0,899$ ; б)  $I_c = 0,06$ ;  $f(\text{Cl}^-) = 0,795$ ;  $f(\text{Fe}^{3+}) = 0,232$ ; в)  $I_c = 0,15$ ;  $f(\text{Al}^{3+}) = 0,15$ ;  $f(\text{SO}_4^{2-}) = 0,425$ .

*Відповідь:* а)  $a(\text{K}^+) = a(\text{Cl}^-) = 0,009$ ; б)  $a(\text{Fe}^{3+}) = 0,002$ ;  $a(\text{Cl}^-) = 0,024$ ; в)  $a(\text{Al}^{3+}) = 0,003$ ;  $a(\text{SO}_4^{2-}) = 0,013$ .

6. Обчисліть коефіцієнти активності (згідно з другим наближенням теорії Дебая — Гюккеля) та активності йонів у розчині, що утворився через деякий час після змішування однакових об'ємів водних розчинів NaI і AgNO<sub>3</sub> з однаковими вихідними концентраціями,  $c(\text{NaI}) = c(\text{AgNO}_3) = 0,02$  моль/л. Йони, однойменні з йонами осаду, не враховувати (їх концентрація в розчині незначна).

*Відповідь:*  $f(\text{Na}^+) = f(\text{NO}_3^-) = 0,86$ ;  $a(\text{Na}^+) = a(\text{NO}_3^-) = 0,0086$ .

# ЗАКОН ДІЇ МАС, ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ

Основні типи рівноваги, які застосовують в аналітичній хімії. Константа хімічної рівноваги (термодинамічна, концентраційна).

Відомо, що під час перебігу хімічних реакцій *за певних сталих зовнішніх умов* настає такий стан, коли концентрації продуктів реакції і вихідних речовин стають сталими. Подібний стан називають *станом хімічної рівноваги*. Концентрації (або активності) реагентів (як вихідних речовин, так і продуктів реакції) для такого стану рівноваги називають *рівноважними концентраціями* (або *рівноважними активностями*).

Стан хімічної рівноваги може досягатися різними шляхами:

- 1) введенням у систему тільки вихідних речовин;
- 2) введенням тільки продуктів реакції;
- 3) введенням довільної суміші вихідних речовин і продуктів реакції.

У кожному з цих варіантів через певний час у результаті перебігу реакції в тому чи іншому напрямі концентрації реагентів досягнуть рівноважних значень.

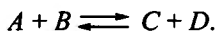
Стан хімічної рівноваги характеризується:

- 1) сталим співвідношенням рівноважних концентрацій усіх продуктів реакції і вихідних речовин за сталої температури;
- 2) динамічністю, рухливістю, можливістю мимовільного досягнення рівноваги або з боку вихідних речовин (коли для проведення реакції беруть тільки вихідні речовини), або з боку продуктів реакції (коли в систему вводять тільки продукти реакції).

Закон дії мас для оборотних реакцій можна сформулювати так: у стані хімічної рівноваги добуток концентрацій (точніше, активностей) продуктів реакції, поділений на добуток концентрацій (активностей) вихідних речовин, є величиною сталою за сталої температури і називається *константою рівноваги хімічної реакції*.

Поняття хімічної рівноваги і константи хімічної рівноваги справедливі як для гомогенних, так і для гетерогенних систем.

Позначають константу рівноваги літерою  $K$ . Схематично рівноважний процес можна зобразити таким рівнянням:



Якщо у формулу константи рівноваги підставити активності  $a(A)$ ,  $a(B)$ ,  $a(C)$ ,  $a(D)$  для компонентів рівноважного процесу, то формула для константи рівноваги матиме такий вигляд:

$$K_a = \frac{a(C) \cdot a(D)}{a(A) \cdot a(B)}.$$

Константа рівноваги  $K_a$ , виражена через активності компонентів, називається *термодинамічною константою хімічної рівноваги*. Вона не залежить від активностей компонентів і залежить тільки від природи реагентів і температури.

У разі використання рівноважних молярних концентрацій компонентів  $c(A)$ ,  $c(B)$ ,  $c(C)$ ,  $c(D)$  формула для константи рівноваги матиме такий вигляд:

$$K_c = \frac{c(C) \cdot c(D)}{c(A) \cdot c(B)}.$$

Константа рівноваги, виражена через рівноважні молярні концентрації компонентів, називається *концентраційною константою рівноваги* і позначається  $K_c$ .

Рівноважні молярні концентрації часто позначають символами речовини у квадратних дужках, наприклад:  $c(A) = [A]$ ,  $c(B) = [B]$ ,  $c(D) = [D]$ ,  $c(E) = [E]$  і т. д. Такі позначення спрощують написання формул для концентраційних констант рівноваги, наприклад:

$$K_c = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}.$$

В аналітичній хімії частіше використовують концентраційну константу рівноваги  $K_c$ , яку лише з певним наближенням можна вважати сталою величиною за сталої температури, оскільки вона також залежить від концентрації компонентів і навіть від концентрації сторонніх речовин. Використовуючи коефіцієнти активності компонентів  $f_i$  та йонну силу  $I_c$ , можна звести до нуля небажаний вплив концентрації компонентів і концентрації сторонніх речовин. Для цього *необхідно вказувати не тільки температуру, а також йонну силу розчину*.

Якщо йонна сила розчину стала ( $I_c = \text{const}$ ), то й коефіцієнти активності всіх іонів зберігаються сталими ( $f_i = \text{const}$ ) і не залежать від змін концентрацій реагентів. Отже, *за сталої йонної сили розчину концентраційна константа рівноваги  $K_c$  не залежить від концентрацій реагентів, а залежить тільки від природи речовин і температури, тобто відіграє роль дійсної константи рівноваги.* Це використовують у практичних розрахунках, оскільки концентраційні константи  $K_c$  бувають відомі частіше, ніж дійсні термодинамічні константи рівноваги  $K_a$ .

Для підтримання сталості йонної сили розчину до нього зазвичай додають у значних кількостях індиферентні електроліти (що не беруть участі безпосередньо в реакції), наприклад  $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KClO}_4$  тощо, щоб йонна сила розчину мала досить високе значення ( $I_c = 1\text{—}4$ ). За таких високих значень йонної сили розчину зміни концентрацій учасників реакції практично не позначаються на величині  $I_c$ , яка залишається практично сталою.

Отже, за сталого і досить високого значення йонної сили розчину концентраційну константу рівноваги  $K_c$  можна використовувати для розрахунків (без помітних похибок) рівноважних концентрацій реагентів та інших пов'язаних з ними величин, незалежно від того, як сильно відрізняються від одиниці коефіцієнти активності іонів у розчині.

Константи різних типів рівноваг мають свої назви і символи:

- 1) для реакцій комплексоутворення — *константа стійкості  $\beta$* ;
- 2) для рівноваги «твердий електроліт — його насичений розчин» — *добуток розчинності  $K_s^0$  або ДР*;
- 3) для рівноваги у розчинах слабких електролітів, наприклад кислот і основ, — *константи дисоціації*;
- 4) для рівноваги у процесах гідролізу солей — *константа гідролізу*;
- 5) для рівноваги у процесах дисоціації води — *йонний добуток води*.

Для багатьох оборотних реакцій константи рівноваги мають дуже великі або дуже малі числові значення, тому часто використовують не самі ці величини, а їх десяткові логарифми  $\lg K$  або від'ємні десяткові логарифми  $-\lg K = pK$ . Наприклад, константа рівноваги утворення амоніачного комплексу купруму(II)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  у водному розчині при  $25^\circ\text{C}$  дорівнює  $2,69 \cdot 10^{12}$ ;  $\lg K = \lg 2,69 \cdot 10^{12} = 11,43$ . Константа дисоціації етанової кислоти  $K_{\text{дис}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$ ;  $pK_{\text{дис}} = -\lg(1,74 \cdot 10^{-5}) = 4,76$ .

Числові значення константи хімічної рівноваги використовують для обчислення ступеня перетворення вихідних речовин, виходу продуктів реакції, ступеня дисоціації вихідної речовини.

*Ступінь перетворення* вихідної речовини на продукти реакції — відношення кількості речовини, що прореагувала, до загальної кількості речовини, введеної в реакцію.

*Вихід* продукту реакції — відношення кількості практично одержаного продукту реакції до теоретично можливої за рівнянням реакції.

Для аналітичних реакцій важливою є повнота їх перебігу: чим більша повнота перебігу реакції, тим менша похибка аналізу. Зазвичай достатньою є вимога, щоб прореагувало не менше 99,99 % вихідної речовини, тоді похибка становитиме 0,01 %. Ця умова дає змогу оцінити числове значення константи рівноваги аналітичної реакції.

Якщо константа рівноваги  $\gg 1$ , реакція відбувається з помітним виходом продуктів; при  $K \ll 1$  вихід продуктів незначний.

**Основні типи рівноваги, які застосовують в аналітичній хімії.** З позиції аналітичної хімії доцільно виділити такі типи хімічних рівноваг:

- 1) рівноваги з перенесенням протона — кислотно-основні рівноваги;
- 2) рівноваги з перенесенням електрона — окисно-відновні рівноваги;
- 3) рівноваги з перенесенням електронних пар з утворенням донорно-акцепторних зв'язків — рівноваги комплексоутворення.

Для кожного типу рівноваги можна за потреби здійснити більш детальну класифікацію. Наприклад, серед кислотно-основних рівноваг можна виокремити автопротоліз, серед окисно-відновних — диспропорціонування. Всі ці рівноваги мають багато спільного, однак кожному типу притаманні характерні ознаки, які є основою окремих хімічних методів аналізу.

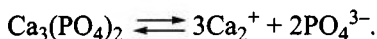
Характерні ознаки кожного типу рівноваг важливі не тільки при виявленні, розділенні й визначенні речовин хімічними методами, а й при аналізі фізико-хімічними та фізичними методами, оскільки вони супроводжуються хімічними реакціями, наприклад:

- 1) розчинення проби;
- 2) попереднє розділення компонентів суміші;
- 3) переведення в хімічну форму, зручну для вимірювання аналітичного сигналу.

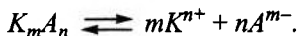
# ГЕТЕРОГЕННІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ ОСАД—НАСИЧЕНИЙ РОЗЧИН МАЛОРОЗЧИННИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ ТА ЇХ РОЛЬ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ. ДОБУТОК РОЗЧИННОСТІ ТА ЙОГО ЗВ'ЯЗОК З РОЗЧИННІСТЮ

Умови утворення і розчинення осадів малорозчинних електролітів. Вплив надлишку осаджувача, сольового ефекту, рН, комплексоутворення. Переведення одних малорозчинних електролітів в інші. Використання в якісному аналізі катіонів. Дробне осадження та його застосування в якісному аналізі.

Потрібно знати, що більшість малорозчинних сполук, які використовують в аналізі, є солями — сильними електролітами. Розчинена частина сильного електроліту повністю дисоціює у водних розчинах. Тому динамічну рівновагу між твердою фазою і розчином, наприклад для  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , можна зобразити таким рівнянням:



У загальному вигляді для важкорозчинного електроліту формули  $K_m A_n$  рівняння дисоціації можна записати так:



Кількість твердої фази не впливає на стан рівноваги, тому, відповідно до закону дії мас, можна записати математичний вираз добутку розчинності ДР або  $K_S^0$  через активності компонентів:

$$\text{ДР} = K_S^0 = a(K^{n+})^m \cdot a(A^{m-})^n,$$

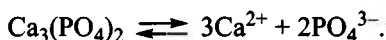
де ДР ( $K_S^0$ ) — добуток розчинності;  $a(K^{n+})$  — активність катіонів  $K^{n+}$ ;  $a(A^{m-})$  — активність аніонів  $A^{m-}$ ;  $m$  і  $n$  — коефіцієнти у рівнянні дисоціації солі, а також показники степеня біля відповідних активностей.

В аналітичній хімії у формулах ДР замість активностей йонів використовують з деяким наближенням рівноважні молярні концентрації йонів:

$$K_{\text{р\iвн}} = [K^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n = \text{ДР (або } K_S^0),$$

де ДР (або  $K_S^0$ ) — добуток розчинності;  $[K^{n+}]$  — рівноважна молярна концентрація катіонів  $K^{n+}$ ;  $[A^{m-}]$  — рівноважна молярна концентрація аніонів  $A^{m-}$ .

Наприклад, для важкорозчинної солі  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  рівняння дисоціації має такий вигляд:



Формула для добутку розчинності, виражена через рівноважні молярні концентрації, має вигляд

$$\text{ДР} = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2.$$

Отже, у насиченому розчині малорозчинної сполуки добуток активностей йонів, узятих у степенях, що відповідають стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні дисоціації важкорозчинної солі ( $m$  та  $n$ ), є величина стала за сталої температури.

У довідковій літературі наведено величини ДР малорозчинних сполук. Слід усвідомити, що величина ДР стала за сталої температури і має фізичний сенс лише для гетерогенних систем, що містять тверду фазу і насичений розчин цієї малорозчинної сполуки.

### Розрахунок розчинності малорозчинних сполук

Позначимо розчинність  $S$ , тобто молярну концентрацію малорозчинного електроліту в його насиченому розчині, як  $c(K_m A_n)$  моль/л. Тоді для електроліту



рівноважну молярну концентрацію катіонів  $K^{n+}$  можна обчислити за такою формулою:

$$[K^{n+}] = m \cdot c(K_m A_n);$$

а рівноважну молярну концентрацію аніонів  $A^{m-}$  — за формулою

$$[A^{m-}] = n \cdot c(K_m A_n).$$

Якщо у формулу для добутку розчинності підставити отримані рівноважні молярні концентрації йонів, дістанемо:

$$\begin{aligned} \text{ДР} &= [K^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n = \{m \cdot c(K_m A_n)\}^m \cdot \{n \cdot c(K_m A_n)\}^n = \\ &= m^m \cdot n^n \cdot \{c(K_m A_n)\}^{m+n}. \end{aligned}$$

Звідси  $c(K_m A_n)$ , або розчинність  $S$ , дорівнює:

$$c(K_m A_n) = \sqrt[m+n]{\frac{\text{ДР}}{m^m \cdot n^n}}.$$

### Умови утворення і розчинення осадів малорозчинних електролітів

Щоб дізнатися, чи випаде осад у певних умовах, потрібно обчислити величину *добутку концентрацій ДК* і порівняти її з табличною величиною *ДР*. При цьому можливі три випадки.

1.  $\text{ДК} < \text{ДР}$ . Такий розчин називається *ненасиченим*. Осад у такому розчині не утворюється. Молекули осаду відразу розпадаються на йони, оскільки їх концентрація нижча від рівноважної.

2.  $\text{ДК} = \text{ДР}$ . Цей розчин називається *насиченим*. У ньому настає рухома рівновага. Осад не випадає.

3.  $\text{ДК} > \text{ДР}$ . Осад утворюється тільки у *пересиченому* розчині. Утворення осаду триватиме до настання рівності  $\text{ДК} = \text{ДР}$  і перетворення розчину з пересиченого на насичений. Настає рівновага і подальше утворення осаду припиняється.

Властивість насиченого розчину зберігати сталим добуток активностей (концентрацій) йонів у відповідних степенях називають *правилом добутку розчинності*. Згідно з цим правилом, неможливе існування таких розчинів, у яких добуток активностей перевищував би табличне значення *ДР* за певної температури. Якщо добуток активностей у відповідних степенях перевищує *ДР*, то має відбутися утворення осаду і концентрація йонів у розчині має зменшитися до таких значень, які задовольняли б правило *ДР*.

Відповідно до правила *ДР*, якщо концентрація (активність) одного з йонів, що входять у вираз *ДР*, збільшується, то концентрація (активність) іншого зменшується.

## Вплив надлишку осаджувача, сольового ефекту, рН, комплексоутворення

Для електроліту  $K_m A_n \rightleftharpoons mK^{n+} + nA^{m-}$  зі збільшенням концентрації йонів  $K^{n+}$  або  $A^{m-}$  розчинність малорозчинної сполуки зменшується, тому що рівновага за принципом Ле Шательє зміщується в бік утворення осаду.

Нехай однойменними є аніони  $A^{m-}$  з відомою концентрацією  $c(A^{m-})$ . З рівняння добутку розчинності  $ДР = [K^{n+}]^m \cdot \{c(A^{m-})\}^n$  дістанемо:

$$[K^{n+}] = \sqrt[m]{\frac{ДР}{\{c(A^{m-})\}^n}}$$

Тоді  $c(K_m A_n) = \frac{[K^{n+}]}{m}$ .

Для однойменних катіонів  $K^{n+}$  з концентрацією  $c(K^{n+})$  маємо:

$$[A^{m-}] = \sqrt[n]{\frac{ДР}{\{c(K^{n+})\}^m}}, \text{ тоді } c(K_m A_n) = \frac{[A^{m-}]}{n}.$$

У природі немає абсолютно нерозчинних речовин, тому осадження не може бути повним. У зв'язку з цим виникла необхідність введення єдиного критерію повноти осадження. Умовою практично повного осадження вважають таку концентрацію йонів, які осаджують, у розчині над осадом, що становить  $10^{-6}$  моль/л.

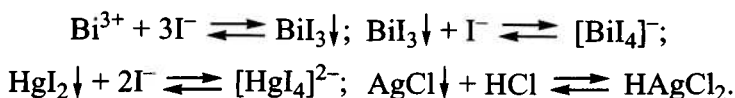
Розглянемо чинники, що впливають на повноту осадження.

### 1. Розчинність сполуки, яку осаджують.

За інших однакових умов будь-яке осадження буде тим повнішим, чим менше розчинна та сполука, у вигляді якої осаджується певний йон.

### 2. Кількість осаджувача.

Добавляння надлишку осаджувача підвищує повноту осадження (дія однойменного йона). Для досягнення повного осадження йонів, що визначаються, до розчину добавляють надлишок осаджувача. Проте в разі надто великого надлишку осаджувача може спостерігатися зворотне явище внаслідок сольового ефекту або перебігу реакцій комплексоутворення йонів осаду з йонами осаджувача. Наприклад:



Отже, надлишок осаджувача не завжди сприяє повнішому осадженню.

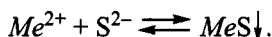
В аналітичній практиці зазвичай використовують надлишок осаджувача, його добавляють у надлишку, що становить 50 % еквівалентної кількості, тобто півтораразовий надлишок осаджувача.

### 3. Ступінь йонізації електроліту-осаджувача.

Наприклад, осадження  $Mg^{2+}$  відбувається повніше, якщо як осаджувач використовують розчин  $NaOH$ , а не розчин  $NH_3 \cdot H_2O$ . Концентрація  $OH^-$ -йонів у першому розчині в 100 разів більша, ніж у другому (ступінь дисоціації натрій гідроксиду 100 %, а амоній гідроксиду — близько 1 %).

### 4. Вплив рН.

Практично повне осадження сульфідів відбувається за певного значення рН. Причому для сульфідів — катіонів IV групи за сірководневою класифікацією рН = 0,5, а для сульфідів — катіонів III групи — 9,25, що зумовлено їх розчинністю. Розглянемо умову практично повного осадження сульфідів — катіонів двовалентних металів.



Осад випадає у випадку, коли  $[Me^{2+}] \cdot [S^{2-}] > DP_{MeS}$ .

Як осаджувач використовують сульфідну кислоту. У розчині вона дисоціює ступінчато:



$$K_{зар} = K_1 \cdot K_2 = \frac{[H^+]^2 \cdot [S^{2-}]}{[H_2S]}.$$

Звідси концентрацію йонів Гідрогену можна виразити так:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{зар} [H_2S]}{[S^{2-}]}};$$

$$[S^{2-}] = \frac{DP_{MeS}}{[Me^{2+}]};$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{зар} [H_2S] \cdot [Me^{2+}]}{DP_{MeS}}}.$$

Концентрація сірководню в насиченому розчині становить 0,1 моль/л, якщо знехтувати дисоціацією сульфідної кислоти, то  $[H_2S] \approx 0,1$  моль/л;  $[Me^{2+}] = 10^{-6}$  моль/л (умова практично повного осадження). Підставивши числові значення, дістанемо:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{1,2 \cdot 10^{-20} \cdot 0,1 \cdot 10^{-6}}{ДР_{MeS}}};$$

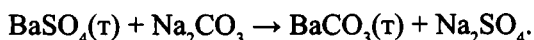
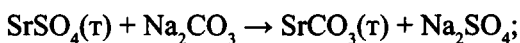
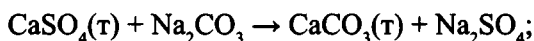
$$pH = 13,5 + 1/2 \cdot \lg ДР_{MeS}.$$

### Переведення одних малорозчинних електролітів в інші

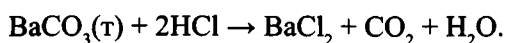
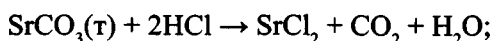
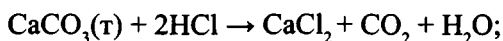
Під час проведення якісного аналізу іноді виникає потреба перевести одні малорозчинні осади в інші осади.

Так, у систематичному аналізі катіони Кальцію, Стронцію і Барію осаджують розбавленою сульфатною кислотою, при цьому утворюються осади  $CaSO_4$ ,  $SrSO_4$  і  $BaSO_4$ . Осад відокремлюють від розчину на фільтрі або центрифугуванням. Для відкриття зазначених вище катіонів у цій суміші їх потрібно перевести у розчин, а потім в отриманому розчині ідентифікувати кожний із зазначених катіонів за допомогою характерних реакцій. Однак сульфати цих йонів не розчиняються ні в кислотах, ні у лугах.

Для переведення зазначених вище йонів з осаду в розчин аналітики використовують обхідний шлях, що ґрунтується на використанні умов утворення і розчинення осадів. Спочатку осад сульфатів кип'ятять з концентрованим розчином соди  $Na_2CO_3$ . При цьому осади сульфатів перетворюються на осади карбонатів:

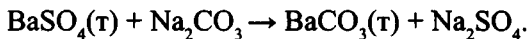


Осад суміші карбонатів відокремлюють від розчину на фільтрі або центрифугуванням, промивають водою до негативної реакції на сульфат-йони і розчиняють у будь-якій кислоті (наприклад, в  $HCl$ ):



Катіони  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  при цьому переходять у розчин, де їх відкривають характерними реакціями.

Розглянемо перетворення сульфатів кальцію, стронцію, барію на осад карбонатів на прикладі переведення барій сульфату в барій карбонат:



Добуток розчинності барій сульфату дорівнює  $1,1 \cdot 10^{-10}$ , а ДР барій карбонату —  $4,0 \cdot 10^{-10}$ .

Для  $\text{BaSO}_4$ :

$$K_S^0(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10};$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Для  $\text{BaCO}_3$ :

$$K_S^0(\text{BaCO}_3) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 4,0 \cdot 10^{-10};$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = \sqrt{4,0 \cdot 10^{-10}} = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Якщо у воду помістити осад  $\text{BaSO}_4$  і  $\text{BaCO}_3$ , то почнеться перетворення  $\text{BaCO}_3$  на  $\text{BaSO}_4$ , оскільки над осадом  $\text{BaSO}_4$  концентрація йонів Барію буде меншою, ніж над осадом  $\text{BaCO}_3$ . Додавання гарячого концентрованого розчину  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  істотно впливає на розчинність  $\text{BaCO}_3$ , тому що молярна концентрація йонів  $\text{CO}_3^{2-}$  у гарячому розчині становить понад 3 моль/л.

За формулою добутку розчинності

$$K_S^0(\text{BaCO}_3) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 4,0 \cdot 10^{-10}$$

обчислимо рівноважну концентрацію йонів  $\text{Ba}^{2+}$  для концентрованого розчину  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  з молярною концентрацією йонів  $\text{CO}_3^{2-}$  3 моль/л:

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{K_S^0(\text{BaCO}_3)}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{4,0 \cdot 10^{-10}}{3} = 1,3 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

Отже, якщо для концентрованого розчину  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  молярна концентрація йонів  $\text{Ba}^{2+}$  ( $1,3 \cdot 10^{-10}$  моль/л) набагато менша, ніж над осадом  $\text{BaSO}_4$  ( $1,05 \cdot 10^{-5}$  моль/л), то осад  $\text{BaSO}_4$  розчинятиметься, натомість утворюватиметься осад  $\text{BaCO}_3$ .

Процес триває доти, доки практично весь осад барій сульфату не перетвориться на осад барій карбонату.

Операцію обробки осаду барій сульфату розчином соди при нагріванні (нагрівання застосовують для підвищення швидкості процесу) повторюють кілька разів, періодично видаляючи розчин, у якому накопичуються сульфат-йони, оскільки вони гальмують процес розчинення барій сульфату.

Аналогічно здійснюють переведення осадів кальцій сульфату і стронцій сульфату в осад кальцій карбонату та стронцій карбонату.

### Дробне осадження та його застосування в якісному аналізі

Враховуючи умови утворення осаду малорозчинного сильного електроліту, а також добуток розчинності  $K_S^0$  (ДР) та розчинність  $S$ , можна здійснити дробне (вибіркове) осадження різних йонів, що використовують у якісному хімічному аналізі.

Так, додавання насиченого водного розчину кальцій сульфату  $\text{CaSO}_4$  (гіпсової води) до водних розчинів солей катіонів  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  зумовлює помутніння розчинів унаслідок утворення осадів стронцій сульфату ( $\text{SrSO}_4$ ), плюмбум сульфату ( $\text{PbSO}_4$ ) або барій сульфату ( $\text{BaSO}_4$ ) відповідно, оскільки ці сульфати менш розчинні у воді, ніж кальцій сульфату. Разом з тим додавання насиченого водного розчину барій сульфату до розчинів солей Кальцію, Стронцію і Плюмбуму не спричинює утворення осадів відповідних сульфатів і помутніння розчину. Ці явища можна пояснити, порівнявши добутки розчинності кальцій сульфату, стронцій сульфату, плюмбум сульфату, барій сульфату і врахувавши умову утворення та розчинення осадів.

Справді, за кімнатної температури ДР зазначених сульфатів зменшується в такій послідовності:

$$K_S^0(\text{CaSO}_4) > K_S^0(\text{SrSO}_4) > K_S^0(\text{PbSO}_4) > K_S^0(\text{BaSO}_4).$$

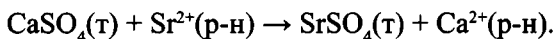
У насиченому водному розчині кальцій сульфату концентрація сульфат-йонів дорівнює  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, а в насиченому водному розчині барій сульфату —  $1,05 \cdot 10^{-5}$  моль/л, тобто приблизно на два порядки менша. Якщо до розчину будь-якої солі Барію додати насичений розчин кальцій сульфату (гіпсову воду), то добуток концентрацій йонів Барію і сульфат-йонів обов'язково буде більшим, ніж  $K_S^0(\text{SrSO}_4)$ :

$$c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) > 1,1 \cdot 10^{-10}.$$

Аналогічно відбудеться утворення осадів сульфатів стронцію і плюмбуму, якщо додати насичений розчин кальцій сульфату до розчинів солей Стронцію або Плюмбуму. Помутніння спостерігається, якщо додати насичений розчин стронцій сульфату до розчинів солей Плюмбуму і Барію, а також якщо насичений розчин плюмбум сульфату додати до розчинів солей Барію.

На основі порівняння значень  $K_S^0$  та умов утворення осадів можна також пояснити явище *вибіркового (дробного) розчинення* того чи іншого малорозчинного сильного електроліту, що міститься в суміші з осадами інших малорозчинних сильних електролітів.

Як приклад розглянемо суміш осадів кальцій сульфату, плюмбум сульфату і барій сульфату у водному середовищі. Якщо в цю суміш внести розчин солі Стронцію, то лише йони Кальцію перейдуть з осаду в розчин, а йони Стронцію потраплять в осад у вигляді стронцій сульфату:



Пояснюється це тим, що добуток розчинності для  $\text{SrSO}_4$  менший, ніж для  $\text{CaSO}_4$ . Сульфати плюмбуму і барію залишаться в осаді, тому що їх добуток розчинності ще менший, ніж добуток розчинності для  $\text{SrSO}_4$ .

Чим більша різниця між значеннями добутку розчинності однотипних малорозчинних сильних електролітів, тем легше можна провести селективне осадження або селективне розчинення.

## Вплив різних факторів на повноту утворення і розчинення осадів

При використанні в аналітичній хімії реакцій утворення осадів першорядне значення має повнота осадження речовини з розчину. Повнота осадження має бути такою, щоб залишковий вміст у розчині осаджуваної речовини не перевищував  $\sim 10^{-6}$  моль/л.

Повнота утворення осадів і розчинність (а також чистота) залежать від низки факторів, найважливішими з яких є:

- природа речовини, що осаджується, осаджувача, розчинника;
- концентрація реагентів;
- температура;
- рН середовища;
- наявність сторонніх речовин;

— умови осадження (швидке чи повільне утворення осаду, осадження з розбавлених чи концентрованих розчинів, з перемішуванням чи без нього і т. д.);

— характер осаду, що утворюється (аморфний, кристалічний, дрібнозернистий, грубозернистий, пухкий, щільний тощо);

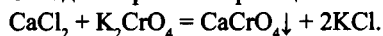
— можливість перебігу побічних реакцій;

— тривалість витримування осаду в розчині.

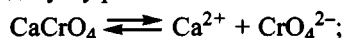
## Приклади розрахунків з використанням ДР

Приклад 1. Чи випадє осад при добавлянні 5 мл 0,05 моль/л розчину  $K_2CrO_4$  до 15 мл розчину  $CaCl_2$ ,  $c(CaCl_2) = 0,01$  моль/л?  $ДР_{CaCrO_4} = 7,1 \cdot 10^{-4}$ .

Складаємо рівняння реакції:



Записуємо рівняння дисоціації важкорозчинної солі  $CaCrO_4$ , а також формулу добутку розчинності:



$$ДР = [Ca^{2+}] \cdot [CrO_4^{2-}] = 7,1 \cdot 10^{-4}.$$

Для розв'язання задачі потрібно знати молярні концентрації йонів  $Ca^{2+}$  і  $CrO_4^{2-}$  після змішування розчинів. Визначимо концентрації йонів після змішування розчинів:

$$c(Ca^{2+}) = \frac{0,01 \text{ моль/л} \cdot 15 \cdot 10^{-3} \text{ л}}{(15 + 5) \cdot 10^{-3} \text{ л}} = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л};$$

$$c(CrO_4^{2-}) = \frac{0,05 \text{ моль/л} \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ л}}{(15 + 5) \cdot 10^{-3} \text{ л}} = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

Обчислюємо добуток концентрацій, порівнюємо його з добутком розчинності і робимо висновок про можливість утворення осаду:

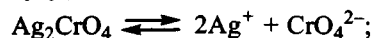
$$ДК = 7,5 \cdot 10^{-2} \cdot 1,25 \cdot 10^{-2} = 9,38 \cdot 10^{-4}.$$

Порівнюємо ДК з ДР:  $9,38 \cdot 10^{-4} > 7,1 \cdot 10^{-4}$ .

Оскільки  $ДК > ДР$ , то осад може утворитися.

Приклад 2. Визначити масову концентрацію  $Ag_2CrO_4$  у насиченому розчині, що перебуває у рівновазі з осадом  $Ag_2CrO_4$ .  $ДР_{Ag_2CrO_4} = 1,1 \cdot 10^{-12}$ .

Записуємо рівняння дисоціації важкорозчинної солі  $Ag_2CrO_4$ , а також формулу ДР:



$$ДР = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-12}.$$

З рівняння дисоціації видно, що  $c(Ag_2CrO_4) = [CrO_4^{2-}]$ . Позначимо  $[CrO_4^{2-}]$  через  $x$ . Тоді  $[Ag^+] = 2x$ .  $ДР = (2x)^2 \cdot x = 1,1 \cdot 10^{-12}$ ;  $4x^3 = 1,1 \cdot 10^{-12}$ .

$$x = \sqrt[3]{\frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{4}} = 6,5 \cdot 10^{-5}.$$

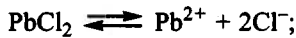
Отже, молярна концентрація насиченого розчину  $c(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 6,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Визначасмо масову концентрацію  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  за формулою

$$\rho(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = c(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) \cdot M(\text{Ag}_2\text{CrO}_4);$$

$$\rho(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} \cdot 331,73 \text{ г/моль} = 2,156 \cdot 10^{-2} \text{ г/л}.$$

Приклад 3. Порівняти розчинність  $\text{PbCl}_2$  у воді й у  $0,01M$  розчині калій хлориду.  $\text{ДР}_{\text{PbCl}_2} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ .

Записуємо рівняння дисоціації важкорозчинної солі  $\text{PbCl}_2$ , а також формулу добутку розчинності:



$$\text{ДР} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 = 1,6 \cdot 10^{-5}.$$

Знаходимо  $c(\text{PbCl}_2)$  у насиченому розчині за формулою

$$c(\text{PbCl}_2) = \sqrt[3]{\frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{4}} = 1,59 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

У розчині калій хлориду однойменними з осадом йонами є аніони  $\text{Cl}^-$ . Для розрахунків беремо відповідні формули:

$$[\text{K}^{n+}] = \sqrt[m]{\frac{\text{ДР}}{\{c(\text{A}^{m-})\}^n}}; \quad c(\text{K}_m\text{A}_n) = \frac{[\text{K}^{n+}]}{m}.$$

Для нашого прикладу ( $\text{PbCl}_2$ )  $m = 1$ ,  $n = 2$ . Підставивши ці значення у формули, дістанемо:

$$c(\text{PbCl}_2) = [\text{Pb}^{2+}] = \frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{0,1^2} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Розчинність  $\text{PbCl}_2$  у  $0,1M$  розчині  $\text{KCl}$  значно менша, ніж у воді.

# КИСЛОТНО-ОСНОВНІ РІВНОВАГИ ТА ЇХ РОЛЬ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ

Теорія Арреніуса. Протолітична теорія розчинів Бренстеда — Лоурі, її розвиток М.І. Усановичем та українськими ученими М.А. Ізмайловим, М.П. Кома-рем. Основні положення теорії розчинів слабких електролітів: ступінь і константа дисоціації, їх взаємозв'язок. Протолітичні рівноваги у воді. Характеристика сили слабких кислот і основ. Константи кислотності, основності та їх показники. Розрахунок рН для розчинів слабких кислот і слабких основ.

Рівноваги у розчинах кислот і основ виділяють в окремий вид рівноваг. Причинами цього є:

- 1) суттєва відмінність катіона Гідрогену (протона) від усіх інших йонів;
- 2) важливість реакцій за участю катіона Гідрогену (протона) для багатьох розділів хімії, у тому числі аналітичної хімії.

Існує кілька теоретичних концепцій кислотно-основних рівноваг. Кожна з них має певні переваги та недоліки і задовільно описує лише певне коло хімічних явищ.

Першим теоретичним поясненням кислот і основ була *теорія електролітичної дисоціації Арреніуса*.

Згідно з теорією Арреніуса, кислоти — речовини, що утворюють при дисоціації у водному розчині лише йони  $H^+$ , а основи — лише йони  $OH^-$ . Перевагами теорії Арреніуса є доступність для розуміння, прості математичні співвідношення (йонний добуток води) для розрахунку концентрацій йонів  $H^+$ , йонів  $OH^-$ , а також рН водних розчинів. Недоліки теорії Арреніуса такі:

- 1) помилкове твердження про наявність простих катіонів  $H^+$  у розчині;
- 2) не враховано вплив розчинника (незважаючи на численні експериментальні підтвердження участі розчинника у реакціях кислот і основ);
- 3) усі розрахунки виявляються неправильними в разі переходу до неводних розчинників.

Хімічні процеси в аналітичній хімії найбільш задовільно описуються з позицій *протолітичної теорії Бренстеда — Лоурі*. Ця теорія

вдало пояснює практично всі процеси в розчинах, особливо у неводних. Протолітична теорія здобула загальне визнання.

Одночасно з теорією Бренстеда — Лоурі з'явилася *теорія Льюїса*. За Льюїсом, кислоти — речовини, що приєднують пару електронів, основи — речовини, що віддають пару електронів. При цьому утворюються ковалентні зв'язки. До класу кислот потрапляють молекули, утворені атомами з незаповненою 8-електронною оболонкою ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{SO}_3$  тощо), катіони-комплексоутворювачі ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  та ін.), галогеніди з ненасиченими зв'язками ( $\text{TiCl}_4$ ), молекули з поляризованими подвійними зв'язками ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ). До класу основ — молекули, що мають вільні електронні пари ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), аніони, органічні сполуки з подвійними і потрійними зв'язками, ароматичні сполуки.

Теорія Льюїса частіше використовується в органічній хімії («кислоти й основи Льюїса»). У якісному аналізі теорію Льюїса не застосовують.

Більш загальною теорією кислот і основ є *теорія Усановича*, згідно з якою кислотами вважають речовини, що віддають катіони або приєднують аніони (чи електрони).

Відповідно, за теорією Усановича основами є речовини, що віддають аніони (або електрони) і приєднують катіони. Отже, кислоти і основи Усановича включають кислоти й основи Льюїса, а також окисники та відновники.

В якісному аналізі теорію Усановича також не застосовують.

## Протолітична теорія

Протолітична теорія ґрунтується на особливостях йона Гідрогену. Протон (атом Гідрогену, позбавлений електронної оболонки) набагато менший від інших йонів і дуже рухливий.

За протолітичною теорією, речовини, здатні віддавати протони (донори протонів), називають *кислотами*, а речовини, що приєднують протони (акцептори протонів), — *основами*.

Є речовини, здатні бути і донором, і акцептором протонів; їх називають *амфолітами*.

Кислотами, основами та амфолітами можуть бути як нейтральні молекули, так і заряджені йони.

У табл. 1 наведено кислоти, основи та амфоліти за протолітичною теорією.

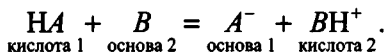
Таблиця 1

Кислота	Основа	Амфоліт
HCl	Cl <sup>-</sup>	—
HCOOH	HCOO <sup>-</sup>	—
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	—
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	а) HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sup>+</sup> = H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> б) HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - H <sup>+</sup> = CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	а) H <sub>2</sub> O + H <sup>+</sup> = H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> б) H <sub>2</sub> O - H <sup>+</sup> = OH <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> O	OH <sup>-</sup>	
[Al(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	[Al(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> (OH)] <sup>2+</sup>	а) [Al(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> (OH)] <sup>2+</sup> + H <sup>+</sup> = [Al(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup> б) [Al(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> (OH)] <sup>2+</sup> - H <sup>+</sup> = [Al(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
[Al(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> (OH)] <sup>2+</sup>	[Al(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	

Оборотні реакції з перенесенням протона (*p*) від кислоти *HA* до основи *B* називають кислотно-основними півреакціями:



Окремо кожна з наведених кислотно-основних півреакцій у розчинах нездійсненна, оскільки вільних протонів у розчині немає. Отже, кислота *HA* може віддати протон лише в тому разі, якщо з молекулою чи йоном цієї кислоти безпосередньо зіткнеться молекула чи йон основи, які здатні приєднувати протон. Саме під час такого зіткнення і відбувається передача протонів від кислоти (*HA*) до основи (*B*):



Кислота і основа, що утворилися в результаті віддачі протона кислотою, складають так звану спряжену пару. У наведеному вище рівнянні кислотно-основними спряженими парами є: *HA* (кислота 1) і *A<sup>-</sup>* (основа 1). Основа і кислота, що утворилися в результаті приєднання протона основою, також складають спряжену пару, наприклад *B* (основа 2) і *BH<sup>+</sup>* (кислота 2). Отже, певна речовина може бути кислотою чи основою лише при контакті з відповідним реагентом. Цей реагент має приєднувати протон від кислоти або віддавати протон основі.

У розвиток теорії кислот і основ зробили свій внесок і наші співвітчизники: М.А. Ізмайлов, М.П. Комар, М.І. Усанович та ін. М.А. Ізмайлов

розробив теорію дисоціації кислот і основ у різних неводних розчинниках, припустивши, що дисоціюють не самі кислоти й основи, а продукти асоціації кислот і основ з молекулами розчинника. Залежно від розчинника розчинена речовина може бути слабким електролітом або взагалі не дисоціювати. Наприклад, хлороводень у воді — сильний електроліт, в етановій кислоті — слабкий, у бензені є неелектролітом.

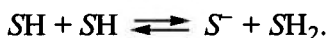
Одним із компонентів протолітичної реакції може бути розчинник. З позиції протолітичної теорії розчинники можна поділити на три групи:

1) *апротонні розчинники*, що не мають ні кислотних, ні основних властивостей (не здатні приєднувати або віддавати протони): вуглеводні та їх галогенопохідні (бензен, толуен, гексан тощо);

2) *протофільні розчинники*, які мають тільки основні властивості (здатні тільки приєднувати протони): кетони (ацетон), прості етери (діоксан, діетиловий етер), третинні аміни тощо;

3) *амфіпротні розчинники*, що здатні виявляти як кислотні, так і основні властивості: вода, спирти, карбонові кислоти, аміни тощо.

Найважливіша особливість амфіпротних розчинників — здатність до передавання протона від однієї молекули розчинника до іншої. По-значимо умовно молекулу амфіпротного розчинника  $SH$ , де  $H$  — атом Гідрогену (протон);  $S$  — умовне позначення решти молекули. Наприклад, для молекули  $NH_3$  літерою  $S$  позначиться частина молекули  $NH_2^-$ , а для молекули  $H_2O$  — група  $OH^-$ . Тоді передачу протона від однієї молекули розчинника до іншої можна зобразити таким рівнянням:



наприклад, для води:



Процес, коли одна молекула розчинника виявляє властивості кислоти (віддає протон), а інша молекула розчинника — властивості основи (приєднує протон), називають *автопротолізом*. Утворений з молекули розчинника ( $SH$ ) катіон ( $SH_2^+$ ) має назву *ліоній*, аніон ( $S^-$ ), що утворюється з молекули розчинника ( $SH$ ), — *ліат*.

Характеристикою рівноваги автопротолізу слугує *константа автопротолізу*:

$$K_{SH}^0 = a_{S^-} \cdot a_{SH_2^+}.$$

Від'ємний десятковий логарифм активності катіонів ліонію ( $-\lg a_{\text{SH}_2^+}$ , або  $-\lg a(\text{SH}_2^+)$ ) традиційно позначають рН, а від'ємний десятковий логарифм константи автопротолізу ( $-\lg K_{\text{SH}}^0$ ) — рК.

Співвідношення активностей ліонію та ліату зумовлює реакцію середовища (табл. 2).

Таблиця 2

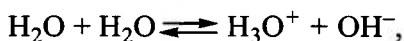
Співвідношення активностей ліонію та ліату

Співвідношення йонів ліонію і ліату	Співвідношення йонів $\text{H}_3\text{O}^+$ і $\text{OH}^-$	Формула для розрахунку рН	Реакція середовища у водному розчині
$a_{\text{SH}_2^+} = a_{\text{S}^-}$	$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = a_{\text{OH}^-}$	$\text{pH} = 1/2\text{pK}$	Нейтральне середовище
$a_{\text{SH}_2^+} > a_{\text{S}^-}$	$a_{\text{H}_3\text{O}^+} > a_{\text{OH}^-}$	$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}_3\text{O}^+}$	Кисле середовище
$a_{\text{SH}_2^+} < a_{\text{S}^-}$	$a_{\text{H}_3\text{O}^+} < a_{\text{OH}^-}$	$\text{pH} = -\lg a_{\text{OH}^-}$	Лужне середовище

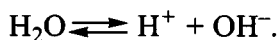
Для води йон ліонію  $\text{H}_3\text{O}^+$  називається йоном гідроксонію й умовно позначається  $\text{H}^+$ . Константа автопротолізу води позначається  $K_w$ , або  $K_{\text{H}_2\text{O}}$ , і називається йонним добутком води:

$$K_w^0 = a_{\text{OH}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1,0 \cdot 10^{-14} \quad (25 \text{ }^\circ\text{C}).$$

**Протолітичні рівноваги у воді.** Згідно із сучасними уявленнями, у рідкій воді підтримується протолітична рівновага — автопротолиз води:



або спрощено для зручності запису:



Вода — слабкий електроліт, тому як константу хімічної рівноваги можна приблизно прийняти концентраційну константу хімічної рівноваги  $K_c$ , виражену через рівноважні концентрації учасників реакції:

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}.$$

За допомогою простого алгебраїчного перетворення дістанемо:

$$K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-].$$

За сталої температури константа хімічної рівноваги є сталою:  $K_c = \text{const}$ . Молярна концентрація молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в чистій воді також ста-

ла і дорівнює 55,55 моль/л, тобто  $[\text{H}_2\text{O}]^2 = 55,55^2 = \text{const}$ . Добуток  $K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2$  двох сталих величин — також стала величина, яку позначимо символом  $K_w$ :

$$K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = \text{const} = K_w.$$

Тоді для автопротолізу води маємо таку формулу:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-],$$

або спрощено:

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

Величину  $K_w$  називають *константою автопротолізу води*, або *йонним добутком води*. Вона є сталою за сталої температури. За кімнатної температури (25 °C = 298,15 K) числове значення  $K_w$  дорівнює

$$K_w = 1,008 \cdot 10^{-14} \approx 10^{-14}.$$

З підвищенням температури ступінь йонізації рідкої води збільшується і значення  $K_w$  зростає.

Числові значення  $K_w$  дуже малі, тому замість них прийнято використовувати від'ємний десятковий логарифм величини  $K_w$ , який позначають  $pK_w$ . За кімнатної температури  $pK_w = -\lg K_w = -\lg 10^{-14} = 14$ .

Оскільки у чистій рідкій воді концентрації йонів Гідрогену і йонів гідроксилу однакові ( $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ ), то за кімнатної температури маємо для чистої рідкої води:

$$pK_w = p\text{H} + p\text{OH} = 14;$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}.$$

Отже, за кімнатної температури:

- у кислих водних розчинах  $p\text{H} < 7$ ;
- у нейтральних водних розчинах  $p\text{H} = 7$ ;
- у лужних водних розчинах  $p\text{H} > 7$ .

Зі зміною температури значення  $p\text{H}$  нейтральних водних розчинів дещо змінюються. Так, якщо за кімнатної температури  $p\text{H} = 7$  відповідає нейтральному середовищу, то при 100 °C у нейтральних водних розчинах  $p\text{H} = 6,12$ , а  $p\text{H} = 7$  вже відповідає слабколужним розчинам.

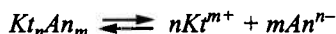
При 5 °C нейтральні водні розчини мають  $p\text{H} = 7,37$ , тоді як величина  $p\text{H} = 7$  тепер відповідає слабкокислому середовищу.

Зазначені зміни відносно невеликі, однак при точних вимірюваннях і розрахунках їх слід враховувати.

## Теорія розчинів слабких електролітів

**Слабкі електроліти** — сполуки, молекули яких навіть у сильно розбавлених розчинах незначно дисоційовані на йони, які перебувають у динамічній рівновазі з недисоційованими молекулами. До слабких електролітів належать:

- майже всі органічні кислоти і вода;
  - деякі неорганічні кислоти: HF, HClO, HClO<sub>2</sub>, HNO<sub>2</sub>, HCN, H<sub>2</sub>S, HBrO, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> тощо;
  - деякі малорозчинні гідроксиди металів: Fe(OH)<sub>3</sub>, Zn(OH)<sub>2</sub> та ін.
- Процес дисоціації слабких електролітів є оборотним



і характеризується константою рівноваги, яка в цьому випадку називається константою дисоціації:

$$K_d = \frac{[K t^{m+}]^n \cdot [A n^{n-}]^m}{[K t_n A n_m]}$$

Величина  $K_d$  залежить від природи електроліту і розчинника, а також від температури, але не залежить від концентрації розчину.

Слабкі одноосновні кислоти типу HA дисоціюють за загальним рівнянням

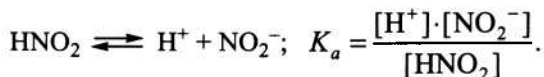


Константа дисоціації дорівнює

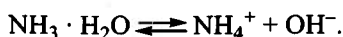
$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

де індекс *a* (*acidum*) вказує на кислотний тип дисоціації.

Наприклад, для слабкої кислоти HNO<sub>2</sub> можна записати:



Аналогічно записують константи дисоціації основ:



$$K_b = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3 \cdot H_2O]}$$

де індекс *b* (*basicum*) позначає основний тип дисоціації.

Дисоціація багатоосновних кислот (багатокислотних основ) відбувається в кілька стадій, кожна з яких характеризується своєю константою.

Наприклад, для ортофосфатної кислоти маємо:

$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$K_{a_1} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7,6 \cdot 10^{-3}$
$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	$K_{a_2} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 5,9 \cdot 10^{-8}$
$\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$K_{a_3} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 3,5 \cdot 10^{-13}$

Послідовне зниження величин констант дисоціації легко зрозуміти: зі збільшенням негативного заряду йона відщеплення кожного наступного протона стає все більш енергоємним.

Сумарна константа дисоціації визначається співвідношенням:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$

Сумарна константа дисоціації  $K_a$  дорівнює добутку констант дисоціації окремих стадій:

$$K_a = K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot K_{a_3}$$

На практиці замість величин  $K_a$  і  $K_b$  часто використовують значення  $\text{p}K_a$  і  $\text{p}K_b$ , які розраховують у такий спосіб:

$$\text{p}K_a = -\lg K_a; \text{p}K_b = -\lg K_b$$

На підставі значень  $K_a$  і  $K_b$  можна зробити висновок про порівняльну силу кислоти або основи:

1) чим більше значення константи дисоціації, тим сильніша кислота (основа);

2) чим більше значення  $\text{p}K$ , тим слабша кислота (основа).

Отже, за сталої температури порівняльну силу слабких електролітів визначають дві величини: ступінь дисоціації  $\alpha$  і константа дисоціації  $K_d$ . Між цими величинами є така залежність:

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

Для дуже слабких електролітів, коли  $\alpha \ll 1$ , знаменник має значення  $1 - \alpha = 1$ , а формула набуває такого вигляду:

$$K_d = c \cdot \alpha^2,$$

$$\text{або } \alpha = \sqrt{\frac{K_d}{c}}$$

Зв'язок між ступенем дисоціації, концентрацією розчину і константою електролітичної дисоціації встановлює **закон розбавлення Оствальда**: *ступінь дисоціації слабого електроліту зростає з розбавленням розчину.*

### Сила кислот і основ

Здатність кислоти віддавати протон, а основи — приєднувати його (тобто силу кислот і основ) можна охарактеризувати константами рівноваг, які називають, відповідно *константою кислотності* ( $K_a$ ) та *константою основності* ( $K_b$ ).

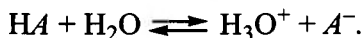
На підставі значень  $K_a$  і  $K_b$  можна зробити висновок про порівняльну силу кислоти або основи, а саме:

1) чим більше значення константи дисоціації  $K$ , тим сильніша кислота (основа);

2) чим більше значення  $pK$ , тим слабша кислота (основа).

Отже, за сталої температури порівняльну силу слабких електролітів визначають дві величини: ступінь дисоціації  $\alpha$  і константа дисоціації  $K_d$ .

**Розрахунок рН для розчинів слабких кислот і слабких основ.**  
У розчині слабкої кислоти встановлюється рівновага:



Якщо кислота дисоційована мало ( $\alpha < 5\%$ ), то можна вважати, що  $c_{\text{н}} = [HA]$ . Якщо йонів Гідрогену, що утворилися при дисоціації  $HA$ , достатньо для пригнічення автопротолізу води, то кислоту можна вважати єдиним джерелом появи йонів Гідрогену і вважати, що  $[H^+] = [A^-]$ .  
З урахуванням цих припущень

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{c_{HA}},$$

звідки

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c_{HA}} \text{ і } pH = \frac{1}{2}(pK_a - \lg c_{HA}).$$

Аналогічно, припускаючи, що в розчині слабкої основи єдиним джерелом іонів  $OH^-$  може бути рівновага



і ступінь дисоціації основи досить малий, дістанемо:

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot c_b},$$

або

$$[H^+] = \frac{K}{\sqrt{K_b \cdot c_b}} \text{ і } pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_b - \lg c_b).$$

Якщо  $\alpha > 5\%$ ,  $[HA] \neq c_{HA}$ , а  $[HA] = c_{HA} - [H^+]$ , то

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{c_{HA} - [H^+]}.$$

Виконавши нескладні алгебраїчні дії, отримаємо рівняння

$$[H^+]^2 + K_a[H^+] - K_a c = 0.$$

Розв'язуючи його, визначаємо  $[H^+]$ :

$$[H^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_{HA}}}{2}.$$

Аналогічно, для основ при  $a > 5\%$ :

$$[H^+] = \frac{2K_w}{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b c_B}}.$$

Якщо  $c_{HA} < \sim 10^{-4}M$  і  $K_a < 10^{-8}$ , то потрібно враховувати надходження іонів  $H^+$  або  $OH^-$  унаслідок автопротолізу. Застосовуючи рівняння електронейтральності  $[H^+] = [A^-] + [OH^-]$ , дістанемо:

$$[H^+] = \frac{K_a c_{HA}}{[H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]} \text{ і } [H^+] = \sqrt{K_a c_{HA} + K_w}.$$

# ПРОТОЛІТИЧНІ РІВНОВАГИ У РОЗЧИНАХ СОЛЕЙ

Ступінь і константа гідролізу (сольволізу). Розрахунок рН розчинів солей, що гідролізуються. Використання реакцій гідролізу в аналізі.

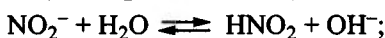
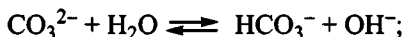
Йонізація та гідроліз солей з позиції протолітичної теорії є окремими випадками кислотно-основної рівноваги.

Солі, що містять катіони сильних основ ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) і аніони сильних кислот ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ), у розчині не гідролізують. Розчинення таких солей у воді завершується лише гідратацією йонів солей. Водні розчини цих солей мають нейтральну реакцію.

Гідролізують у воді лише ті солі, до складу яких входять катіони слабких основ і/або аніони слабких кислот.

За протолітичною теорією, процес гідролізу полягає в переході протонів:

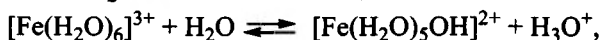
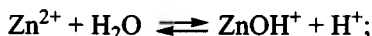
1) від молекули води до аніона слабкої кислоти, наприклад:



2) від гідратованого катіона слабкої основи до молекул води, наприклад:



Допускається також спрощений запис без гідратної оболонки:



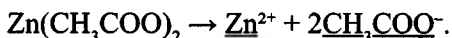
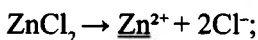
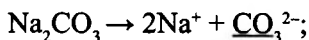
або спрощено:



Рівняння гідролізу солей зручно записувати у такій послідовності.

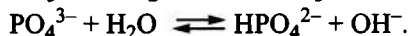
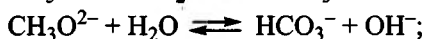
1. Написати рівняння дисоціації солі. Оскільки солі — сильні електроліти і повністю розпадаються на йони в розчині, то у рівнянні ди-

соціації слід ставити лише знак « $\rightleftharpoons$ ». У рівнянні дисоціації підкреслити катіон слабкої основи, аніон слабкої кислоти (якщо вони є):

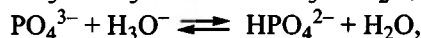
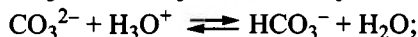
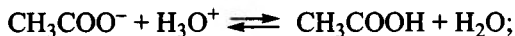


2. Спочатку потрібно скласти скорочене йонне рівняння гідролізу. Для цього слід написати *один* катіон слабкої основи і *один* аніон слабкої кислоти (якщо вони є) та додати тільки одну молекулу води. Далі обов'язково поставити знак оборотності ( $\rightleftharpoons$ ), оскільки процес гідролізу є оборотним. Після знака оборотності записують продукти взаємодії з однією молекулою води.

Якщо розчинення цих солей у воді завершується гідратацією йонів Натрію чи Калію, то гідратація аніонів ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) супроводжується спонтанною йонізацією однієї молекули води гідратної оболонки з одночасним приєднанням протона до аніона ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) та звільненням групи  $\text{OH}^-$ . Ці процеси спрощено можна зобразити йонними рівняннями:

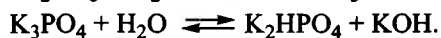


Такий процес веде до збільшення концентрації йонів  $\text{OH}^-$  у розчині і порушує рівновагу дисоціації води. Не можна заперечувати взаємодію цих аніонів з катіонами  $\text{H}_3\text{O}^+$ :

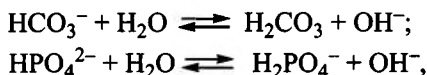


але цим процесом практично можна знехтувати — наявність цих катіонів у чистій воді, а тим паче в розчині, дуже незначна.

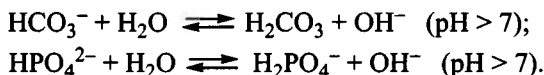
Молекулярні рівняння такого гідролізу записують так:



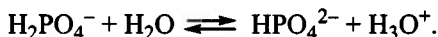
Як видно з йонних рівнянь гідролізу солей цього типу, реакція середовища стає лужною,  $\text{pH} > 7$ . Гідроліз — процес оборотний, оскільки йони гідроксилу можуть віднімати у свою чергу протон від молекули  $\text{CH}_3\text{COOH}$  та аніонів  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Для солей  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$  можливий другий ступінь гідролізу:



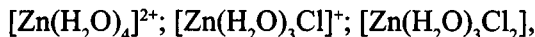
але його роль досить незначна, оскільки наявність йонів  $\text{OH}^-$  пригнічує другий ступінь гідролізу. Більш повно другий ступінь гідролізу відбувається для розчинів солей  $\text{NaHCO}_3$  та  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ . Тому водні розчини цих кислих солей мають лужне середовище:



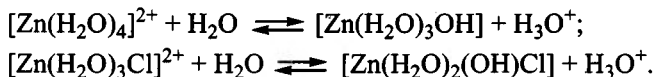
Для солей  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  гідроліз практично не відбувається, навіть можливий такий процес:



При розчиненні у воді солей слабких основ і сильних кислот процес гідролізу досить складний і різноманітний, у розчині відбувається паралельно багато різних оборотних процесів, інтенсивність яких досить різна. Наприклад, при розчиненні у воді цинк хлориду, який є поліядерним комплексом, спочатку утворюється низка моноядерних комплексів і гідратованих йонів хлориду:

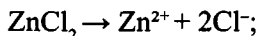


які в подальшому, або одночасно з утворенням, можуть гідролізувати:

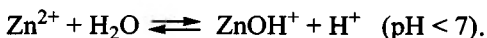


Відбуваються також інші паралельні та оборотні процеси з досить різною інтенсивністю.

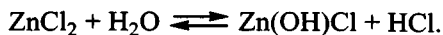
Спрощено рівняння дисоціації цинк хлориду записують так:



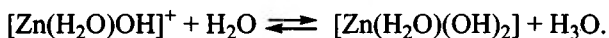
йонне рівняння першого ступеня гідролізу має такий вигляд:



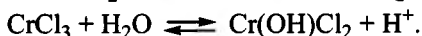
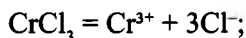
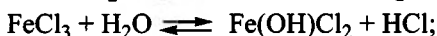
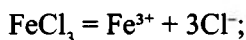
Молекулярне рівняння першого ступеня гідролізу таке:



Для цієї солі можливий і другий ступінь гідролізу, який відбувається за рівнянням



Відбувається також утворення поліядерних аквагідроксокомплексів, вміст яких неістотний, а тому ними можна знехтувати. Проте у разі солей  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  може бути помітним. Однак і для цих солей першу стадію гідролізу і дисоціацію солі спрощено записують так:



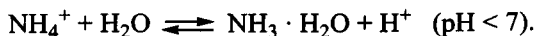
Під час нагрівання розбавлених водних розчинів цих солей відбувається значною мірою не тільки другий ступінь гідролізу, а й третій з утворенням відповідних гідроксидів — аквагідроксополімерних комплексів  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . За звичайних умов може відбуватися другий ступінь гідролізу з утворенням осаду основної солі:



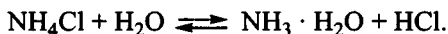
Простіше відбувається дисоціація і гідроліз солей амонію, як солей слабкої основи та сильної кислоти. Ці солі у кристалах перебувають у вигляді катіонів амонію ( $\text{NH}_4^+$ ) та аніонів сильних кислот. Наприклад, при розчиненні у воді амоній хлориду відбувається електролітична дисоціація:



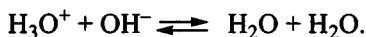
Катіон амонію реагує з водою:



Молекулярне рівняння гідролізу амоній хлориду:

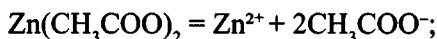


Якщо у воді розчиняти сіль, утворену слабкою основою і слабкою кислотою, наприклад  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , то у гідролізі беруть участь і катіони, і аніони. Механізм гідролізу катіонів слабкої основи та слабкої кислоти розглянуто вище. Він буває простіший або складніший — залежно від природи солі. На відміну від попередніх випадків процес гідролізу особливо посилюється завдяки нейтралізації:

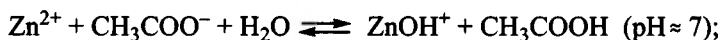


Для перебігу такого процесу йони  $\text{H}_3\text{O}^+$  утворюються під час гідролізу катіонів, а йони  $\text{OH}^-$  — під час гідролізу аніонів.

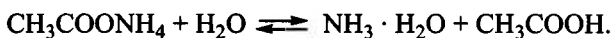
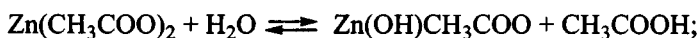
Електролітичну дисоціацію солей спрощено записують так:



Йонні рівняння гідролізу (спрощені) мають такий вигляд:



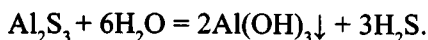
Молекулярні рівняння гідролізу:



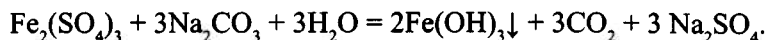
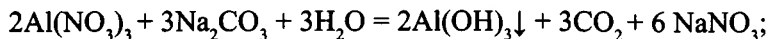
Зауважимо, що реально в реакціях гідролізу беруть участь не йони  $\text{Zn}^{2+}$ , а комплексні  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -йони, утворюються не  $\text{ZnOH}^+$ , а комплексні йони  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]^+$ , які можуть незначною мірою утворювати поліядерні комплекси. Крім того, можливий досить пригнічений другий ступінь гідролізу.

Залежно від сили слабких електролітів, що утворюються в результаті гідролізу, реакція середовища може бути слабкокислою, слабколужною чи нейтральною.

Деякі солі, утворені дуже слабкими кислотами і дуже слабкими основами, наприклад  $\text{Al}_2\text{S}_3$ , взаємодіючи з водою, гідролізують повністю і необоротно, утворюючи слабку кислоту і слабку основу:



З цієї причини змішування водних розчинів натрій карбонату з розчинами амоній нітрату або ферум(III) сульфату призводить до утворення осаду алюміній чи ферум(III) гідроксидів:



Кількісними характеристиками гідролізу солей є ступінь гідролізу ( $\alpha_r$ ) та константа гідролізу ( $K_r$ ).

*Ступінь гідролізу* ( $\alpha_r$ ) — відношення кількості солі, що гідролізує, до загальної кількості розчиненої солі. Він залежить від природи солі, збільшується з розбавленням та підвищенням температури. Застосування ступеня гідролізу  $\alpha_r$  є коректним тільки для певної концентрації розчину і температури, стосовно одного ступеня гідролізу.

*Константа гідролізу* ( $K_r$ ) — величина стала за сталої температури, що характеризує рівновагу, яка досягається при гідролізі солей. Вона не залежить від концентрації солі (у певних межах), збільшується з підвищенням температури. Константа гідролізу залежить відповідно від константи дисоціації слабких електролітів, які утворюються в процесі гідролізу:

$$K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д(кисл)}}}; \quad K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д(осн)}}}; \quad K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д(кисл)}} \cdot K_{\text{д(осн)}}},$$

де  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  — йонний добуток води;  $K_{\text{д}}$  — константа дисоціації слабких електролітів, що утворюються в результаті гідролізу. Всі наведені вирази є константами гідролізу першої (або однієї) стадії гідролізу солі на основі спрощених рівнянь гідролізу.

Розглянемо обґрунтування першої формули за допомогою кількох прикладів:



$$K_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]}.$$

Оскільки в розбавлених розчинах молярну концентрацію води  $[\text{H}_2\text{O}]$  можна вважати сталою величиною, то константа гідролізу має вигляд

$$K_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}.$$

Помноживши чисельник і знаменник на  $[H^+]$ , дістанемо:

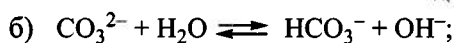
$$K_r = \frac{[CH_3COOH][OH^-][H^+]}{[CH_3COO^-][H^+]}$$

Оскільки

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

$$а \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-][H^+]} = \frac{1}{K_{д(кисл)}},$$

$$то K_r = \frac{K_{H_2O}}{K_{д(кисл)}};$$



$$K_r = \frac{[HCO_3^-][OH^-]}{[CO_3^{2-}][H_2O]}; K_r = \frac{[HCO_3^-][OH^-]}{[CO_3^{2-}]};$$

$$K_r = \frac{[HCO_3^-][OH^-][H^+]}{[CO_3^{2-}][H^+]},$$

$$де \frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}][H^+]} = \frac{1}{K_{д(HCO_3^-)}} = \frac{1}{K_{д_2(кисл)}};$$

$$K_r = \frac{K_{H_2O}}{K_{д_2(кисл)}}.$$

Отже, для обчислення константи першої стадії гідролізу  $Na_2CO_3$  потрібно використати  $K_{д_2}(H_2CO_3)$ , або  $\begin{cases} NH_3 \cdot H_2O \\ NH_4Cl \end{cases} (HCO_3^-)$ . Для  $Na_3PO_4$  потрібно взяти  $K_{д_2}(HPO_4^{2-})$  тощо.

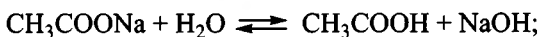
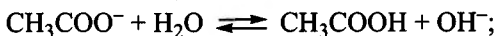
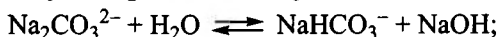
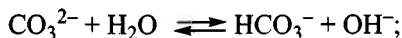
Процес гідролізу в якісному хімічному аналізі має велике значення, особливо гідроліз солей одноосновних кислот і однокислотних основ на зразок амоній хлориду або натрій ацетату.

У деяких випадках у результаті гідролізу утворюються важкорозчинні оксохлориди металів. Наприклад, при гідролізі стибій(III) хлориду  $SbCl_3$  утворюється стибій(III) оксохлорид  $SbOCl$ , при гідролізі бісмут(III) хлориду  $BiCl_3$  утворюється бісмут(III) оксохлорид  $BiOCl$ . Білі осадки цих оксохлоридів важкорозчинні, і гідроліз у цих випадках відбувається практично повністю.

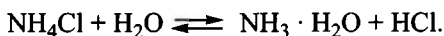
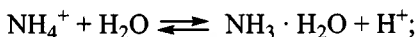
При дії амоній сульфїду, натрій карбонату на солі Алюмінію або Хрому замість відповідних сульфїдів, карбонатів унаслідок гідролізу утворюються нерозчинні гідроксиди Алюмінію або Хрому.

Явище гідролізу використовують також для регулювання кислотності аналізованих розчинів, наприклад:

1) для зниження кислотності (підвищення рН) до досліджуваного розчину додають натрій карбонат  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  або натрій ацетат  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , які в процесі гідролізу утворюють йони  $\text{OH}^-$  і підвищують величину рН:



2) для підвищення кислотності (зниження рН) до розчину додають амоній хлорид  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , який під час гідролізу утворює йони  $\text{H}^+$  і знижує величину рН розчину:



У деяких хімічних дослідах потрібно підсилити або послабити гідроліз солі. Використовуючи оборотність реакцій гідролізу, необхідний ефект досягають такими способами:

- зміною концентрації розчину солі;
- додаванням кислоти або лугу до розчину солі;
- зміною температури розчину солі, що здатна гідролізувати.

# ПРОТОЛІТИЧНІ РІВНОВАГИ В БУФЕРНИХ СИСТЕМАХ

Види буферних систем та їх характеристики, розрахунок рН. Використання буферних систем в аналітичній хімії. Механізм буферної дії.

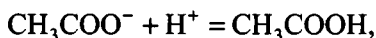
**Буферними** називають **розчини**, здатні зберігати стале значення рН при добавлянні до них невеликих кількостей сильних кислот або основ, а також при розбавлянні. Такі властивості мають розчини, що містять слабку кислоту та її сіль, слабку основу та її сіль, кислу і середню сіль слабкої поліпротонної кислоти або дві кислі солі з різною кількістю протонів:

$\begin{cases} \text{CH}_3\text{COOH} \\ \text{CH}_3\text{COONa} \end{cases}$	$\begin{cases} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \\ \text{NH}_4\text{Cl} \end{cases}$	$\begin{cases} \text{Na}_2\text{CO}_3 \\ \text{NaHCO}_3 \end{cases}$
pH < 7	pH > 7	pH > 7
Ацетатний буфер	Аміачний буфер	Карбонатний буфер

Розглянемо механізм буферної дії на прикладі ацетатного (етанатного) буферного розчину, який складається з  $\text{CH}_3\text{COOH}$  і  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .

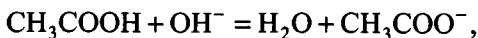
Сталість рН забезпечується зміщенням рівноваги процесу дисоціації  $\text{CH}_3\text{COOH}$  і виникненням нової протолітичної рівноваги:

1) при добавлянні кислоти йони  $\text{H}^+$  реагують з етанат-йонами, утворюючи молекули етанатної кислоти:



тому рН майже не змінюється;

2) при добавлянні лугу йони  $\text{OH}^-$  реагують з молекулами етанатної кислоти, утворюючи етанат-йони:



тому рН також майже не змінюється.

Продуктами обох реакцій є компоненти буферного розчину.

**Розрахунок рН буферних розчинів.** Буферний розчин характеризується значенням рН, що підтримується, і буферною ємністю. Розглянемо розрахунок рН на прикладі ацетатного (етанатного) буферного розчину.

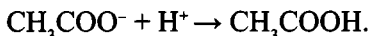
З формули для константи дисоціації етанатної кислоти

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

знайдемо концентрацію йонів Гідрогену:

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

Етанатна кислота — слабка кислота, що дисоціює дуже слабо (зі 100 молекул етанатної кислоти у водному розчині розпадаються на йони лише 3—5 молекул). А в ацетатному буферному розчині є сильний електроліт — натрій етанат, який повністю дисоціює, створюючи високу концентрацію етанат-йонів. При цьому рівновага дисоціації етанатної кислоти зміщується в бік утворення молекул  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :



Тому можна вважати, що етанатна кислота у буферному розчині практично повністю перебуває в молекулярному стані. Тоді прирівняємо з деяким наближенням: рівноважна концентрація  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  дорівнює молярній концентрації  $c_{\text{кисл}}$ , а рівноважна концентрація  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  дорівнює  $c_{\text{солі}}$ . Після відповідної підстановки у формулу

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

дістанемо:

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

Логарифмуванням лівої і правої частин цього рівняння отримаємо формулу для розрахунку рН кислотного буферного розчину:

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

Аналогічні розрахунки можна повторити для буферного розчину, утвореного слабкою основою ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) і сіллю цієї основи та сильної кислоти ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ):

$$\text{pH} = 14 - (\text{p}K_{\text{осн}} + \lg \frac{c_{\text{солі}}}{c_{\text{осн}}}).$$

*Буферна ємність* — кількість молів сильної кислоти або основи, які потрібно додати до 1 л буферного розчину, щоб змінити його рН на одиницю. Буферну ємність позначають літерами  $\beta$  або  $\pi$ :

$$\beta_{(\text{кисл})} = \frac{\Delta c_{\text{кисл}}}{\Delta \text{pH}}; \quad \beta_{(\text{осн})} = \frac{\Delta c_{\text{осн}}}{\Delta \text{pH}},$$

де  $\beta_{(\text{кисл})}$  — буферна ємність за кислотою;  $\beta_{(\text{осн})}$  — буферна ємність за лугом.

Буферна ємність залежить від:

1) загальної концентрації буферного розчину: чим більша концентрація компонентів буферного розчину, тим більша буферна ємність. З розбавленням буферна ємність зменшується;

2) співвідношення концентрацій компонентів буферного розчину. Максимальну буферну ємність мають розчини, що містять однакові кількості обох компонентів.

Буферні розчини в аналітичній хімії використовують для створення і підтримання сталого значення рН, наприклад під час проведення якісної реакції на йони  $\text{Mg}^{2+}$  для запобігання утворення осаду  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  добувають  $\text{NH}_4\text{Cl}$  і розчин  $\text{NH}_3$  (утворюється амонійний буферний розчин, в якому магній гідроксид не утворюється).

# ОКИСНО-ВІДНОВНІ РІВНОВАГИ ТА ЇХ РОЛЬ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ

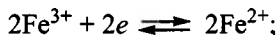
Застосування закону дії мас до окисно-відновної рівноваги. Константа рівноваги. Окисно-відновні потенціали (стандартний, реальний, формальний). Вплив концентрації реагентів, рН та інших факторів на значення редокс-потенціалів і напрям окисно-відновних реакцій. Застосування окисно-відновних реакцій для визначення катіонів і аніонів.

В окисно-відновних реакціях відбувається перенесення електронів, що супроводжується зміною ступенів окиснення елементів, які беруть участь в окисно-відновній реакції. При цьому відновник віддає електрони і сам при цьому окиснюється, а окисник приєднує електрони і відновлюється. В окисно-відновних рівновагах число електронів, відданих відновником, дорівнює числу електронів, приєднаних окисником. Наприклад, окисно-відновна рівновага

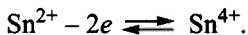


складається з двох півреакцій:

1) півреакція відновлення, в ході якої окисник (йони  $\text{Fe}^{3+}$ ) приєднує електрони і переходить з окисненої форми у відновлену:



2) півреакція окиснення, в ході якої відновник ( $\text{Sn}^{2+}$ ) віддає електрони і переходить з відновленої форми в окиснену:



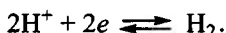
Сукупність окисненої і відновленої форм називають *редокс-парою*. Редокс-пара позначається у вигляді дробу, де в чисельнику — окиснена форма, у знаменнику — відновлена, наприклад  $\text{Sn(IV)} / \text{Sn(II)}$  і  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ . У загальному вигляді редокс-пара записується *ox / red*. У будь-якій окисно-відновній реакції беруть участь не менш як дві редокс-пари. Характеристикою окисно-відновної властивості редокс-пари є *окисно-відновний (або редокс) потенціал*. Редокс-потенціал позначають  $E_{\text{ox/red}}$  і вимірюють у вольтах.

Експериментально визначити редокс-потенціал окремо взятої редокс-пари неможливо. Можна виміряти різницю потенціалів двох

редокс-пар. Тому для характеристики окисно-відновних властивостей редокс-пар використовують відносну шкалу редокс-потенціалів. За нульове значення умовно прийнято потенціал нормального (стандартного) водневого електрода (рис. 2).

Такою парою домовилися вважати систему  $2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$  (водневий електрод). За  $a(\text{H}^+) = 1$  моль/л і тиску водню 1 атм потенціал пари водню  $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$  прийнято вважати таким, що дорівнює нулю за будь-якої температури.

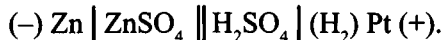
Водневий електрод заповнений розчином хлоридної кислоти або сульфатною кислотою з активністю йонів Гідрогену в розчині  $a(\text{H}^+) = 1$  моль/л. У розчин кислоти занурено електрод з платини, вкритий високодисперсною платиною («черню»). Крізь розчин пропускають газоподібний водень під тиском 1 атм (101,3 кПа), який добре адсорбує платинова чернь. На електроді відбувається реакція



Виникає потенціал окисно-відновної пари  $2\text{H}^+ / \text{H}_2$ , який умовно прийнято за нуль.

Якщо скласти гальванічний елемент (або зібрати електрохімічну комірку) з водневого електрода і досліджуваного електрода, що складається з редокс-пари, то електрорушійна сила (ЕРС) такого елемента дорівнює кількісній оцінці окисно-відновної здатності пари.

Наприклад, якщо потрібно виміряти потенціал пари  $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ , то збирають електрохімічну комірку (схематично гальванічний елемент відповідно до рішення IUPAC, записують зазначеним нижче способом):



Для кожної напівреакції значення потенціалу виражається рівнянням Нернста, наприклад:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2};$$

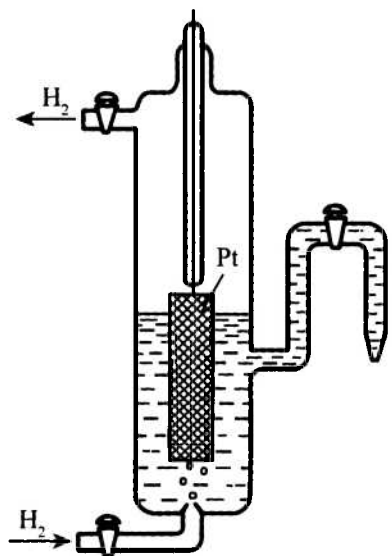


Рис. 2. Водневий електрод

$$E_{\text{Sn(IV)/Sn(II)}} = E^{\circ}_{\text{Sn(IV)/Sn(II)}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Sn(IV)}]}{[\text{Sn(II)}]}$$

Фізичний зміст величини  $E^{\circ}$  стає зрозумілим при розгляді випадку, коли концентрації (активності) усіх речовин, що беруть участь у цьому електродному процесі, дорівнюють одиниці. За цієї умови другий доданок правої частини рівняння перетворюється на нуль (оскільки  $\lg 1 = 0$ ) і рівняння набуває вигляду  $E = E^{\circ}$ .

Активності, що дорівнюють одиниці, називають стандартними активностями. Тому і потенціал, що відповідає цьому випадку, називається стандартним потенціалом. Отже, *стандартний електродний потенціал* — потенціал електродного процесу за активностей усіх речовин, що беруть участь у ньому, які дорівнюють одиниці.

Формальний потенціал характеризує систему, в якій концентрації (а не активності) всіх учасників дорівнюють 1,0 моль/л.

Для експериментального вимірювання окисно-відновних потенціалів збирають електрохімічну комірку, принципову конструкцію якої зображено на рис. 3.

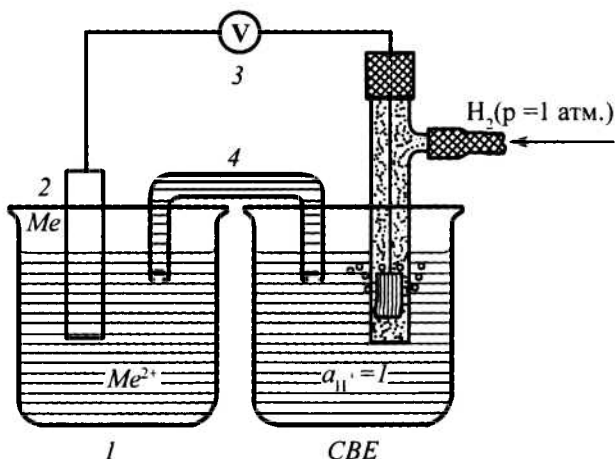


Рис. 3. Електрохімічна комірка:

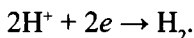
1 — розчин солі  $\text{Zn}^{2+}$  ( $\text{Me}^{2+}$ ); 2 — платівка металічного цинку ( $\text{Me}$ ); 3 — пристрій для вимірювання різниці потенціалів; 4 — сольовий місток, або електролітичний ключ (насичений розчин  $\text{KCl}$  в агар-агарі), що забезпечує електричний контакт між двома електродами і запобігає перемішуванню розчинів у стаканах; CBE — стандартний водневий електрод

Електрохімічна комірка складається з електрода порівняння, наприклад стандартного водневого електрода, та досліджуваного електрода, наприклад цинкового.

На *аноді* відбувається розчинення цинкової пластинки:



на *катоді* — відновлення водню:



Якщо у зовнішньому колі комірки потік електронів спрямований від цинкового електрода до стандартного водневого електрода, то потенціал пари  $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$  умовно прийнято за від'ємну величину (йому приписують від'ємний знак), і навпаки. Так, стандартний електродний потенціал пари цинку  $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ В}$ .

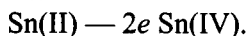
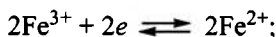
### Константа рівноваги окисно-відновних реакцій

Рівняння окисно-відновної реакції можна описати константою рівноваги:



$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{Sn(IV)}]}{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{Sn(II)}]}.$$

Цю реакцію можна подати у вигляді двох півреакцій:



У момент рівноваги спостерігається рівність потенціалів реагуючих редокс-пар:

$$E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2} = E^\circ_{\text{Sn(IV)/Sn(II)}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Sn(IV)}]}{[\text{Sn(II)}]};$$

$$E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E^\circ_{\text{Sn(IV)/Sn(II)}} = \frac{0,059}{2} \left( \lg \frac{[\text{Sn(IV)}]}{[\text{Sn(II)}]} - \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2} \right) =$$

$$= \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Sn(IV)}][\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Sn(II)}][\text{Fe}^{3+}]^2};$$

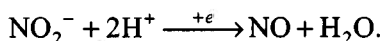
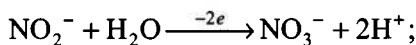
$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2[\text{Sn(IV)}]}{[\text{Fe}^{3+}]^2[\text{Sn(II)}]},$$

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

Повернемося до стандартних, або нормальних, потенціалів. Загальне правило: чим більша величина стандартного редокс-потенціалу, тим сильнішим окисником є окиснена форма пари і тим слабшим відновником — її відновлена форма.

Разом з тим відновлені форми цих елементів є дуже слабкими відновниками.

Кожний окисник може окиснювати речовини з меншими стандартними потенціалами. А кожний відновник може відновлювати речовини з більшими стандартними потенціалами. Наприклад, стандартний потенціал системи  $E^{\circ}_{\text{NO}_3^-, \text{H}^+/\text{HNO}_2} = 0,94$  В. Речовини,  $E^{\circ}$  яких більший, ніж у нітрит-йонів, окиснюють, наприклад  $\text{KMnO}_4$ ; а речовини, потенціал яких нижчий, — відновлюють, наприклад йодид-іони:



Величина потенціалу пари в нестандартних умовах залежить від активностей окисненої і відновленої форм  $a_{\text{ок}}$  і  $a_{\text{відн}}$ . Ця залежність виражається рівнянням Нернста:

$$E_{\text{ок/відн}} = E^{\circ}_{\text{ок/відн}} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{відн}}},$$

де  $E_{\text{ок/відн}}$  — потенціал пари в момент рівноваги, В;  $E^{\circ}_{\text{ок/відн}}$  — стандартний потенціал, тобто потенціал при  $a = 1$  моль/л;  $R$  — універсальна газова стала ( $8,3144$  Дж·град $^{-1}$ ·моль $^{-1}$ );  $F$  — число Фарадея ( $96\,493$  Кл·моль $^{-1}$ );  $T$  — абсолютна температура, К;  $n$  — число електронів, що беруть участь у півреакції.

Якщо підставити числові значення сталих величин  $\frac{RT}{F}$  і помножити на 2,303 (модуль переходу від натуральних логарифмів до десяткових), рівняння Нернста матиме такий вигляд:

$$E_{\text{ок/відн}} = E^{\circ}_{\text{ок/відн}} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{відн}}}.$$

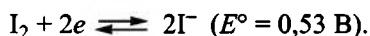
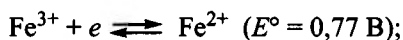
Активності  $a_{ox}$  і  $a_{red}$  мають бути піднесені у степінь, що дорівнює стехіометричному коефіцієнту у рівнянні півреакції. Крім того, під знак логарифма потрібно внести активності всіх компонентів, що супроводжують окиснену або відновлену форму, за винятком води, твердих речовин, вільних металів і газів. Тверді речовини, молекули розчинника або вільні метали при контакті з розчином перебувають у термодинамічному стандартному стані і їхні активності приймаються такими, що дорівнюють одиниці.

### Напрямок реакцій окиснення-відновлення

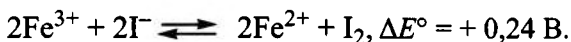
Окисно-відновна реакція між двома речовинами відбувається в напрямі утворення слабших окиснених і відновлених форм. Для визначення напрямку необхідно порівняти  $E^\circ$  обох пар, що беруть участь у реакції. Для цього потрібно написати півреакції у формі півреакцій відновлення та обчислити значення  $\Delta E$ . Якщо  $\Delta E = E^\circ_1 - E^\circ_2 > 0$ , реакція відбувається зліва направо, якщо  $\Delta E < 0$  — справа наліво.

Наприклад, визначимо, в якому напрямі відбувається реакція між  $Fe^{3+}$  і  $I^-$ .

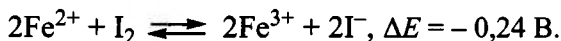
Півреакції:



Порівняємо кількість електронів у двох реакціях, віднімемо другу півреакцію від першої і перенесемо члени зі знаком «мінус»:



Отже, реакція відбувається зліва направо, тобто з виділенням вільного йоду  $I_2$ . До такого ж висновку ми дійшли б, віднімаючи першу реакцію від другої:



Реакція відбувається справа наліво, тобто з виділенням  $I_2$ .

## Фактори, що впливають на величину редокс-потенціалу

1. *Температура.* З рівняння Нернста можна зробити висновок, що чим вища температура, тим більша величина потенціалу.

2. *Вплив рН.* Якщо в окисно-відновній реакції беруть участь йони Гідрогену (наприклад, якщо *ox* або *red* є оксигеновмісними сполуками, кислотами або основами), то вони можуть впливати на напрямок реакції і константу рівноваги. Наприклад, для редокс-пари Мангану рівняння Нернста можна записати так:

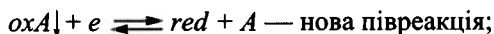


$$E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}} = E^\circ_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot (a_{\text{H}^+})^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}};$$

$$E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}} = E^\circ_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0,059}{n} \lg (a_{\text{H}^+})^8 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}};$$

Сума  $E^\circ_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0,059}{n} \lg (a_{\text{H}^+})^8$  залежить від рН розчину. Тому, змінюючи кислотність розчину, можна змінювати  $E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}}$ .

3. *Вплив реакцій утворення малорозчинних сполук окисненою або відновленою формами.* Якщо у розчин ввести компонент *A*, що зв'яже одну з форм (або обидві) у малорозчинну сполуку, то утвориться нова пара:



*ox / red, A* — нова пара.

Наприклад, при визначенні Купруму йодометричним методом відбувається реакція:



$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,15 \text{ В};$$

$$E^\circ_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0,54 \text{ В};$$

$$\Delta E = 0,15 - 0,54 = -0,39 \text{ В}.$$

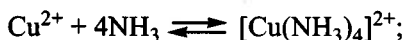
Реакція має відбуватися справа наліво. Однак насправді вона здійснюється прямо, тобто зліва направо. Це відбувається тому, що стан-

дартний потенціал Купруму пов'язаний з добутком розчинності  $\text{CuI}$  та активністю йодид-йонів:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^+}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_{\text{I}^-}}{\text{ДР}_{\text{CuI}}}$$

Концентрація  $\text{Cu}^+$  (відновленої форми) у розчині значно знижується внаслідок випадання осаду. Редокс-потенціал нової пари  $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}} = 0,86 \text{ В}$ . Тоді  $\Delta E = 0,86 - 0,54 > 0$ , тобто реакція дійсно відбувається зліва направо.

4. *Вплив комплексоутворення окисненої і відновленої форм.* Якщо окиснена або відновлена форма (або обидві відразу) зв'язуються у комплексну сполуку з компонентом  $L$ , то утворюється нова пара, стандартний потенціал якої пов'язаний з потенціалом пари *ox/red* через константу побічної реакції (у цьому випадку це константа стійкості комплексу  $\beta$ ). Наприклад, добавляння амоніаку до розчину  $\text{Cu}^{2+}$  змінить значення редокс-потенціалу пари Купруму  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ .

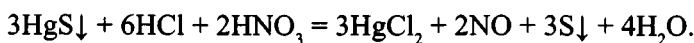
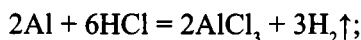


$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{\beta_4 [\text{NH}_3]^4}$$

Якщо у комплекс зв'язується окиснена форма, то окиснювальна здатність пари зменшується. Аналогічно, якщо зв'язується відновлена форма, окиснювальна здатність пари зростає.

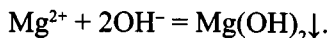
## Окисно-відновні реакції в аналізі

1. Розчинення металів, сплавів, осадів, підготовка різних об'єктів органічного походження для аналізу, наприклад:



2. Розділення речовин.

Наявні одночасно в розчині катіони  $\text{Mn}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  за допомогою йонів  $\text{OH}^-$  розділити неможливо через однакову розчинність утворених осадів  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  і  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  у амоній хлориді і  $\text{HCl}$ , але при дії суміші  $\text{NaOH}$  і  $\text{H}_2\text{O}_2$  отримують осад  $\text{MnO}_2$  і  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ :

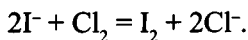


Магній гідроксид розчинний за наявності амоній хлориду, а манган(IV) оксид — ні.

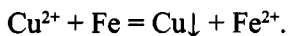
3. Виявлення катіонів і аніонів, здатних вступати в реакції окиснення-відновлення, виявляючи при цьому певні аналітичні сигнали.

Наприклад, нітрат-йони виявляють за допомогою дифеніламіну, що відновлює нітрати, окиснюючись при цьому до дифеніл бензидину і потім до хіноїдної сполуки, що має синій колір.

Окисники окиснюють йодиди до вільного  $\text{I}_2$ :



Для виявлення йонів Купруму використовують реакцію відновлення  $\text{Cu}^{2+}$  до елементного Купруму за допомогою металів (Fe, Zn, Al):



При дії окисників катіон  $\text{Mn}^{2+}$  окиснюється до аніона  $\text{MnO}_4^-$ , що має у розчинах характерне малинове забарвлення:



# ПРОТОЛІТИЧНІ РІВНОВАГИ У НЕВОДНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Класифікація розчинників. Константа автопротолізу. Диференціювальна та нівелювальна дія розчинників. Застосування неводних розчинників в аналізі.

Тривалий час аналітичні реакції проводили у розчинах, де розчинником є вода. З розвитком синтетичної хімії почали проводити реакції в органічних розчинах, зріджених газах і розплавлених солях, у зв'язку з чим поняття про розчинники та розчини значно розширилося. Сформувався такі поняття, як *неводні розчинники* і *неводні розчини*.

Неводними розчинниками вважають усі розчинники, крім води:

1) рідкі вуглеводні, їх галогенопохідні та нітропохідні; спирти; етери та естери; кетони; рідкі карбонові кислоти, їх ангідриди, аміди та нітрили; складніші поліфункціональні сполуки, наприклад диметилформаїд, диметилсульфоксид, трибутилфосфат тощо;

2) безводні сульфатна і нітратна кислоти;

3) зріджені за низьких температур гази, наприклад амоніак, сульфур(IV) оксид, нітроген(IV) оксид тощо.

З певним наближенням неводними розчинниками можна вважати розплавлені солі і сольові суміші, наприклад розплавлені за високих температур галогеніди, нітрати, сульфати, карбонати металів; розплавлені оксиди, легкоплавкі метали.

У сучасній аналітичній хімії застосовують багато неводних розчинників, зокрема: етанол, метанол, ізопропанол, *трет*-бутанол, етиленгліколь, пропіленгліколь, ацетон, метилетилкетон, хлороформ, бензен, толуен, піридин, трибутилфосфат, форміатна і етанатна кислоти, етанатний ангідрид, етилендіамін, диметилсульфоксид та ін.

## Класифікація неводних розчинників

Неводні розчинники можна класифікувати за різними ознаками, наприклад:

- за їх фізичними характеристиками;
- хімічними властивостями;
- донорно-акцепторними властивостями;

- кислотно-основними властивостями;
- впливом розчинника на властивості розчиненої речовини;
- їх здатністю до утворення водневого зв'язку;
- призначенням тощо.

В аналітичній хімії найбільше значення мають дві класифікації розчинників:

- 1) за донорно-акцепторними властивостями, тобто за здатністю брати участь у процесах віддавання та приєднання протонів;
- 2) за ознакою впливу розчинників на відносну силу електролітів, тобто здатністю змінювати кислотні та основні властивості, а також силу електролітів.

За донорно-акцепторними властивостями розчинники поділяють на дві великі групи:

- а) апротонні (непротолітичні) розчинники;
- б) протонні (протолітичні) розчинники.

**Апротонні розчинники** — сполуки, молекули яких не здатні ні віддавати, ні приєднувати протони. Ці розчинники не вступають у протолітичну взаємодію з розчиненою речовиною, і кислотно-основна рівновага у їх середовищах здійснюється без помітної участі розчинника. До таких розчинників належать, наприклад, вуглеводні (бензен, толуен, гексан, октан тощо) та їх галогенопохідні (карбон тетрахлорид, хлороформ, дихлоретан та ін.). Апротонні розчинники мало впливають на кислотно-основні властивості розчинених речовин.

**Протонні розчинники** — сполуки, молекули яких здатні віддавати або приєднувати протони. Протолітичні розчинники беруть безпосередню участь у протолітичній взаємодії з розчиненою речовиною. До них належать усі розчинники, що не є апротонними.

Протолітичні розчинники за здатністю віддавати чи приєднувати протони поділяють на три групи:

- 1) протогенні, або кислотні;
- 2) прототільні, або основні;
- 3) амфіпротні, або амфотерні.

**Протогенні розчинники** — сполуки, молекули яких мають яскраво виражену схильність віддавати свої протони. За теорією Арреніуса, це типові кислоти. До протогенних розчинників належать безводні кислоти: метанова (мурашина), етанова (ацетатна), пропіонова, сульфатна, а також зріджені за низьких температур галогеноводні (HF, HCl, HBr). Здатність протогенних розчинників віддавати протони є відносною, і

під дією більш активного протогенного компонента молекули протогенних розчинників можуть приєднувати «чужі» протони.

*Протофільні розчинники* — сполуки, що мають яскраво виражену спорідненість до протона. За протолітичною теорією, це типові основи: рідкий амоніак, піридин, гідразин, органічні аміни тощо. Здатність протофільних розчинників приєднувати протони є відносною, під дією компонентів, що мають більшу спорідненість до протона, протофільні розчинники можуть віддавати протони. Найбільшу спорідненість до протона мають йони  $\text{NH}_2^-$  (419 ккал/моль, або  $\sim 1751,4$  кДж/моль), що перевершує навіть йони  $\text{OH}^-$  (383 ккал/моль, або  $\sim 1601$  кДж/моль).

*Амфіпротні розчинники* здатні як віддавати, так і приєднувати протони. За протолітичною теорією, амфіпротні розчинники є основами стосовно речовин, що виявляють властивості кислот, і одночасно є кислотами стосовно речовин, що виявляють властивості основ. До амфіпротних розчинників належать спирти, кетони, нітрили та деякі інші органічні розчинники.

### Константа автопротолізу

*Константа автопротолізу* — добуток концентрацій йонів ліонію і йонів ліату. Це фізична величина, що характеризує здатність протонного розчинника до дисоціації. Позначається —  $K_s$ . Так, для розчинника, який дисоціює за рівнянням



константу автопротолізу  $K_s$  розраховують за формулою

$$K_s = [\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-].$$

Нагадаємо, що катіон має узагальнену назву «ліоній», аніон — узагальнену назву «ліат»

Константа автопротолізу є сталою величиною для певної температури і певного розчинника. Для води ця величина називається йонним добутком води, позначається, як правило, —  $K_w$  і за стандартних умов становить  $10^{-14}$ .

На практиці для зручності замість константи автопротолізу користуються величиною, яка називається показником константи автопротолізу. Її можна обчислити за формулою

$$\text{p}K_s = -\lg K_s.$$

У табл. 3 наведено показники констант автопротолізу деяких розчинників.

Таблиця 3

Показники констант автопротолізу розчинників

Розчинник	$pK_s$
Диметилсульфоксид	33,3
Амоніак (рідкий)	32,5
Ацетонітрил	32,2
Метилетилкетон	25,7
Гідразин	24,7
<i>трет</i> -Бутиловий спирт	22,8
Ізоаміловий спирт	21,4
Ацетон (фенольна форма)	21,1
Вода	14,0

### Диференціувальна і нівелювальна дія розчинників

За впливом розчинників на відносну силу кислот і основ та їхньою здатністю змінювати співвідношення сили електролітів неводні розчинники поділяють на дві групи:

- 1) диференціувальні;
- 2) нівелювальні.

До *диференціувальних розчинників* належать такі розчинники, у середовищі яких виникає значна відмінність у силі електролітів (кислот, основ). У цих розчинниках співвідношення сили електролітів інші, ніж у воді.

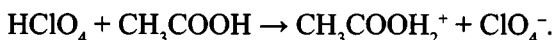
До *нівелювальних розчинників* належать такі розчинники, у середовищі яких сили різних кислот (основ) вирівнюються (нівелюються).

Не слід змішувати класифікацію розчинників на амфіпротні, протогенні та протофільні з класифікацією розчинників на нівелювальні і диференціувальні, оскільки класифікації засновані на принципово різних ознаках.

Диференціувальна дія неводних розчинників. Розчинники, в середовищі яких виявляються значні відмінності в силі кислот чи основ, називають розчинниками диференціувальної дії.

Диференціювальна дія того чи іншого розчинника виражається у різкому збільшенні різниці показників констант дисоціації розчинених речовин ( $\Delta pK = pK_1 - pK_2$ ) у певному розчиннику, порівняно з іншим розчинником (найчастіше водою). Наприклад, для саліцилової кислоти у воді  $pK = 2,97$ , а для пікринової кислоти  $pK = 0,8$ . Різниця  $\Delta pK = 2,97 - 0,8 = 2,17$ . В ацетоні  $\Delta pK = 9,53 - 3,17 = 6,36$ . Отже, ацетон є диференціювальним розчинником відносно саліцилової і пікринової кислот, оскільки  $\Delta pK$  цих кислот зростає в ацетоні більш ніж утричі, а за константами дисоціації в ацетоні відрізняються більш ніж у мільйон ( $10^6$ ) разів.

Безводна  $\text{CH}_3\text{COOH}$  є розчинником диференціювальної дії стосовно кислот, які у водному розчині однаково сильні кислоти:  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Хлоратна(VII) кислота  $\text{HClO}_4$ , розчинена у неводному розчиннику — безводній  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , виявляє властивості сильної кислоти, повністю дисоціює за таким рівнянням:



Хлоридна кислота та інші кислоти у середовищі безводної  $\text{CH}_3\text{COOH}$  виявляють слабші кислотні властивості, порівняно з хлоратною(VII) кислотою.

У дуже сильнопротогенних розчинниках кислоти з малими значеннями  $K_a$ , наприклад карбонові кислоти, взагалі не виявляють кислотних властивостей. У таких протогенних розчинниках диференціювальна дія пов'язана з пригніченням сильними кислотами дисоціації слабких кислот і асоціацією йонів у їх середовищі.

Рідкий амоніак, який є сильнішою основою, ніж вода, проявляє себе диференціювальним розчинником щодо сильних основ.

Диференціювальна дія розчинників є результатом складної взаємодії кислот і основ з розчинниками різних типів. Диференціювальну дію мають усі неводні розчинники.

Нівелювальна дія неводних розчинників. Для неводних розчинників нівелювальна дія виявляється у тому, що кислоти (основи), які у водному розчині істотно різняться за величиною константи дисоціації, урівнюються за кислотними (основними) властивостями. Чим більше неводний розчинник виявляє протонно-акцепторні властивості, тим чіткіше проявляється його нівелювальний ефект щодо все більшої кількості кислот. Наприклад, рідкий амоніак є нівелювальним розчинником не лише стосовно сильних, а й щодо слабких кислот. У рідкому

амоніаку нівелювальна дія проявляється настільки сильно, що властивості кислот мають не лише загальновідомі сильні, слабкі і дуже слабкі у воді кислоти, а й ароматичні аміни, аліфатичні нітросполуки, гетероциклічні сполуки (пірол, індол та ін.), вуглеводи і навіть вуглеводні (ацетилен, трифенілметан та ін.). Протогенний розчинник, наприклад  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , є нівелювальним розчинником стосовно основ, вирівнюючи їх силу. А в рідкому HF навіть вуглеводні виявляють основні властивості.

### **Застосування неводних розчинників в аналізі**

Зміну властивостей речовин у неводних розчинниках широко використовують у хіміко-аналітичній практиці. Неводні розчинники застосовують, зокрема, у таких випадках:

— якщо потрібно підвищити розчинність аналізованої речовини, не розчинної у воді та водних розчинах кислот чи лугів;

— коли необхідно знизити розчинність речовини, добре розчинної у воді;

— якщо є потреба підсилити або послабити силу електролітів;

— коли потрібно перевести речовину з нейонізованого стану в йонізований чи навпаки або змінити співвідношення сили кислот (основ);

— якщо треба забезпечити диференціювальну дію середовища з метою можливості роздільного визначення окремих складових аналізованих багатокомпонентних сумішей.

# РІВНОВАГИ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ

Загальна характеристика комплексних сполук. Рівновага в розчинах комплексних сполук. Константи стійкості та константи нестійкості комплексних сполук, зв'язок між ними. Розрахунки рівноважних концентрацій у розчинах комплексних сполук. Вплив різних факторів на процеси комплексоутворення в розчинах. Застосування реакцій комплексоутворення з неорганічними лігандами в якісному аналізі для розділення, визначення та маскування йонів. Внутрішньоконкомплексні сполуки (ВКС) катіонів з органічними реагентами. Функціонально-аналітичні та аналітико-активні групи в органічних реагентах. Стійкість внутрішньоконкомплексних сполук (вплив природи катіона і ліганду, дентатності, хелатного ефекту). Найважливіші органічні реагенти, які застосовують у якісному хімічному аналізі. Застосування ВКС з органічними лігандами в аналізі.

*Хімія комплексних сполук (координаційна хімія)* є однією з галузей сучасної хімії, що інтенсивно розвивається. Комплексні (координаційні) сполуки досить поширені в живій і неживій природі, застосовуються у науці, фармації, промисловості, сільському господарстві тощо.

**Комплексні сполуки** — складні сполуки, в яких можна виділити центральний атом (комплексоутворювач) і безпосередньо зв'язані з ним донорно-акцепторним зв'язком молекули або йони, які мають назву «ліганди».

Центральний атом разом з лігандами утворює внутрішню координаційну сферу. Молекули або йони, які оточують внутрішню координаційну сферу, є зовнішньою координаційною сферою. Зв'язок між внутрішньою та зовнішньою сферами — йонний.

Центральним атомом можуть бути йони як металів, так і деяких неметалів.

Лігандами можуть бути:

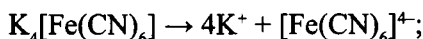
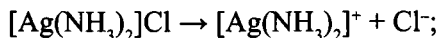
- 1) деякі аніони —  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  та ін.;
- 2) деякі полярні молекули, наприклад  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , органічні аміни тощо.

Слід пам'ятати, що заряд внутрішньої координаційної сфери (комплексу) дорівнює алгебраїчній сумі зарядів центрального атома і всіх лігандів.

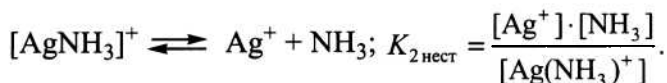
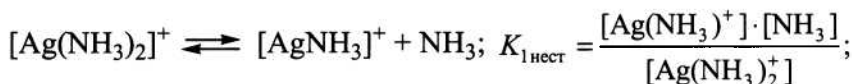
## Рівновага у розчинах комплексних сполук

Під час розчинення у воді відбувається дисоціація комплексних сполук у такий спосіб:

1) йони зовнішньої сфери сполучені з внутрішньою координаційною сферою йонним зв'язком, який легко розривається у воді. Тому у водних розчинах комплексні сполуки, як сильні електроліти, практично повністю розпадаються на йони комплексу і йони зовнішньої координаційної сфери, наприклад:



2) ліганди, що знаходяться у внутрішній координаційній сфері, зв'язані з комплексоутворювачем спільними електронними парами. Тому внутрішня сфера дисоціює слабо, подібно до слабких електролітів. Дисоціація відбувається ступінчасто. Кожна стадія ступінчастого процесу дисоціації характеризується константою рівноваги, яка називається константою нестійкості, наприклад:



Повна константа нестійкості для цього процесу дорівнює добутку ступінчастих констант нестійкості:

$$\begin{aligned} K_{\text{нест}} &= K_{1\text{нест}} \cdot K_{2\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} \cdot \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]} = \\ &= \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}. \end{aligned}$$

Чим менша величина константи нестійкості, тим стійкіша комплексна сполука.

Величина, обернена до константи нестійкості, називається константою стійкості:

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

Вона є мірою комплексоутворення.

Більшій величині  $K_{\text{ст}}$  відповідає вища концентрація комплексу в стані рівноваги.

**Розрахунки рівноважних концентрацій у розчинах комплексних сполук.** Розглянемо в загальному вигляді можливість розрахунку концентрацій відповідних йонів у розчині комплексної сполуки. Рівняння дисоціації комплексного йона в загальному вигляді (без урахування зарядів) можна записати таким рівнянням:



Позначимо початкову молярну концентрацію комплексного йона через  $c$  моль/л, а концентрацію комплексних йонів, що розпалися, — через  $x$  моль/л. Тоді, відповідно до рівняння дисоціації, рівноважну концентрацію комплексних йонів, що не продисоціювали  $[ML_n]$ , можна визначити як  $(c - x)$  моль/л. Відповідно, рівноважна концентрація йона-комплексоутворювача  $[M]$  дорівнює  $x$  моль/л, а концентрація лігандів  $[L]$  становить  $n \cdot x$  моль/л. Вираз для концентраційної константи нестійкості матиме такий вигляд:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[M] \cdot [L]^n}{[ML_n]} = \frac{x \cdot (n \cdot x)^n}{c - x} = \frac{1}{\beta}.$$

Для досить стійких комплексних йонів величина  $x$  набагато менша, ніж  $c$  ( $x \ll c$ ), при проведенні розрахунків нею можна знехтувати у знаменнику формули

$$c - x \approx c.$$

Тоді формула для  $K_{\text{нест}}$  спрощується:

$$K_{\text{нест}} = \frac{x^{n+1} \cdot n^n}{c} = \frac{1}{\beta}.$$

За цим рівнянням можна обчислити  $x$  (рівноважну концентрацію йона-комплексоутворювача  $[M]$ ) за формулою

$$x = \sqrt[n+1]{\frac{c}{\beta \cdot n^n}}.$$

Рівноважна концентрація лігандів у розчині з урахуванням стехіометрії реакції дисоціації комплексного йона буде в  $n$  раз більшою:

$$[L] = n \cdot x.$$

## Вплив різних факторів на процеси комплексоутворення у розчинах

*Вплив рН середовища.* Зміна рН розчину впливає на процеси комплексоутворення, особливо в тому разі, якщо в реакціях утворення комплексів беруть участь йони  $\text{H}^+$  або  $\text{OH}^-$ .

Так, амоніачний комплекс  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  може існувати в нейтральних або слабколужних розчинах. У кислому середовищі цей комплекс руйнується з виділенням осаду  $\text{AgCl}$ :



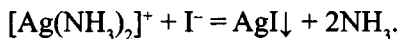
Утворення гідроксокомплексних сполук відбувається в лужному середовищі:



Досить часто для повноти зв'язування йонів металу в комплекс реакції комплексоутворення проводять у слабколужному середовищі. При цьому пригнічується взаємодія лігандів з йонами Гідрогену, зростає рівноважна концентрація лігандів, збільшується ступінь зв'язування йонів металу. Проте у сильнолужному середовищі процес комплексоутворення зазвичай не проводять, щоб уникнути реакцій гідролізу йонів металів та утворення нерозчинних гідроксидів металів.

*Вплив концентрації ліганду.* Чим більша концентрація ліганду, тим повніше метал зв'язується в комплекс. Зі збільшенням концентрації ліганду  $L$  зменшується концентрація «вільних» йонів металу.

*Вплив сторонніх йонів, що утворюють малорозчинні сполуки з металом-комплексоутворювачем.* Добавляння до розчинів комплексних сполук сторонніх електролітів, які утворюють з компонентами комплексу практично нерозчинні сполуки, руйнує відповідні комплексні йони. Типовим прикладом є руйнування амоніачного комплексу  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  при добавлянні солей, що містять йони  $\text{I}^-$ , які з йонами  $\text{Ag}^+$  утворюють практично нерозчинну сіль  $\text{AgI}$ :



*Вплив йонної сили розчину.* Йонна сила розчину також впливає на рівноваги комплексоутворення, оскільки зі зміною йонної сили розчину змінюються рівноважні активності йонів — учасників реакцій, а отже, співвідношення між рівноважними концентраціями реагентів.

*Вплив температури.* Константи стійкості та константи нестійкості комплексів, як і будь-які інші константи хімічної рівноваги, залежать від температури. Тому зі зміною температури рівновага комплексоутворення зміщується у той чи інший бік залежно від екзотермічності чи ендотермічності процесу комплексоутворення.

### **Застосування реакцій комплексоутворення з неорганічними лігандами в якісному аналізі для розділення, визначення та маскуванія йонів**

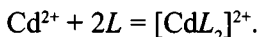
Комплексні сполуки з неорганічними лігандами широко використовують в аналізі, наприклад:

- 1) для визначення (ідентифікації) йонів  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  тощо;
- 2) розчинення осадів  $AgCl$ ,  $AgBr$ ,  $AgI$ ,  $PbSO_4$ ,  $BiI_3$ ,  $HgI_2$ , гідроксидів катіонів VI аналітичної групи (кислотно-основна класифікація),  $Al(OH)_3$ ,  $Zn(OH)_2$  та інших амфотерних гідроксидів;
- 3) відділення йонів дробним осадженням або дробним розчиненням;
- 4) маскуванія йонів у розчині (усунення їх дії, що заважає визначенню інших йонів).

Конкретні приклади використання комплексних сполук з неорганічними лігандами для розділення, визначення йонів та розчинення осадів наведено в окремих розділах, де розглядаються якісні реакції йонів.

Розділення йонів дробним осадженням або дробним розчиненням розглянемо на таких прикладах.

Йони  $Cd^{2+}$  і  $Zn^{2+}$  мають подібні властивості, їх можна розділити дробним осадженням з наступним подальшим визначенням. Для цього у розчин, що містить суміш катіонів  $Cd^{2+}$  і  $Zn^{2+}$ , додають тіокарбамід. Позначимо тіокарбамід літерою  $L$ , тоді рівняння утворення розчинного тіокарбамідного комплексу  $Cd^{2+}$  матиме такий вигляд:

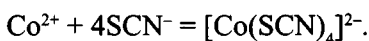


До розчину, що містить комплекс  $[CdL_2]^{2+}$ , додають комплекс  $[Cr(NCS)_4]^-$ . В результаті утворюється червоний осад комплексної сполуки складу  $[CdL_2][Cr(NCS)_4]_2$ .

Осад кадмієвого комплексу відокремлюють від розчину, в якому залишаються йони  $Zn^{2+}$ . Відповідними характерними реакціями визначають у розчині йони  $Zn^{2+}$ .

Використовуючи реакції комплексоутворення з неорганічними лігандами, можна також перевести у розчин з осадів гідроксидів лише катіони  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  у формі розчинних амоніачних комплексів. Магнію, Мангану, Феруму, Стибію та Бісмуту гідроксиди залишаються в осаді, оскільки не утворюють розчинних амоніачних комплексів.

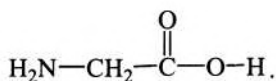
Для маскуванія йонів металів, що заважають, використовують зв'язування їх у флуоридні, хлоридні, тіосульфатні, аміачні та інші комплекси. Типовим прикладом маскуванія йонів у розчині є відкриття йонів  $\text{Co}^{2+}$  за наявності йонів  $\text{Fe}^{3+}$  реакцією з тіоціанат-йонами. Йони  $\text{Co}^{2+}$  утворюють із йонами  $\text{SCN}^-$  комплекси складу  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ , що мають характерний синій колір:



Йони  $\text{Fe}^{3+}$  також утворюють із тіоціанат-йонами комплекси, що мають інтенсивне червоне забарвлення. На тлі червоного кольору тіоціанатних комплексів Феруму(III) практично неможливо помітити забарвлення тіоціанатної сполуки Кобальту(II). Отже, йони  $\text{Fe}^{3+}$  заважають відкриттю йонів  $\text{Co}^{2+}$ . Вплив катіонів Феруму(III) можна замаскувати введенням у розчин флуорид-йонів  $\text{F}^-$ , які з йонами Феруму(III) утворюють дуже міцний безбарвний комплекс  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ , що не реагує з тіоціанат-йонами. Йони  $\text{Co}^{2+}$  у цих умовах не утворюють міцних флуоридних комплексів і з йонами  $\text{SCN}^-$  дають характерне сине забарвлення.

### Внутрішньокмлексні сполуки йонів з органічними реагентами

У процесі взаємодії деяких органічних сполук з йонами комплексоутворювачів утворюються своєрідні комплексні сполуки, які називають *внутрішньокмлексними*. Характерною ознакою внутрішньокмлексної сполуки є те, що комплексоутворювач зв'язаний з органічною молекулою як донорно-акцепторними зв'язками, так і йонними. Прикладом внутрішньокмлексної сполуки є купрум гліколят — сіль аміноетанової кислоти, що має таку формулу:



Молекула аміноетанової кислоти має карбоксильну групу, в якій атом Гідрогену може заміщуватись катіоном металу. Двозарядний йон



Внутрішньокмлексні сполуки характеризуються наявністю циклічних угруповань з п'яти або шести атомів. Центральні атоми металу комплексоутворювача у внутрішньокмлексних сполуках затиснуті лігандами ніби «у клешні». Тому внутрішньокмлексні сполуки становлять окремий випадок так званих «клешнеподібних» (хелатних) сполук, що охоплюють різноманітні циклічні сполуки подібного типу.

Внутрішньокмлексні сполуки мають низку характерних властивостей, з яких найважливішими є: висока стійкість, характерне забарвлення, вибіркова розчинність у воді, слабка електролітична дисоціація, добра розчинність у деяких органічних розчинниках.

Завдяки цим властивостям внутрішньокмлексні сполуки становлять особливий інтерес для аналітичної хімії.

## Функціонально-аналітичні та аналітико-активні групи в органічних реагентах.

### Стійкість внутрішньокмлексних сполук

Органічна сполука, у молекулі якої міститься певне угруповання атомів, що зумовлює здатність цієї сполуки реагувати з певним йоном, називається *специфічною сполукою*. Такі угруповання атомів, здатні утворювати з атомами металів-комплексоутворювачів відносно міцні координаційні зв'язки, називають *функціонально-аналітичними групами* (ФАГ). Ці групи поділяють на солетворні і комплексоутворювальні.

Солетворні групи містять йони Гідрогену, які заміщуються йонами металів.

Приклади солетворних груп:

-COOH	Карбоксильна
-OH	Гідроксильна
-SO <sub>3</sub> H	Сульфогрупа (або сульфонова)
-SH	Гідросульфідна
-AsO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	Арсенова
=NOH	Оксимна
-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	Фосфонова

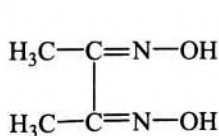
Комплексоутворювальні групи містять атоми, що мають неподілені пари електронів. Саме тому комплексоутворювальні групи утворюють з йонами металів донорно-акцепторні зв'язки.

Приклади комплексоутворювальних груп:

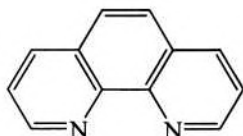
=CO	Карбонільна
-OH	Гідроксильна спиртова
=S	Тіоетерна
-NH <sub>2</sub>	Первинна аміногрупа
=NH	Вторинна аміногрупа
≡N	Третинна аміногрупа
-CN	Ціанідна
=NOH	Оксимна
-SCN	Роданідна
-N=N-	Діазогрупа

Молекули органічних реагентів зазвичай містять і солетворні, і комплексоутворювальні групи. Завдяки цьому органічні реагенти є полідентатними лігандами, які зв'язуються з центральними атомами двома чи кількома зв'язками.

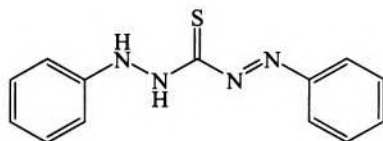
Наявність ФАГ в органічній молекулі є необхідною, але не завжди достатньою умовою для використання певної органічної сполуки як аналітичного реагенту. У багатьох випадках необхідна також наявність *аналітико-активних груп* (ААГ), які зазвичай не утворюють координаційні зв'язки з центральним атомом, але підсилюють аналітичний ефект органічного реагенту. ААГ можуть збільшувати інтенсивність забарвлення комплексної сполуки, зменшувати її розчинність у воді, підвищувати стійкість сполуки тощо. Зазвичай ААГ — вуглеводневі радикали та донорні групи у складі органічних реагентів, які збільшують електронну щільність на функціональних групах ліганду, що підсилює аналітичний ефект. Наприклад, аналітико-активні групи містять молекули таких органічних реагентів:



Диметилглюксим



Фенантролін



Дитизон

У молекулі диметилгліоксиму аналітико-активними групами є метильні радикали, у фенантроліні й дитизоні ААГ — ароматичні кільця.

Крім вуглеводневих радикалів функції ААГ можуть виконувати групи атомів:  $-\text{OCH}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$  та інші електронодонорні групи, а також окремі атоми:  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{I}$ .

Слід зазначити, що введення зазначених замісників у молекули органічних реагентів, як правило, підвищує аналітичний ефект.

Комбінація ФАГ і ААГ разом із центральним атомом визначуваного металу дають сполуку, що відіграє вирішальну роль у відповідній аналітичній реакції.

Однак введення замісників не є запорукою збільшення аналітичного ефекту. Часто введення замісників чинить зворотний ефект, що полягає в зменшенні міцності комплексу через просторові перешкоди у координаційній сфері металу, створювані об'ємними замісниками, незважаючи на їх виражену донорну здатність. Надто великі вуглеводневі радикали в молекулах органічних речовин, у деяких випадках, значно зменшують розчинність самих реагентів у воді, що призводить до значних незручностей у роботі з ними.

Отже, на стійкість комплексів впливають природа ліганду та геометрія внутрішньої координаційної сфери. Іноді на міцність також впливає можливість утворення внутрішньомолекулярного водневого зв'язку.

Стабільність внутрішньоконкомплексних хелатокомплексних сполук зростає зі збільшенням кількості металоциклів у комплексі. Підвищення стійкості хелатних циклічних структур («хелатний ефект») особливо для п'ятичленних хелатних циклів, зумовлюється сприятливими просторовими розміщеннями атомів, електронними ефектами, а також ентропійним ефектом — зростанням ентропії при переході від нециклічних структур до циклічних.

Таким чином, утворення і стійкість хелатних сполук залежать від багатьох факторів, найважливішими з яких є природа йона металу, наявність ФАГ та ААГ, розмір циклу і геометрія внутрішньої координаційної сфери.

# МЕТОДИ РОЗДІЛЕННЯ І КОНЦЕНТРУВАННЯ

При проведенні хімічного аналізу часто доводиться вирішувати завдання з відкриття або визначення певної речовини за наявності інших речовин тоді, коли концентрація аналізованої речовини дуже мала (іноді нижче визначуваного мінімуму). У подібних ситуаціях необхідно здійснювати *розділення* або *концентрування речовин*.

**Розділення** — процес, у результаті якого компоненти, що становлять вихідну суміш, відокремлюються один від одного. При цьому концентрації компонентів, які розділяють, можуть бути однаковими або різними.

**Концентрування** — процес, у результаті якого підвищується відношення концентрації (кількості) мікрокомпонента до концентрації (кількості) макрокомпонента (або основи).

Під мікрокомпонентом і макрокомпонентом мають на увазі складові компоненти суміші, що перебувають, відповідно, у мікро- та макрокількості.

Розрізняють абсолютне і відносне концентрування.

**Абсолютне концентрування** — переведення мікрокомпонента з великої маси (або великого об'єму) зразка в малу масу (або в малий об'єм). При цьому підвищується концентрація мікрокомпонента.

**Відносне концентрування** (збагачення) — збільшення відношення між кількостями мікро- та макрокомпонента. До макрокомпонентів у цьому випадку належить і розчинник. Відносне концентрування можна розглядати як окремий випадок розділення, у результаті якого концентрації компонентів суміші виявляються різко різними.

Результати концентрування кількісно характеризують *коефіцієнтом* (*фактором*) *концентрування*  $F$  (трапляються й інші позначення):

$$F = \frac{Q_1}{Q_2} \cdot \frac{Q_1^0}{Q_2^0} = \frac{Q_1 \cdot Q_2^0}{Q_1^0 \cdot Q_2},$$

де  $Q_1^0$  і  $Q_2^0$  — відповідно кількість (або концентрація) мікрокомпонента і макрокомпонента до концентрування;  $Q_1$  і  $Q_2$  — відповідно кількість (або концентрація) мікрокомпонента і макрокомпонента після

концентрування. У випадку абсолютного концентрування  $Q_1^0$  і  $Q_2^0$  — кількість (об'єм) розчину відповідно до і після концентрування.

Нехай, наприклад, в 1 л розчину до концентрування містилося  $10^{-5}$  г розчиненої речовини. Розчин упарили до об'єму, що дорівнює 1 мл. Оскільки в цьому прикладі

$$Q_1^0 = 10^{-5} \text{ г}; \quad Q_2^0 = 10^3 \text{ мл};$$

$$Q_1 = 10^{-5} \text{ г}; \quad Q_2 = 1 \text{ мл},$$

то фактор концентрування дорівнює:

$$F = \frac{10^{-5} \cdot 10^3}{10^{-5} \cdot 1} = 10^3.$$

При упарюванні розчину відбулося концентрування у  $10^3$  разів.

### Класифікація методів розділення й концентрування

Методи розділення і концентрування засновані на використанні відмінностей у властивостях компонентів аналізованої системи, таких як розчинність, температура кипіння, швидкість руху частинок у зовнішньому електричному полі, сорбція тощо. Розглянемо найпоширеніші методи розділення й концентрування.

**Методи випаровування** (упарювання, перегонка, сублимація) основи, в яких утримується компонент, який концентрують. Зазвичай розрізняють *упарювання* й *випарювання*. *Упарювання* — випаровування основи, за якого частина основи залишається в системі після закінчення процесу випаровування. *Випарювання* (досушка) — випаровування основи, за якого вона видаляється повністю.

**Озолення** — метод, за допомогою якого вихідний аналізований матеріал шляхом термічної обробки на повітрі перетворюють на мінеральний залишок — золу. Застосовують у разі, якщо визначуваний компонент (наприклад, метали-мікроелементи) розподілений у великій масі органічної основи. Метод часто використовують при аналізі рослинної лікарської сировини — обережно спалюють на повітрі суху масу сировини.

При *сухому озоленні* аналізований зразок (1—5 г) вміщують у порцеляновий або кварцовий тигель, повільно нагрівають, не допускаючи бурхливого виділення продуктів горіння, після їх вигорання обережно

прожарюють залишок при червоному розжарюванні (~500 °С) до сталої маси тигля із зольним залишком, охолоджують тигель в ексикаторі до кімнатної температури і зважують. У разі неповного згоряння вуглецевмісних часточок залишок охолоджують, додають до нього невеликий об'єм води або насиченого розчину амоній нітрату  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , випарюють воду (на водяній бані) і сухий залишок прожарюють. Цю операцію за потреби повторюють.

При вологому (мокрому) озоленні (наприклад, для визначення сульфатної золи — типової операції у фармакопейному аналізі) вихідну наважку аналізованої речовини вміщують у порцеляновий або кварцовий тигель, обробляють розчином відповідного реактиву (наприклад, змочують невеликим об'ємом концентрованої сульфатної кислоти), повільно нагрівають для видалення летких продуктів і розчинника, після чого обережно прожарюють залишок (при ~500 °С) до сталої маси. Операцію за потреби повторюють.

В отриманому зольному залишку відкривають і визначають відповідними методами ті чи інші компоненти.

**Осадження і співосадження** — методи, досить поширені в хімічному аналізі (докладніше вони розглянуті далі).

**Екстракція** — сукупність методів, заснованих на використанні відмінності у розчинності компонента, що вилучається, у двох контактуючих фазах, що не змішуються між собою.

**Сорбційні методи** — методи, засновані на використанні відмінностей у здатності розділених або концентрованих компонентів поглинатися речовинами-носіями. Використовують *адсорбцію* (поглинання поверхнею), *абсорбцію* (поглинання в об'ємі), *хемосорбцію* (поглинання, супроводжуване перебігом хімічних реакцій). Нерідко всі ці види спостерігаються одночасно. Усі названі методи мають узагальнену назву — *сорбція*.

При концентруванні мікрокількостей речовин часто застосовують *вибіркову адсорбцію*. Як сорбент використовують тверді фази з високорозвиненою поверхнею — активоване вугілля, кремнезем (силікагель), оксиди й гідроксиди металів, їх солі, синтетичні полімерні речовини тощо. Прикладом використання вибіркової адсорбції може слугувати концентрування мікрокількостей катіонів металів, що містяться у воді (водопровідна вода, вода природних водойм тощо), на активованому вугіллі з наступним визначенням їх вмісту. Для цього до великого об'єму аналізованої води (~1 л) додають амонійний буфер до

$\text{pH} \approx 8-9$  і розчин 8-оксихіноліну, який утворює відносно міцні оксихінолінатні комплекси з катіонами металів, що містяться у мікрокількостях в аналізованій воді (йони Купруму, Цинку, Кадмію, Меркурію, Алюмінію, Плюмбуму, Хрому, Мангану, Феруму, Кобальту, Ніколу та ін.). Потім воду пропускають через активоване вугілля, розміщене на фільтрі. У процесі фільтрування оксихінолінатні комплекси металів практично кількісно адсорбуються на активованому вугіллі (коефіцієнт концентрування становить  $\sim 10^4$ ), з якого їх можна десорбувати обробкою невеликим об'ємом розчину нітратної кислоти  $\text{HNO}_3$ . В отриманому нітратному концентраті можна визначити вміст зазначених металів відповідними методами.

**Електрохімічні методи.** Для розділення та ідентифікації компонентів сумішей застосовують методи *електрофорезу (електрофоретичні методи)*, засновані на використанні відмінностей у швидкостях руху заряджених частинок розчинених речовин у зовнішньому електричному полі. Переміщуючись з різними швидкостями під дією зовнішнього електричного поля, заряджені частинки (йони) розділяються на зони, кожна з яких містить йони однакової природи. Ці зони можна потім ідентифікувати різними способами. Електрофорез проводять або у вільному незакріпленому середовищі (у вільній рідині) — *фронтальний електрофорез*, або в закріпленому середовищі — *зональний електрофорез* на крупнопористих носіях (фільтрувальний папір, целюлоза, порошкоподібна пластмаса, агар-агар, ацетилцелюлоза, скляний порошок) або на дрібнопористих носіях (силікагель, поліакриламідний гель, алюміній оксид, крохмаль та ін.).

Апаратура для проведення електрофорезу складається з джерела струму, камери для електрофорезу, двох електродів, що з'єднують камеру з джерелом струму, пристроїв для збирання та ідентифікації розділюваних компонентів суміші. Розроблено багато варіантів електрофоретичних методик і пристроїв.

Електрофорез ефективний при розділенні як низькомолекулярних, так і високомолекулярних речовин, наприклад суміші білків, амінокислот, колоїдних частинок тощо.

**Хроматографічні методи** — сукупність різних методів, заснованих на відмінності в спорідненості розділюваних компонентів, що переміщуються разом з рухомою фазою (рідина, газ) по нерухомій (стаціонарній) фазі (тверда речовина, в'язка рідина). Ці методи розглянуто далі.

## Осадження і співосадження

**Співосадження** — одночасне осадження розчинного мікрокомпонента з макрокомпонентом, що випадає в осад, з того самого розчину внаслідок утворення змішаних кристалів, адсорбції, оклюзії тощо. Осад макрокомпонента часто називають *колектором*, або *носієм мікрокомпонента*.

Так, йони  $\text{Ra}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  вилучаються з розчину осадом барій сульфату  $\text{BaSO}_4$ .

Катіони  $\text{Zn}^{2+}$  співосаджуються з осадом манган(IV) оксигідроксиду  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  (за іншими даними, формулу цієї сполуки можна подати у вигляді  $\text{H}_2\text{MnO}_3$ ) внаслідок утворення сполуки  $\text{ZnMnO}_3$ .

Йони  $\text{Cu}^{2+}$  співосаджуються з розчину разом із меркурій(II) сульфідом  $\text{HgS}$ . Із купрум сульфідом  $\text{CuS}$  і станум(IV) сульфідом  $\text{SnS}_2$  з розчинів співосаджуються йони Цинку, Феруму, Кобальту.

При утворенні аморфного осаду  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  з водного розчину, що містить катіони  $\text{Cr}^{3+}$  і  $\text{Al}^{3+}$ , разом з осадом співосаджуються й ці катіони.

Осад  $\text{AgCl}$  при осадженні з водного розчину здатний захоплювати калій хлорид  $\text{KCl}$ .

У разі відсутності колектора мікрокомпонент не утворює осад, оскільки зазвичай концентрація мікрокомпонента набагато менша від концентрації його насиченого розчину.

Як колектори застосовують гідроксиди, сульфіді, фосфати, сульфати, галогеніди металів тощо.

Розрізняють *зовнішнє* і *внутрішнє співосадження*. При зовнішньому співосадженні речовина адсорбується на поверхні колектора і видаляється разом з ним з розчину. При внутрішньому співосадженні співосаджуваний компонент захоплюється з розчину разом з колектором унаслідок механічного захоплення частини розчину, ізоморфного заміщення частинок колектора частинками співосаджуваної речовини, хімічної взаємодії співосаджуваної речовини з колектором.

Для *ізоморфного співосадження* справедливий *закон Хлопіна*: ізоморфний компонент за умови рівноваги в системі розподіляється між твердою і рідкою фазами за сталої температури так, що виконується умова

$$K = \frac{c(\text{ТВ})}{c(\text{рідк})} = \text{const},$$

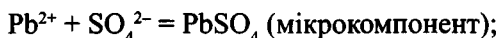
де  $K$  — константа розподілу при ізоморфному співосадженні;  $c(\text{тв})$  і  $c(\text{рідк})$  — рівноважні концентрації співосаджуваного ізоморфного компонента відповідно у твердій і рідкій фазах.

Співосадження використовують для концентрування речовин, що містяться в розчині у мікрокількостях, з наступним їх визначенням у концентраті різними методами.

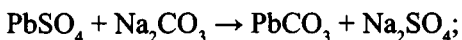
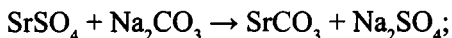
Наприклад, можна здійснити концентрування мікродомішок йонів Плюмбуму(II) у стронцій сульфат (колектор) унаслідок ізоморфного заміщення йонів Стронцію йонами Плюмбуму в осаді стронцій сульфату.

Аналіз проводять у такий спосіб: до водного розчину, що містить мікрокількості йонів Плюмбуму, додають розчин  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  і розчин  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Осад  $\text{SrSO}_4$ , що утворюється, захоплює разом із собою з розчину йони Плюмбуму у вигляді  $\text{PbSO}_4$ , який у розглянутих умовах формує ізоморфні кристали зі стронцій сульфатом: йони  $\text{Pb}^{2+}$  займають у кристалічній ґратці місця йонів  $\text{Sr}^{2+}$  (розміри цих катіонів близькі між собою), тому осад містить змішані кристали стронцій сульфату і плюмбум сульфату. Осад відокремлюють від рідкої фази і промивають розчином сульфатної кислоти. Потім осад кип'ятять у розчині соди для переведення сульфатів стронцію та плюмбуму в осаді карбонатів стронцію і плюмбуму. Осаді карбонатів відокремлюють від рідкої фази на фільтрі або центрифугуванням, промивають водою до негативної реакції на сульфат-йони і розчиняють у невеликому об'ємі хлоридної кислоти. В отриманому розчині визначають вміст плюмбуму. Ці хімічні перетворення можна описати такими рівняннями реакцій:

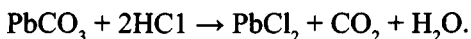
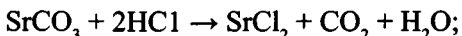
1) співосадження:



2) переведення сульфатів у карбонати:



3) розчинення осадів карбонатів:



## Екстракція

*Екстракцією* називають переведення речовини з однієї фази в іншу, що не змішується з нею. Коли говорять про екстракцію, то найчастіше мають на увазі дві рідкі фази — водну й органічну. При екстракції одночасно відбуваються такі процеси: утворення сполук, що екстрагуються, розподіл сполук, що екстрагуються, реакції між водною та органічною фазами, реакції в органічній фазі (дисоціація, асоціація, полімеризація).

**Деякі основні визначення рідинної екстракції.** *Екстрагент* — органічний розчинник, що екстрагує (вилучає) речовину з водної фази. Так, молекулярний йод можна екстрагувати з водної фази хлороформом, у якому йод більш розчинний, ніж у воді.

Екстрагувати йони Алюмінію з водної фази можна хлороформним розчином 8-оксихіноліну. Йони Алюмінію утворюють із 8-оксихіноліном комплексну сполуку — алюміній оксихінолінат, який краще розчиняється у хлороформі, ніж у воді, і тому переходить з водної фази в органічну.

*Екстракційний реагент* — розчинена в екстрагенті речовина, що реагує з потрібною речовиною з утворенням сполуки, яку екстрагують. У наведеному вище прикладі екстракції йонів Алюмінію хлороформним розчином 8-оксихіноліну роль екстракційного реагенту відіграє 8-оксихінолін.

*Екстракт* — відокремлена рідка органічна фаза, що містить екстраговану з водної фази речовину. У розглянутих вище прикладах екстракт є хлороформною витяжкою, що містить екстрагований молекулярний йод або оксихінолінат алюмінію.

Зауважимо, що визначення *екстракт* в аналітичній хімії (у рідинній екстракції) відрізняється від поняття *екстракт* у фармації. Згідно з Державною фармакопеею України, екстракти — концентровані препарати рідкої, твердої або густої консистенції, які зазвичай отримують із висушеної рослинної чи тваринної сировини.

Надалі використовуватимемо поняття *екстракт* у значенні, що використовується в методі рідинної екстракції.

*Реекстракція* — процес зворотного переведення речовини з екстракту у водну фазу.

*Реекстрагент* — розчин реагенту, що використовується для вилучення речовини з екстракту.

*Реекстракт* — відокремлена водна фаза, що містить речовину, вилучену з екстракту.

*Розріджувач* — відносно інертний органічний розчинник, який додають до екстрагенту для поліпшення його фізичних або екстракційних властивостей.

*Промивний розчин* — водний чи органічний розчин, який використовують для промивання екстракту.

*Періодична екстракція* — екстракція речовини з однієї й тієї самої фази, проведена окремими порціями екстрагенту.

*Безперервна екстракція* — екстракція, проведена при безперервному переміщенні однієї рідкої фази (інша рідка фаза залишається нерухою).

*Протитечійна екстракція* — екстракція, здійснювана в умовах зустрічного руху обох фаз.

*Екстрактор* — апарат для проведення екстракції.

Отже, інертні органічні розчинники (хлороформ, чотирихлористий карбон, бензен), які застосовують для поліпшення фізичних і екстракційних властивостей екстрагенту, називають *розріджувачами*. Відокремлену від водної фази органічну фазу, що містить екстраговані сполуки, називають *екстракт*ом. Переведення речовини після екстракції з органічної фази у водну називають *реекстракцією*, а розчин, використовуваний для реекстракції, — *реекстрагент*ом.

**Типи сполук, що екстрагуються.** Розрізняють такі типи сполук, що екстрагуються.

1. Нейонізовані:

а) координаційно-несольватовані сполуки з ковалентним зв'язком ( $I_2$ ,  $HgCl_2$ ,  $SbCl_3$ ,  $AsBr_3$ ,  $Hgl_2$ ,  $RuO_4$  і  $OsO_4$ ). Ці сполуки екстрагуються різними розчинниками, а чотирихлористим вуглецем і бенzenом — вибірково;

б) внутрішньокмплесні сполуки. Наприклад, алюміній оксихінолінат екстрагується хлороформом при  $pH = 4,5—11$ ;

в) координаційно-сольватовані нейтральні комплекси  $MCl_nL_x$ ,  $M(NO_3)_nL_y$  (де  $L$  — нейтральний екстрагент, наприклад трибутилфосфат;  $M$  — Sc(III), Zr(IV), Hf(IV), Th(IV), Au(III),  $UO_2^{2+}$ ).

2. Йонні асоціати:

а) координаційно-несольватовані асоціати  $[B^+][A^-]$ . Наприклад,  $K\Phi^+SbCl_6^-$ ,  $R_4N^+AuCl_4^-$ ,  $K\Phi^+A^-$  (де  $K\Phi^+$  — катіон барвника кристалічного фіолетового;  $A^-$  —  $ClO_4^-$ ,  $ReO_4^-$ ,  $MnO_4^-$ ,  $IO_4^-$ );

б) комплексні кислоти  $H_{p-q}MX_p$ , наприклад  $HFeCl_4$ ,  $H_2CdI_4$ ,  $HSbCl_6$ . Екстрагенти — основні і нейтральні (діетиловий етер, аміни). Наприклад, амін вилучає комплексну кислоту  $R_3NH^+FeCl_4^-$ .

Екстрагуються тільки електронейтральні частинки. Йони металу можна зв'язати в незаряджений комплекс. Комплекси, що мають заряд, можна екстрагувати у вигляді йонних асоціатів. При екстракції йонних асоціатів важливі заряд і розмір йонів: екстракція погіршується зі збільшенням заряду і зменшенням розміру йонів. Крім того, слід враховувати розчинність речовини у воді і в органічному розчиннику: чим нижча розчинність речовини у воді, тим вищий ступінь її вилучення. Розчинність речовини в полярних і неполярних розчинниках залежить від багатьох чинників, зокрема від наявності гідрофільних або гідрофобних груп у молекулі.

У суміші двох рідин, не розчинних або обмежено розчинних одна в одній, утворюються два шари. Якщо в таку систему ввести третю речовину, розчинну в обох рідинах, то після досягнення рівноваги цей третій компонент розподілиться між обома шарами, утворюючи розчини різної концентрації, а відношення концентрацій в обох шарах буде сталим за певної температури. Це положення називають *законом розподілу Нернста — Шилова*.

Кількісно закон розподілу характеризується коефіцієнтом розподілу ( $D$ ) і константою розподілу ( $K_D$ ).

Для з'ясування відмінності між цими двома поняттями розглянемо як приклад екстракцію йоду з йодної настоянки (водний розчин  $I_2$  з KI) в органічний розчинник, наприклад толуен ( $C_6H_5-CH_3$ ), який не змішується з водою. При контакті водного розчину йоду з толуеном відбувається перенесення молекул йоду з водної фази в органічний розчинник. Шар толуену набуває червоно-фіолетового забарвлення, а водна фаза знебарвлюється. Розподіл молекул йоду між водною фазою (в.ф.) і органічною фазою (о.ф.) можна зобразити такою схемою:



*Константа розподілу* ( $K_D$ ) — відношення активностей речовини в одній певній формі в органічній фазі до його активності в тій самій формі у водній фазі:

$$K_D = \frac{a(I_2)_{о.ф.}}{a(I_2)_{в.ф.}}$$

Це так звана термодинамічна константа розподілу.

Якщо коефіцієнти активності невідомі, то використовують реальну константу розподілу, яку виражають через рівноважні концентрації:

$$K_D = \frac{[I_2]_{o.ф}}{[I_2]_{в.ф}}$$

*Коефіцієнт розподілу (D)* — відношення сумарної (аналітичної) концентрації всіх форм речовини в органічній фазі до концентрації всіх форм речовини у водній фазі. У нашому випадку

$$D = \frac{[I_2]_{o.ф}}{[I_2]_{в.ф} + [I_3^-]_{в.ф}}$$

*Ступінь екстракції (R)*, або фактор вилучення, — відношення кількості речовини в органічній фазі до загальної кількості речовини в системі:

$$R = \frac{c_{o.ф}}{c_{заг}} \cdot 100\%; \quad R = \frac{100D}{D + \frac{V_{в.ф}}{V_{o.ф}}}$$

де  $V_{в.ф}$  і  $V_{o.ф}$  — об'єми водної фази та органічної фази.

Зазвичай вважають, що вилучення з водної фази (екстрагування) здійснене практично повністю, якщо  $R \geq 99,9\%$ . Якщо  $R < 99,9\%$ , то процес екстрагування повторюють.

*Фактор розділення (S)* двох речовин  $A$  і  $B$  — відношення більшого коефіцієнта розподілу до меншого:

$$S(A/B) = \frac{D(A)}{D(B)}$$

Чим більший фактор розділення, тим повніше можна відокремити одну речовину від іншої. При  $S(A/B) = 1$  розділити дві речовини  $A$  і  $B$  неможливо. Розділення можливе, якщо виконуються такі дві умови:

- 1)  $S(A/B) \geq 10^4$ ;
- 2)  $D(A) \cdot D(B) \leq 1$ .

*Константа екстракції ( $K_{ex}$ )*. Запишемо рівняння екстракції йона металу(II) з екстрагентом 8-оксихіноліном  $HO_x$  в органічному розчиннику:



Константа екстракції

$$K_{ex} = \frac{[H^+]_{в.ф}^2 \cdot [MeOx_2]_{о.ф}}{[Me^{2+}]_{в.ф} \cdot [HOx]_{о.ф}^2}$$

Екстракцію застосовують у клінічних дослідженнях та фармацевтичному аналізі. Так, для відкриття бромід-йонів чи йодид-йонів у водних розчинах їх спочатку окиснюють до молекулярних  $Br_2$  чи  $I_2$ , а потім екстрагують органічним розчинником, найчастіше хлороформом. Хлороформний екстракт бромиду має жовто-коричневе, а хлороформний екстракт йодиду — фіолетове забарвлення.

# ХРОМАТОГРАФІЧНІ МЕТОДИ

Хроматографічні методи, їх класифікація. Характеристика розподільної хроматографії. Сутність тонкошарової хроматографії та її використання в якісному аналізі. Паперова хроматографія, її використання в якісному аналізі. Осадова хроматографія, її застосування в якісному аналізі.

Хроматографічні методи аналізу застосовують переважно в якісному аналізі для розділення та ідентифікації сумішей. Це, зокрема, тонкошарова хроматографія, паперова хроматографія, а також осадова хроматографія. Інші методи хроматографічного аналізу розглядаються при вивченні фізико-хімічних (інструментальних) методів аналізу.

## Принцип хроматографії.

### Класифікація хроматографічних методів аналізу

*Хроматографічні методи* — ефективні методи концентрування, розділення та ідентифікації йонів і речовин. Новітніми хроматографічними методами можна проаналізувати різноманітні складні суміші газоподібних, твердих і рідких речовин з молярною масою від 2 до  $10^6$  г/моль. Так, можна розділити, наприклад, ізотопи водню, різні катіони й аніони, фармацевтичні субстанції тощо.

У рекомендаціях Міжнародного союзу чистої і прикладної хімії (IUPAC) «Nomenclature for Chromatography» запропоновано три формулювання терміна «хроматографія»:

1) це *наука* про міжмолекулярну взаємодію і перенесення молекул або частинок у системі двох фаз, що не змішуються, в якій одна фаза рухається відносно іншої;

2) це *процес* диференційованого багаторазового перерозподілу речовин або частинок між двома фазами, що не змішуються, одна з яких рухається відносно іншої. Це приводить до відокремлення концентраційних зон індивідуальних компонентів вихідних сумішей цих речовин або частинок;

3) це *метод* розділення суміші речовин або частинок, що ґрунтуються на відмінності у швидкості їх переміщення в системі двох фаз, що не змішуються, де одна фаза рухається відносно іншої.

Отже, хроматографія — це і наука про міжмолекулярну взаємодію та перенесення молекул або частинок у системі рухомої фази (РФ) та нерухомої фази (НФ), і процес диференційованого багаторазового перерозподілу речовин або частинок між РФ та НФ, і метод розділення суміші речовин або частинок у системі двох фаз, що не змішуються, в якій одна фаза рухається відносно іншої.

*Нерухома фаза* — твердий адсорбент (сорбент) з розвиненою поверхнею або плівка рідини, закріплена на твердому носії, що заповнює порожнисту тонку трубку або тонким шаром нанесений на плоску поверхню. Трубку із сорбентом називають *хроматографічною колонкою*. Функція нерухомої фази — по-різному сорбувати, утримувати речовини. Різна здатність до сорбції речовин, які розділяють, залежить від їх хімічної природи та хімічної природи сорбенту.

*Рухома фаза* — потік газу або рідини (суміш рідин), яка проходить через шар сорбенту нерухомої фази. Рухома фаза вимиває (десорбує) компоненти суміші із сорбенту, розчиняє їх і вимиває з колонки. Функція рухомої фази — розчиняти речовини і переміщувати їх.

*Сорбент* — тверда речовина, рідина або суміш твердої речовини з рідиною, здатні поглинати чи утримувати гази, пари або розчинені речовини; використовуються в хроматографії як нерухома фаза.

*Адсорбент* — твердий сорбент, що утримує на своїй поверхні гази, пари або розчинені речовини.

*Абсорбент* — твердий або рідкий сорбент, що розчиняє у своєму об'ємі гази, пари або компоненти рідких сумішей.

*Сорбат* — речовина, що утримується сорбентом (у хроматографії: сорбат — компоненти розділюваної суміші, що поглинається сорбентом).

*Елюент* — рідина або газ, які використовують у хроматографії як рухому фазу.

*Елюат* — розчин, що витікає з колонки і містить розчинені в елюенті розділені компоненти.

У будь-якому варіанті хроматографічних методів використовують комбінацію *нерухомої* і *рухомої фаз*. Процес вимивання компонентів з колонки елюентом називають *елюванням*.

*Хроматограма* — залежність величини концентрації визначуваних речовин в елюаті (рухомій фазі на виході з колонки) від часу, протягом якого відбувається хроматографічний процес. Примітка: хроматограмою у тонкошаровій і паперовій хроматографії називають також зобра-

ження розділених компонентів вихідної суміші відповідно на площині тонкого шару сорбенту або на папері.

Рухома фаза (газ, рідина) у процесі хроматографування безупинно переміщується через нерухому фазу. При цьому частинки (молекули, йони) речовин аналізованої суміші переміщуються разом із РФ, багаторазово переходячи з рухомої фази в нерухому і навпаки. Розділення речовин за допомогою хроматографії ґрунтується на різній спорідненості розділюваних речовин до рухомої та нерухомої фаз. Відмінність у спорідненості зумовлює відмінність у швидкостях руху різних частинок аналізованої суміші разом з рухомою фазою. За достатньої довжини шляху рухомої фази компоненти суміші розділяються.

Нехай, наприклад, разом із РФ переміщується суміш розділюваних компонентів *A* і *B*, причому компонент *B* має більшу спорідненість до НФ, ніж компонент *A*. Тоді компонент *B* міцніше втримується нерухомою фазою, тобто перебуває триваліший час у НФ, ніж компонент *A*. Тому компонент *B* переміщається уздовж НФ повільніше компонента *A*. Під час переміщення РФ багаторазово повторюються процеси сорбції і десорбції частинок обох розділюваних компонентів. За досить великої довжини шляху рухомої фази зона, яка містить компонент *A*, настільки істотно випереджає зону з компонентом *B*, що зону з компонентом *A* можна відокремити від зони, яка містить компонент *B*.

Отже, для розділення компонентів у хроматографічному аналізі потрібні такі умови:

- 1) наявність рухомої і нерухомої фаз, між якими певним чином неоднаково розподіляються компоненти суміші, які потрібно розділити;
- 2) багаторазове повторення актів сорбції та десорбції розділюваних компонентів, що переміщуються разом із РФ уздовж НФ;
- 3) рівновага сорбція  $\rightleftharpoons$  десорбція має встановлюватися досить швидко.

Неоднаковий розподіл компонентів суміші між фазами створює умови, необхідні для їх розділення.

Отже, компоненти суміші рухаються в складі елюенту між частинками нерухомої фази. При цьому частинки компонентів аналізованої суміші з різною силою взаємодіють з новими шарами сорбенту, які зустрічають на своєму шляху. Через це швидкість руху кожного компонента менша за швидкість рухомої фази. Чим сильніша взаємодія компонента з сорбентом, тим менша його швидкість просування вздовж шару сорбенту, тим довше він утримується в колонці.

Розділення відбувається в динамічних умовах (елюент рухається). За цих умов акт сорбції-десорбції речовини повторюється багато разів. Врешті-решт речовини розділяються і виходять з колонки по черзі. На виході з колонки спочатку з'являється найменш здатний до сорбції компонент, потім наступний компонент і т. д. У цьому випадку елюентна хроматограма має форму кривої з *хроматографічними піками* (рис. 4).

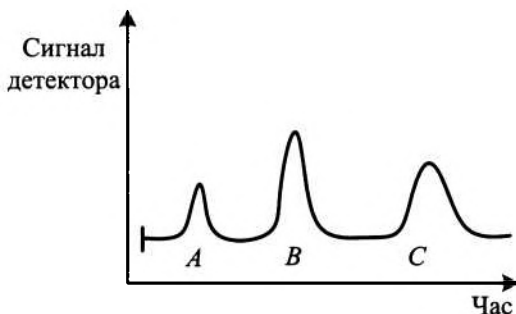


Рис. 4. Елюентна хроматограма  
(здатність до сорбції речовин збільшується в ряду  $A < B < C$ )

## Класифікація хроматографічних методів

Оскільки тепер існує багато видів хроматографічних методів, виникла потреба їх класифікувати. Є різні підходи до класифікації хроматографічних методів. Розглянемо найважливіші з них.

### Класифікація за механізмом розділення речовин:

1) *адсорбційна хроматографія* — ґрунтується на використанні неоднакової здатності розділюваних компонентів вступати в специфічну взаємодію з поверхнею адсорбенту (нерухомої фази) внаслідок *адсорбції*;

2) *розподільна хроматографія* — використовує різницю у коефіцієнтах розподілу розділюваних компонентів між рідкою рухомою фазою і рідкою нерухомою фазою. За коефіцієнт розподілу приймають відношення рівноважної концентрації речовини в більш полярній фазі (з більшою діелектричною проникністю) до рівноважної концентрації тієї самої речовини в менш полярній рідкій фазі (з меншою діелектричною проникністю);

3) *йонобмінна хроматографія* — ґрунтується на використанні різної здатності йонів розділюваних компонентів, що перебувають у РФ (зазвичай це рідина), до обміну з йонами НФ;

4) *хеміхроматографія* — основана на використанні різної здатності компонентів розділюваної суміші вступати в ті чи інші хімічні реакції з нерухомою фазою. Відомі такі види хеміхроматографії, як *осадова, окисно-відновна, лігандна (комплексоутворювальна), біоспецифічна* хроматографія;

5) *ексклюзійна (ситова, проникна) хроматографія* — ґрунтується на використанні різниці між розмірами (ефективними діаметрами) частинок розділюваних компонентів і розмірами пор НФ, що є пористою речовиною. Пористі речовини тут відіграють роль *молекулярних сит*; вони проникні тільки для частинок певних розмірів. Дрібніші частинки проникають у пори НФ і утримуються там, а великі частинки — рухаються разом із РФ, не утримуючись на сорбенті. Різновидом ситової хроматографії є *гель-хроматографія*, тут нерухома фаза являє собою набряклий гель з порами певного розміру;

6) *інші хроматографічні методи*, наприклад *електрохроматографія* (електрофорез) — ґрунтується на використанні неоднакової здатності різних йонів у розчині переміщуватися під дією зовнішнього електричного поля.

**Класифікація за технікою експерименту.** У такій класифікації розрізняють *колонкову* хроматографію, *капілярну* хроматографію, *площинну (тонкошарову, паперову)* хроматографію.

У разі *колонкової хроматографії* для розділення компонентів використовують *хроматографічні колонки* — трубки, заповнені тим чи іншим сорбентом.

У *капілярній хроматографії* як хроматографічні колонки застосовують довгі капілярні трубки зі скла або іншого матеріалу.

У площинній хроматографії нерухомою фазою слугують:

а) тонкий шар сорбенту, нанесений на плоску поверхню — скляну, алюмінієву, пластмасову пластинку (тонкошарова хроматографія, хроматографія в тонкому шарі сорбенту);

б) хроматографічний папір, волокна якого вкриті тонким шаром води або іншої рідини (паперова хроматографія, хроматографія на папері).

У разі площинної хроматографії рухома фаза — розчин, що містить суміш розділюваних компонентів, переміщується вздовж плоскої поверхні нерухомої фази за рахунок капілярних сил.

**Класифікація за агрегатним станом фаз.** Рухомою фазою може бути газ або рідина, а нерухомою фазою — тверда речовина або рідина. Залежно від природи контактуючих РФ і НФ хроматографічні методи поділяють так (табл. 4).

Класифікація видів хроматографії

Назва методу	Рухома фаза	Нерухома фаза	Форма розміщення нерухомої фази	Механізм розподілу
<i>Газова</i>				
Газо-адсорбційна	Газ	Тверда	Колонка	Адсорбційний
Газорідинна	Газ	Рідина	Те саме	Розподільний
<i>Рідинна</i>				
Рідинно-адсорбційна	Рідина	Тверда	Колонка	Адсорбційний
Рідинно-розподільна	Те саме	Рідина	Те саме	Розподільний
Йонообмінна	-/-	Тверда	-/-	Йоннообмінний
Тонкошарова	-/-	Те саме	Тонкий шар	Адсорбційний
	-/-	Рідина	Те саме	Розподільний
	-/-	Тверда	-/-	Йонообмінний
Паперова	-/-	Рідина	Смужка паперу	Розподільний
Ситова (гель-проникна)	-/-	Те саме	Колонка	За розміром молекул

**Площинна хроматографія.** Одним з найпоширеніших методів адсорбційної хроматографії є різновид площинної хроматографії, за якої адсорбент використовують у вигляді тонкого шару на пластинці. Це *тонкошарова хроматографія* (ТШХ). У цьому методі рухома фаза переміщується вздовж шару сорбенту під дією капілярних сил.

### Принцип і основні визначення методу ТШХ

На чисту поверхню (пластинку зі скла, металу, пластмаси) наносять тонкий шар сорбенту. На поверхні пластинки обережно, щоб не пошкодити шар сорбенту, намічають (наприклад, олівцем) лінію старту (на відстані 2—3 см від нижнього краю пластинки) і лінію фінішу розчинника.

На лінію старту пластинки наносять (мікрошприцом, капіляром) пробу рідини, що містить суміш розділюваних речовин, наприклад двох речовин — *A* і *B*. Дають можливість випаруватися розчиннику, після чого пластинку занурюють у хроматографічній камері в рідку рухома фаза, що являє собою підібраний для цього випадку розчинник

або суміш розчинників. Під дією капілярних сил РФ переміщується вздовж нерухокої фази від стартової лінії до лінії фронту розчинника, захоплюючи із собою компоненти  $A$  і  $B$  проби, які переміщуються з різною швидкістю. У розглянутому випадку спорідненість компонента  $A$  до НФ менша від спорідненості до тієї самої фази компонента  $B$ , тому компонент  $A$  переміщується швидше, ніж компонент  $B$ . Після досягнення за час  $t$  рухоючою фазою (розчинником) лінії фінішу розчинника хроматографування припиняють, пластинку виймають із хроматографічної камери, висушують на повітрі і визначають положення плям речовин  $A$  і  $B$  на поверхні пластинки. Плями (зони) зазвичай мають овальну або округлу форму. У розглянутому випадку пляма компонента  $A$  перемістилася від лінії старту на відстань  $l_A$ , пляма компонента  $B$  — на відстань  $l_B$ , а розчинник пройшов відстань  $L$  (рис. 5).

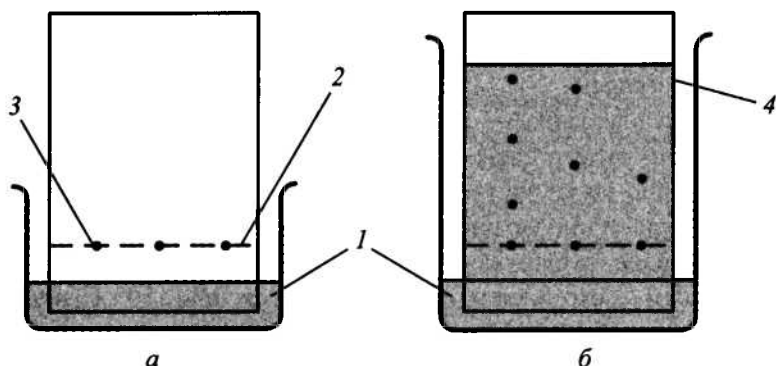


Рис. 5. Схема площинної хроматографії:

$a$  — на лінію старту нанесено розчини індивідуальних речовин, відповідних передбачуваним компонентам суміші («свідки»), а також розчин суміші;  $b$  — отримана хроматограма;  $1$  — рухома фаза;  $2$  — лінія старту;  $3$  — аналізований розчин і розчини «свідків», які наносять на лінію старту;  $4$  — фронт розчинника

Положення зон (плям) на хроматограмі залежить від природи нерухокої фази, природи розчинника, способу нанесення проби. Кількісною характеристикою для кожної плями є коефіцієнт рухомості ( $R_f$ ):

$$R_f = \frac{l}{L},$$

де  $l$  — відстань, яку пройшла речовина;  $L$  — відстань, яку пройшла рухома фаза (розчинник).

Чим більша відмінність у величинах  $R_f$  речовин, що розділяються, тим краще їх розділення. Величина  $R_f$  змінюється від 0 до 1. Коефіцієнт рухомості використовують для ідентифікації речовин.

Вважають, що повне розділення двох речовин методом площинної хроматографії відбулося, якщо  $R_{f_1} - R_{f_2} = \Delta R_f \geq 0,05$  для паперової і  $\Delta R_f \geq 0,1$  для тонкошарової хроматографії. Більш об'єктивним показником повноти розділення є критерій розділення  $R_s$ , який розраховують за такою формулою:

$$R_s = \frac{2(R_{f_2} - R_{f_1})}{(R_{f_{1\max}} - R_{f_{1\min}}) + (R_{f_{2\max}} - R_{f_{2\min}})} = \frac{2\Delta R_f}{\Delta_1 + \Delta_2},$$

де  $\Delta_i = (R_{f_{i\max}} - R_{f_{i\min}})$ .

Величини  $R_f$  на відміну від  $l$ , не залежать від тривалості хроматографування.

Як стандартні багатьма аналітиками прийнято такі умови тонкошарової хроматографії:

1. Формат пластинки —  $20 \times 20$  і  $10 \times 20$  см.
2. Товщина сухого шару сорбенту —  $0,1$ — $0,3$  мм. При цьому слід враховувати, що до висушування шар сорбенту повинен мати більшу товщину, оскільки під час висихання його товщина зменшується.
3. Попереднє висушування за кімнатної температури впродовж 10 хв, а потім — струменем гарячого повітря при  $110^\circ \text{C}$  впродовж 30 хв.
4. Готові пластинки зберігають в ексікаторі над силікагелем.
5. Відстань стартової лінії від краю пластинки —  $1,5$  см; відстань між точками при нанесенні проб на стартовій лінії —  $1$ — $1,5$  см; відстань крайніх точок проб від країв пластинки — по  $1$  см.
6. Об'єм нанесеної проби речовини —  $1$ — $5$  мкл.
7. Глибина занурення пластинки в рухому рідку фазу для методу висхідної хроматографії —  $0,5$ — $0,8$  см.
8. Довжина шляху фронту розчинника від стартової лінії при вертикальному положенні пластинки —  $10$  см.
9. Камера має бути герметично закритою і насиченою парами розчинника.
10. Температура досліду —  $18$ — $25^\circ \text{C}$ .
11. Сорбенти застосовуються тільки стандартні.
12. Розчинники застосовуються тільки очищені.

За умови дотримання цих вимог можна отримувати досить однозначні й відтворювані значення  $R_f$ . Однак порівнювати їх з табличними даними можна тільки в тому разі, якщо відомо, що табличні дані отримано в тих самих умовах.

Єдиним надійним методом якісної ідентифікації сполук за хроматограмами, що дозволяють уникнути впливу будь-яких, у тому числі випадкових, факторів на значення  $R_f$ , є *метод свідків*, за якого разом із пробою досліджуваної суміші на стартову лінію в таких самих кількостях наносять проби індивідуальних речовин, ідентичних до компонентів суміші. У цьому разі вплив постійних і випадкових факторів на значення  $R_f$ , як речовин свідків, так і компонентів суміші однаковий. Тому збіг значень  $R_f$  випробовуваних речовин і взятих у якості свідків дає підставу ототожнювати аналізовану сполуку з відомою.

По-перше, корисно пам'ятати, що значення  $R_f$  для різних за структурою і типу сполук мають бути отримані в однакових умовах і на однаковому сорбенті. При якісному визначенні велике значення має чутливість методу. По-друге, чутливість встановлюється інтенсивністю забарвлення, що утворюється у результаті взаємодії речовини, що визначається, з проявником.

Підвищенню чутливості сприяє зменшення розміру стартової плями, яке можна досягти двома шляхами: збільшенням концентрації розчину речовин, що визначаються, а також забезпеченням швидкого випаровування розчинника з розчину, наприклад нагріванням пластинки.

За технікою виконання аналізу розрізняють такі різновиди площинної хроматографії: *одновимірна, двовимірна, висхідна, низхідна, кругова*. Ефективність розділення багатокомпонентних сумішей можна підвищити, скориставшись методом *двовимірної висхідної хроматографії*. Суть методу полягає в тому, що спочатку отримують звичайну одновимірну хроматограму на квадратному аркуші паперу або на квадратній тонкошаровій пластинці за допомогою рухомої фази певного складу. Потім папір (пластину) повертають на  $90^\circ$  і проводять подальше розділення, інколи використовуючи інший розчинник.

## Матеріали, що застосовуються у методі ТШХ

**Сорбенти.** Найважливішою характеристикою сорбенту є його активність, тобто здатність утримувати на поверхні компоненти розділюваної суміші. Активність сорбенту залежить від природи активних

центрів та їх концентрації на поверхні сорбенту, від ступеня дисперсності частинок сорбенту, від розмірів поверхні сорбенту та вмісту в ньому води, від природи РФ, що взаємодіє із сорбентом. Чим більше води містить сорбент, тим менша його активність, оскільки молекули води блокують активні центри сорбенту.

Найчастіше застосовують силіцій(IV) оксид  $\text{SiO}_2$  (силікагель) і алюміній оксид  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Використовують як сорбенти також деякі інші матеріали: активоване вугілля, кальцій карбонат, целюлозу, тальк, поліамідні смоли тощо.

Силікагель  $\text{SiO}_2$ , який застосовують у методі ТШХ, має досить велику питому поверхню (до  $\sim 500 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Активними центрами на поверхні частинок силікагелю є групи  $\text{Si}-\text{OH}$ . Молекули води можуть блокувати ці центри, дезактивуючи їх. Тому для видалення води силікагель нагрівають до  $\sim 150-300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Таке нагрівання у хроматографії називають *активацією*. Температура активації силікагелю не повинна перевищувати  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , оскільки за вищих температур активні центри руйнуються.

Алюміній оксид  $\text{Al}_2\text{O}_3$  також широко застосовують як сорбент. Його активність істотно залежить від кількості поглиненої вологи. Алюміній оксид має такий істотний недолік: він виявляє каталітичні властивості щодо цілого ряду реакцій. Тому алюміній оксид як сорбент використовують у хроматографії не так часто, як силікагель.

Сорбенти, що застосовуються в методі ТШХ, повинні мати певний розмір частинок ( $0,5-5 \text{ мкм}$ ), велику питому поверхню, стійкість до дії тиску, однорідний склад частинок поверхні, хімічну індиферентність до РФ та аналізованих речовин, а також не повинні розчинятися у РФ.

Тонкий шар сорбенту має бути рівномірним і однорідним за товщиною, забезпечувати відтворюваність результатів розділення еталонних сумішей (стандартів), необхідну швидкість переміщення РФ (часто  $\sim 10 \text{ см}$  за  $\sim 30 \text{ хв}$ ). Іноді використовують суміші сорбентів різної природи.

У ТШХ застосовують пластинки з незакріпленим шаром сорбенту і закріпленим шаром сорбенту. Пластинки з незакріпленим шаром сорбенту готують так: на суху знежирену поверхню пластинки ретельно наносять шар сухого порошкоподібного сорбенту однакової товщини по всій поверхні пластинки (наприклад, за допомогою валика). Для ТШХ використовують скляні пластинки з матовою поверхнею, які готуються легко й швидко, проте на них важко одержати відтворювані

результати розділення через складність приготування однорідного шару рівномірної товщини.

Для отримання пластинок із закріпленим шаром змішують порошкоподібний сорбент з водою або з органічним розчинником до сметаноподібної консистенції. У суміш додавають зв'язуючий матеріал (гіпс, крохмаль тощо). У деяких випадках додають флюоресцентні речовини. Отриману суміш наносять однорідним шаром на строго горизонтальну поверхню пластинки, висушують на повітрі за кімнатної температури або при нагріванні до  $\sim 85^\circ\text{C}$ , а потім активують нагріванням при  $\sim 110\text{—}120^\circ\text{C}$  протягом  $\sim 30$  хв.

На практиці частіше використовують хроматографічні пластинки, виготовлені у заводських умовах. Такі пластинки зручні для використання, дають змогу одержувати відтворювані результати.

**Розчинники.** Вибір розчинника в методі ТШХ зумовлюється природою сорбенту та властивостями компонентів аналізованої суміші. Стандартних правил вибору рухомої фази немає. Часто для РФ використовують суміші кількох розчинників.

Вибираючи розчинник, враховують здатність вимивати компоненти аналізованої суміші. Ця здатність залежить від властивостей як розчинника, так і НФ.

У ТШХ використовують суміші розчинників (у дужках зазначено об'ємне співвідношення компонентів суміші):

- а) бутанол + етанова кислота + вода (4 : 1 : 5);
- б) ізопропанол + водний розчин амоніаку (7 : 3);
- в) етанова кислота + вода (3 : 17);
- г) ацетонітрил + вода (6 : 14).

## Техніка експерименту в ТШХ

**Нанесення проби.** Аналізовану рідку пробу наносять на лінію старту за допомогою капіляра, мікрошприца, мікропіпетки, обережно торкаючись шару сорбенту (діаметр плями на лінії старту має бути від одного до кількох міліметрів). Якщо на лінію старту наносять кілька проб, то відстань між плямами зразків на лінії старту не повинна становити менш як 2 см. Для аналізу потрібно брати по можливості концентровані розчини. Нанесені проби аналізованих розчинів у вигляді невеликих плям на лінії старту сушать на повітрі, а потім проводять хроматографування.

**Хроматографування.** Хроматографування проводять у закритих хроматографічних камерах, насичених парою рухомої фази. Найчастіше хроматографічною камерою є скляна посудина, закрита кришкою.

Залежно від напрямку руху РФ (рухомої фази) розрізняють:

- 1) *висхідну хроматографію*;
- 2) *низхідну хроматографію*;
- 3) *горизонтальну хроматографію*.

У *висхідній хроматографії* використовують тільки пластинки із закріпленим шаром сорбенту. РФ наливають на дно хроматографічної камери (можна використовувати хімічну склянку), хроматографічну пластинку вміщують вертикально або похило в камеру так, щоб шар РФ на дні камери змочував нижню частину пластинки (нижче лінії старту на  $\sim 1,5$ — $2$  см). РФ переміщується під дією капілярних сил знизу догори порівняно повільно.

У *низхідній хроматографії* також застосовують пластинки із закріпленим шаром. РФ подається зверху і переміщується вниз уздовж шару сорбенту пластинки. Сила ваги прискорює рух РФ. Такий варіант використовують при аналізі сумішей, що містять компоненти, які повільно переміщуються з РФ.

У *горизонтальній хроматографії* пластинку розміщують горизонтально. Можна використовувати прямокутні або круглі пластинки. У разі застосування круглих пластинок (*круговий варіант* горизонтальної хроматографії) стартову лінію позначають у вигляді кола потрібного радіуса ( $\sim 1,5$ — $2$  см), на яку наносять проби. У центрі круглої пластинки вирізають отвір, для подавання РФ в отвір вставляють *гніт*. Рухомою фазою переміщується вздовж шару сорбенту від центра кола до його периферії. Для хроматографування можна використати ексикатор або чашку Петрі. У круговому варіанті хроматографування можна одночасно аналізувати навіть кілька десятків зразків.

Різновидом кругового варіанта є *відцентрова* хроматографія, за якої кругла пластинка обертається, завдяки чому під дією відцентрових сил прискорюється рух РФ від центра до периферії хроматографічної пластинки.

У методах ТШХ використовують *одновимірну, двовимірну, багаторазову (повторну), східчасту* хроматографію.

При *одновимірній хроматографії* аналіз проводять без зміни напрямку руху РФ. Цей спосіб найпоширеніший.

Двовимірну хроматографію застосовують для аналізу складних сумішей (білки, амінокислоти тощо). Спочатку проводять попередній розподіл суміші, використовуючи першу рухому фазу (РФ<sub>1</sub>). На хроматограмі одержують плями не індивідуальних речовин, а сумішей кількох речовин, що не розділилися. Потім через ці плями проводять нову лінію старту, пластинку розвертають на 90° і знову хроматографують, але вже з другою рухомою фазою (РФ<sub>2</sub>), прагнучи остаточно розділити плями сумішей на плями окремих компонентів. Якщо пластинка квадратна, то пробу наносять на діагональ цього квадрата поблизу нижнього його кута.

Іноді двовимірну хроматографію здійснюють на квадратній пластинці.

У багаторазовій (повторній) хроматографії процес проводять кілька разів послідовно з однією й тією самою РФ (щоразу — після чергового висушування) доти, доки не отримають бажане розділення плям для компонентів суміші (зазвичай проводять не більш як три рази).

У випадку східчастої хроматографії процес проводять з однією пластинкою послідовно, використовуючи щоразу нову РФ до досягнення виразного розділення плям.

### Розшифрування хроматограм

Якщо плями на хроматограмі забарвлені, то після висушування пластинок визначають відстань від лінії старту до центра кожної плями та обчислюють коефіцієнти рухливості. Якщо до складу аналізованої проби входять безбарвні речовини, то необхідно провести детектування цих плям, для чого хроматограми проявляють.

Розглянемо деякі найпоширеніші методи детектування.

**Опромінення ультрафіолетовим світлом.** Використовується для виявлення сполук, що флуоресціюють (плями світяться при опроміненні пластинки УФ-світлом), або речовин, що не флуоресціюють, але із застосуванням сорбенту з флуоресцентним індикатором (сорбент світиться, плями — не світяться). У такий спосіб визначають, наприклад, алкалоїди, антибіотики, вітаміни та інші лікарські речовини.

**Термічна обробка.** Висушену після хроматографування пластинку обережно нагрівають (до ~200 °С), уникаючи потемніння шару самого сорбенту (наприклад тоді, коли тонкий шар сорбенту містить крохмаль). При цьому плями проявляються зазвичай у вигляді коричневих зон (внаслідок часткового термолізу органічних компонентів).

**Хімічна обробка.** Часто хроматограми проявляють, обробляючи їх реагентами, які утворюють забарвлені сполуки з аналізованими компонентами сумішей. Для цього застосовують різні реагенти: пару йоду, бром, амоніак, сульфур(IV) оксид та ін.

Універсальними реагентами можуть бути, наприклад, концентрована сульфатна кислота (при нагріванні спостерігається потемніння плям органічних сполук), кислий водний розчин калій перманганату тощо.

Застосовують також реактив Драгендорфа, реактив Циммермана, водний амоніачний розчин купрум сульфату (10 %-й за  $\text{CuSO}_4$  і 2 %-й за амоніаком), суміш нінгідрину  $\text{C}_9\text{H}_4\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  з етанолом та етановою кислотою.

Реактив Драгендорфа — розчин основного бісмут нітрату  $\text{BiONO}_3$ , калій йодиду  $\text{KI}$  та етанової кислоти у воді. Використовується для виявлення амінів, алкалоїдів, стероїдів.

Реактив Циммермана готують, обробляючи розчином  $\text{KOH}$  2 %-й етанольний розчин динітробензену з наступним нагріванням суміші при  $\sim 70\text{—}100$  °С. Застосовують для виявлення стероїдів.

За допомогою нінгідрину виявляють аміни, амінокислоти, білки та деякі інші сполуки.

Застосовують і деякі інші способи виявлення плям, наприклад вимірюють їх радіоактивність.

Після проявлення плям на хроматограмі здійснюють їх ідентифікацію, визначають, якій сполуці відповідає та чи інша пляма. Для цього найчастіше використовують еталонні плями «свідків». Іноді плями ідентифікують за величиною коефіцієнтів рухливості  $R_f$ , порівнюючи їх з відомими для цих умов величинами  $R_f$ . Однак така ідентифікація за величиною  $R_f$  часто має попередній характер.

Забарвлення плям, що флуоресціюють, використовують для ідентифікації, оскільки різні сполуки дають флуоресценцію різного кольору.

При хімічному детектуванні плям селективні реагенти дають забарвлені плями лише з певними сполуками, що також використовується з метою ідентифікації.

Найчастіше ТШХ використовують у хімічному синтезі та фармації для підтвердження ідентичності речовин.

## Паперова хроматографія

До площинної хроматографії зараховують також паперову хроматографію. У паперовій хроматографії папір виступає носієм нерухомої рідкої фази. Наприклад, повітряно-сухий фільтрувальний папір містить до 20 % вологи. Тобто нерухомою фазою може бути вода, адсорбована волокнами паперу.

У хроматографії на папері використовується відмінність у здатності компонентів аналізованої суміші до розподілу між двома рідкими фазами, одна з яких є рухомою, а інша — нерухомою фазою. Під час переміщення рідкої рухомої фази вздовж рідкої нерухомої фази речовини, що визначаються, безупинно перерозподіляються між обома рідкими фазами. Розрізняють нормальнофазову та оберненофазову паперову хроматографію.

У варіанті *нормальнофазової* паперової хроматографії рідкою НФ є вода, сорбована в порах *гідрофільного* паперу (до ~25 % за масою). Ця сорбована вода за структурою і фізичним станом істотно відрізняється від звичайної рідкої води. Кожний компонент аналізованої суміші частково розчиняється у сорбованій воді (НФ), а частково — у рухомій фазі, наприклад органічній рідині з додаванням кислот і води. Рідку органічну рухому фазу перед хроматографією насичують водою для того, щоб ця РФ не розчиняла у собі воду, сорбовану на волокнах гідрофільного хроматографічного паперу. Хроматографічний папір випускається промисловістю.

У *нормальнофазовому* варіанті рухомою фазою можуть бути рідкі суміші, що складаються з різних розчинників. Прикладом такої РФ є суміш *n*-бутанолу, етанової кислоти та води в об'ємному відношенні 4 : 1 : 5. Використовують і такі розчинники, як етилацетат, хлороформ, бензен тощо.

У варіанті *оберненофазової* паперової хроматографії нерухомою фазою є органічний розчинник, а рухомою фазою — вода, водні або спиртові розчини. Процес проводять з використанням *гідрофобного* хроматографічного паперу. Його отримують обробкою нафталіном, силіконовими маслами, парафіном тощо. Неполлярні й малополярні органічні розчинники сорбуються на волокнах гідрофобного паперу і проникають у його пори, утворюючи тонкий шар рідкої нерухомої фази. Вода і водні розчини є рухомою фазою, оскільки не утримуються на

такому папері і досить легко переміщуються між гідрофільними волокнами.

Техніка паперової хроматографії така сама, як і в методі ТШХ. Звичай на лінію старту смужки хроматографічного паперу наносять краплю аналізованого розчину, що містить суміш речовин, які розділяють. Після випарювання розчинника папір нижче від лінії старту занурюють у РФ, розміщуючи його вертикально. Закривають камеру кришкою і проводять розділення доти, доки РФ не досягне позначеної на папері лінії фронту розчинника. Після цього процес переривають, папір висушують на повітрі. Потім детектують плями та ідентифікують компоненти суміші.

*Паперова хроматографія* — фармакопейний метод; використовують для розділення сумішей, що містять як неорганічні, так і органічні речовини. Метод доступний, простий для виконання. За ефективністю паперова хроматографія поступається більш сучасному методу ТШХ.

## Осадова хроматографія

Метод осадової хроматографії застосовується переважно для розділення та ідентифікації неорганічних йонів, що входять до складу сумішей.

Осадова хроматографія заснована на використанні хімічних реакцій осадження компонентів суміші, які розділяють, з реагентом-осаджувачем, що входить до складу РФ. Розділення здійснюється внаслідок неоднакової розчинності утворених сполук. Ці сполуки переносяться рухомою фазою з різною швидкістю: менш розчинні речовини переносяться з рухомої фази повільніше, ніж більш розчинні.

Проілюструємо застосування методу на прикладі розділення хлорид-йонів  $\text{Cl}^-$ , бромід-йонів  $\text{Br}^-$  і йодид-йонів  $\text{I}^-$ , що одночасно містяться в аналізованому водному розчині. Для цього використовують хроматографічну колонку — скляну трубку з краном у нижній частині, заповнену сорбентом. Останній складається з носія — алюміній оксиду  $\text{Al}_2\text{O}_3$  або силіцій оксиду  $\text{SiO}_2$ , просоченого розчином  $\text{AgNO}_3$  (вміст аргентум нітрату становить близько 10 % за масою від маси сорбенту-носія).

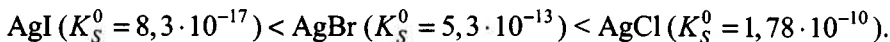
Через хроматографічну колонку пропускають водний розчин, що містить суміш галогенідів. Аніони взаємодіють із катіонами  $\text{Ag}^+$ , утворюючи малорозчинні осадки:

$\text{Ag}^+ + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{AgI} \downarrow$  (жовтий);

$\text{Ag}^+ + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{AgBr} \downarrow$  (блідо-жовтий);

$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} \downarrow$  (білий).

Розчинність галогенідів Аргентуму у воді збільшується в такій послідовності:



Спочатку утворюється жовтий осад AgI, як найменш розчинний, на хроматограмі спостерігається жовта (верхня) зона. Потім утворюється зона осаду AgBr блідо-жовтого кольору (проміжна зона). В останню чергу утворюється білий осад AgCl — нижня біла зона, що темніє на світлі внаслідок фотохімічного розкладання аргентум хлориду з виділенням тонкодисперсного металічного срібла. У результаті отримано *первинну осадову хроматограму*.

Для більш чіткого розділення зон після одержання первинної хроматограми через колонку пропускають чистий розчинник до отримання вторинної осадової хроматограми з чітким розділенням зон осадів.

В описаному прикладі осаджувач входив до складу нерухомої фази, а через колонку пропускали розчин, що містить суміш аніонів, яку розділяють.

**Класифікація способів осадової хроматографії за технікою експерименту.** Зазвичай розрізняють колонкову осадову хроматографію і площинну осадову хроматографію.

Як сорбенти в осадовій хроматографії застосовують суміші інертних носіїв з осаджувачем, сорбенти, що містять осаджувачі у вигляді йонів (йонообмінні смоли) або у вигляді молекул (активоване вугілля), папір, просочений розчином осаджувача.

Носіями найчастіше обирають силікагель, крохмаль, оксиди алюмінію та кальцію, барій сульфат, йонообмінні смоли тощо. Носій використовується в тонкодисперсному стані з розмірами часточок близько 0,02—0,10 мм.

Як осаджувачі застосовують реагенти, які утворюють малорозчинні осадки з визначуваними йонами, наприклад NaI, Na<sub>2</sub>S, Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], оксихінолін, піридин тощо.

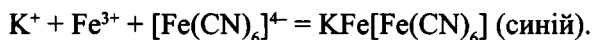
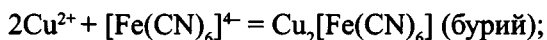
Зазвичай при використанні методу колонкової осадової хроматографії після пропускання через колонку чистого розчинника отримують чітко розділені зони, кожна з яких містить тільки один компонент

(у тому разі, якщо розчинності осадів різняться не менш ніж утричі). Метод відрізняється доброю відтворюваністю результатів.

У разі утворення безбарвних зон осадів хроматограму проявляють. Для цього через колонку пропускають розчин-проявник, що утворює з осадами забарвлені продукти реакції, або відразу вводять проявник у РФ чи НФ.

*Осадова хроматографія на папері.* Розглянемо сутність цього методу на прикладі аналізу водного розчину, що містить суміш катіонів  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{Al}^{3+}$ .

У центр аркуша паперу, просоченого розчином осаджувача — калій фероціаніду  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , капіляром наносять аналізований водний розчин. Йони  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  взаємодіють із фероціанід-йонами з утворенням малорозчинних осадів:



Оскільки купрум(II) фероціанід менш розчинний, ніж ферум(III) фероціанід, то спочатку виділяється осад купрум(II) фероціаніду, що утворює центральну зону коричневого кольору. Потім утворюється синій осад ферум(III) фероціаніду — синя зона. Йони Алюмінію переміщуються на периферію, оскільки вони не утворюють забарвленого алюміній фероціаніду.

У такий спосіб отримують *первинну хроматограму*, на якій зони осадів частково перекриваються.

Для отримання *вторинної хроматограми* придатний розчинник (у розглянутому випадку — водний розчин амоніаку) наносять капіляром у центр первинної хроматограми. Розчинник самовільно переміщується від центра паперу до периферії, захоплюючи із собою осад, які переміщуються з різною швидкістю. Зона більш розчинного осадку ферум(III) фероціаніду переміщується швидше, ніж зона менш розчинного осадку купрум(II) фероціаніду. На цьому етапі внаслідок відмінності у швидкостях переміщення зон відбувається їх більш чітке розділення.

Для відкриття йонів Алюмінію, що утворюють безбарвну периферичну зону, вторинну хроматограму проявляють — обприскують (з пульверизатора) розчином алізарину. З йонами Алюмінію алізарин утворює продукти реакції рожевого кольору — утворюється зовнішнє рожеве кільце.

### Завдання для перевірки знань

1. На чому ґрунтується метод розділення речовин хроматографічними методами?
2. Чим відрізняється хроматографія від інших методів розділення?
3. Наведіть класифікацію хроматографічних методів.
4. Назвіть різновиди хроматографії, які входять до площинної хроматографії.
5. Опишіть техніку площинної хроматографії, назвіть її особливості. Види площинної хроматографії за технікою виконання.
6. Який показник характеризує положення плям на папері або пластинці? Які його значення і за яких значень цього показника відбувається повне розділення двох речовин?
7. Як проводять ідентифікацію речовин цим методом?

# ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ КАТІОНІВ

Аналітичні властивості катіонів та їх залежність від розміщення елемента в періодичній системі Д.І. Менделєєва. Аналітичні класифікації катіонів. Загальна характеристика сульфідної класифікації. Кисотно-основна класифікація катіонів. Критерії, покладені в основу розділення катіонів на групи. Групові реагенти, вимоги до них, роль групових реагентів у процесі аналізу суміші катіонів.

Відомо, що основним завданням якісного хімічного аналізу катіонів і аніонів є ідентифікація (відкриття) йонів, тобто достовірне підтвердження їх наявності або відсутності в аналізованому об'єкті.

Це завдання можна було б легко виконати, якби для кожного йона була відома специфічна характерна реакція, що дає можливість відкрити цей йон за наявності інших йонів. Однак таких специфічних реакцій відомо небагато. Більшість аналітичних реакцій є селективними, виявляють аналітичний ефект з кількома різними йонами.

В якісному аналізі селективні реакції, які використовують для виділення з аналізованого розчину певних груп йонів, називають *груповими реакціями*, а відповідні реагенти — *груповими реагентами*.

Отже, груповий реагент дає подібні аналітичні ефекти з цілою групою йонів. Використання різних групових реагентів дало змогу класифікувати йони на певні групи і розробити різні хімічні методи якісного аналізу, що систематизують та істотно спрощують проведення якісного аналізу різних об'єктів невідомого складу.

У сучасній аналітичній хімії створено кілька хімічних методів якісного аналізу катіонів, які використовують певний набір групових реагентів: сірководневий (сульфідний), аміачно-фосфатний, кисотно-основний, карбонатний, біфталатний, сульфідно-основний, тіоацетамідний методи.

За сульфідним методом, до *I аналітичної групи* належать йони  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  і  $\text{Mg}^{2+}$ . Ця група катіонів не має групового реагенту. Кожен катіон цієї групи виявляють характерними реакціями, які виконують у певній послідовності.

До *II аналітичної групи*, за сульфідним методом, належать йони  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . Вони осаджуються груповим реагентом — амоній кар-

бонатом  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  в амоніачному буферному розчині у вигляді нерозчинних у воді карбонатів. Йони цієї аналітичної групи не осаджуються  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  і  $\text{H}_2\text{S}$ .

До III аналітичної групи належать йони  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  та ін. Вони осаджуються з нейтральних чи лужних розчинів ( $\text{pH} = 7\text{—}9$ ) груповим реагентом  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  у вигляді нерозчинних у воді сульфідів і гідроксидів. Катіони цієї групи не осаджуються в кислих розчинах  $\text{H}_2\text{S}$ .

До IV аналітичної групи зараховано йони  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As(V)}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sb(V)}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn(IV)}$  та ін. Усі катіони IV групи осаджуються  $\text{H}_2\text{S}$  в кислому середовищі при  $\text{pH} = 0,5$  у вигляді сульфідів, які практично нерозчинні у воді й у розбавлених мінеральних кислотах. Груповим реагентом є  $\text{H}_2\text{S}$  у середовищі хлоридної кислоти.

До V аналітичної групи катіонів належать йони  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  та ін. Груповим реагентом є розчин  $2\text{M HCl}$ . Відповідні хлориди малорозчинні у воді й у розбавлених кислотах.

Сульфідна система аналізу катіонів є класичною, але водночас має суттєві недоліки, а саме:

- розчинність сульфідів деяких катіонів III і IV аналітичних груп має близькі значення, тому розділення катіонів не є повним;
- осадження катіонів IV аналітичної групи у вигляді сульфідів часто супроводжується співосадженням катіонів III групи;
- для проведення повного аналізу за цією системою витрачається багато часу (до 25—30 год);
- для аналізу застосовується токсичний  $\text{H}_2\text{S}$ , робота з яким потребує спеціально обладнаного приміщення.

У фармацевтичному аналізі найчастіше використовують кислотно-основний метод, в якому груповими реагентами є водні розчини кислот і основ: розчин хлоридної кислоти; розчин сульфатної кислоти; розчин натрій гідроксиду або калій гідроксиду (за наявності пероксиду водню); розчин амоніаку.

Йони, які відкривають за кислотно-основним методом, поділяють на шість аналітичних груп (табл. 5).

Повна схема систематичного аналізу катіонів за цією класифікацією (як і за будь-якою іншою) практично ніколи не застосовується при контролі якості лікарських засобів і лікарської сировини. Окремі її елементи іноді використовують у фармацевтичному аналізі.

Класифікація катіонів за кислотно-основним методом

Номер групи	Груповий реагент	Катіони
I	Немає. Хлориди, сульфати та гідроксиди розчинні у воді	$\text{Li}^+$ ; $\text{Na}^+$ ; $\text{K}^+$ ; $\text{NH}_4^+$
II	$\text{HCl}$ . Хлориди не розчиняються у воді й кислотах	$\text{Ag}^+$ ; $\text{Pb}^{2+}$ ; $\text{Hg}^{2+}$
III	$\text{H}_2\text{SO}_4$ . Сульфати не розчиняються у воді, кислотах і лугах	$\text{Ca}^{2+}$ ; $\text{Sr}^{2+}$ ; $\text{Ba}^{2+}$
IV	$\text{NaOH}$ . Гідроксиди не розчиняються у воді, розчиняються і в кислотах, і в лугах	$\text{Zn}^{2+}$ ; $\text{Al}^{3+}$ ; $\text{Cr}^{3+}$ ; $\text{Sn}^{2+}$ ; $\text{Sn(IV)}$ ; $\text{As(III)}$ ; $\text{As(V)}$
V	$\text{NaOH}$ . Гідроксиди не розчиняються у воді, в амоніаку та лугах	$\text{Mn}^{2+}$ ; $\text{Mg}^{2+}$ ; $\text{Fe}^{2+}$ ; $\text{Fe}^{3+}$ ; $\text{Bi}^{3+}$ ; $\text{Sb(III)}$ ; $\text{Sb(V)}$
VI	$\text{NH}_3$ . Гідроксиди не розчиняються у воді, у надлишку лугу, розчиняються в амоніаку, утворюють амоніакати	$\text{Cu}^{2+}$ ; $\text{Cd}^{2+}$ ; $\text{Ni}^{2+}$ ; $\text{Co}^{2+}$ ; $\text{Hg}^{2+}$

Катіони I аналітичної групи

Хіміко-аналітична характеристика катіонів I аналітичної групи ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ). Зв'язок аналітичних властивостей катіонів з електронною будовою та положенням у періодичній системі Д.І. Менделєєва відповідних елементів. Якісні реакції визначення катіонів I аналітичної групи та умови їх проведення.

*Професійна орієнтація студентів*

Катіони I аналітичної групи —  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  входять до складу лікарських препаратів у різних готових формах. Провізор-аналітик повинен уміти виконувати аналіз для підтвердження якісного складу препарату.

Катіони I аналітичної групи мають постійний заряд (1+), порівняно великий радіус (0,098—0,143 нм), невисокий йонізаційний потенціал і найменшу серед катіонів поляризувальну здатність. Тому ці близькі за хімічними властивостями катіони утворюють незабарвлені і добре розчинні у воді сполуки. Усі катіони I аналітичної групи не мають загального групового реагенту, що відрізняє їх від усіх інших груп.

Малорозчинні лише деякі сполуки катіонів цієї групи з великими аніонами, що легко поляризуються: перхлоратом, гексанітрокобальтатом(III), гексагідроксостибатом(V).

Солі Натрію і Калію, утворені сильними кислотами, не гідролізуються, а водні розчини солей, утворених слабкими кислотами, мають лужну реакцію середовища.

Через малий заряд і слабку поляризувальну здатність катіони I аналітичної групи не здатні виступати в ролі комплексоутворювача в координаційних сполуках. Катіони в розчинах, маючи єдиний стійкий ступінь окиснення, не вступають в окисно-відновні реакції.

Катіони I групи безбарвні, забарвлення деяких сполук Калію, Натрію чи амонію забезпечують відповідні аніони: хромат-аніони — жовте, дихромат-аніони — жовтогаряче, манганат-аніони — зелене.

Йони амонію мають деякі особливі властивості:

1) вони нестійкі у лужному середовищі;  
2) під дією сильних окисників (хлору, хлорного вапна) окиснюються до молекулярного азоту;

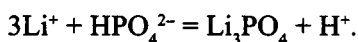
3) солі амонію під час нагрівання розкладаються з утворенням амоніаку або оксидів Нітрогену залежно від характеру аніона.

Зазначені особливості використовують для виявлення і видалення йонів амонію із суміші з іншими катіонами.

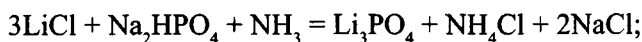
Катіони I аналітичної групи входять до складу багатьох лікарських препаратів. Фармакопейними препаратами Натрію є антацид  $\text{NaHCO}_3$ , антисептик  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , проносне  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  і десенсибілізувальний засіб  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Йони  $\text{K}^+$  — найважливіші внутрішньоклітинні йони — застосовуються у вигляді калій хлориду для регуляції водного та електролітного балансу. Препарати «Панангін», «Перфектил» містять лікарські речовини у вигляді калієвих солей. Йони  $\text{Li}^+$  — антагоністи йонів Натрію. Літій карбонат має антипсихотичну і седативну дію. Йони амонію входять до складу деяких гомеопатичних препаратів.

### Реакції на йони $\text{Li}^+$

**Реакція з натрійгідрогенфосфатом  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .** У нейтральному або слабколужному середовищі утворюється білий осад фосфату (ортофосфату) літію  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ :



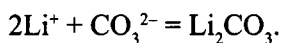
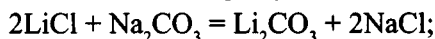
Реакцію проводять зазвичай в амоніачному середовищі для зв'язування йонів Гідрогену, що виділяються:



Для повного осадження під час проведення реакції додають етанол, оскільки у водно-етанольному середовищі розчинність літій фосфату зменшується. Літій фосфат розчинний у кислотах. Межа виявлення катіонів Літію за цією реакцією становить 5 мкг. Заважають усі катіони, що утворюють *нерозчинні* (малорозчинні) у воді фосфати.

*Методика виконання.* У пробірку вносять ~10 крапель розчину солі Літію, додають таку саму кількість крапель концентрованого розчину амоніаку, етанолу і 10—15 крапель розчину натрій гідрогенфосфату. Через ~5 хвилин випадає білий дрібнокристалічний осад, розчинний в оцтовій кислоті. Велику кількість етанолу не слід додавати, щоб уникнути осадження  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

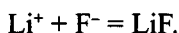
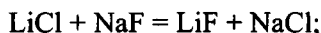
**Реакція з розчинними карбонатами.** Карбонат-йони  $\text{CO}_3^{2-}$  осаджують з водних нейтральних, лужних (але не кислих!) розчинів солей Літію білий осад літій карбонату  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ :



Літій карбонат помітно розчинний у воді, тому йони Літію осаджуються з розчину не повністю. Для проведення реакції потрібно брати концентровані розчини солей Літію та розчинних карбонатів. Реакцію бажано проводити при нагріванні, оскільки розчинність літій карбонату у воді *зменшується* з підвищенням температури. Літій карбонат розчиняється у кислотах. Межа виявлення — ~500 мкг. Заважають усі катіони, що утворюють малорозчинні у воді карбонати.

*Методика виконання.* У пробірку вносять кілька крапель концентрованого розчину солі Літію, додають стільки ж концентрованого розчину  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  і нагрівають суміш. Випадає білий дрібнокристалічний осад літій карбонату  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

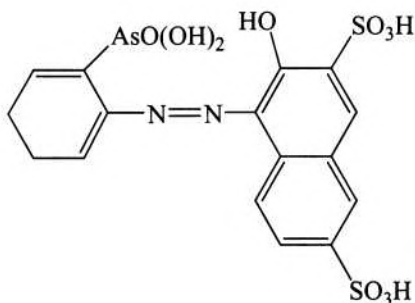
**Реакція з розчинними фторидами.** Фторид-йони  $\text{F}^-$  осаджують із водних розчинів солей Літію білий осад малорозчинного у воді літій фториду  $\text{LiF}$ :



Розчинність літій фториду у воді зменшується за наявності амоніаку. Межа виявлення — 50 мкг. Заважають катіони  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ , що також дають осаді фторидів.

**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—4 краплі розчину солі Літію, 1—2 краплі концентрованого розчину амоніаку і 4—5 крапель розчину амоній фториду  $NH_4F$ . Суміш нагрівають. Повільно випадає аморфний осад літій фториду. Осад розчиняється в етановій кислоті.

**Реакція з тороном.** Торон [4-[(2-арсонофеніл)азо]-3-гідрокси-2,7-нафталін-дисульфокислота]



з йонами Літію в лужному розчині утворює розчинну у воді комплексну сполуку зі співвідношенням компонентів  $Li : R = 1 : 1$ .

У лужному середовищі торон має помаранчево-червоне забарвлення, комплекс Літію з тороном — жовте. Природа зв'язку в комплексі невідома. Сполука не екстрагується хлороформом, бутанолом, амілацетатом. Реакцію можна проводити у водно-ацетоновому середовищі (70 % ацетону). Межа виявлення Літію — 2 мкг. Виявленню йонів Літію не заважають  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $F^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $C_2O_4^{2-}$ , тартрат- і цитрат-йони; заважають йони  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Be^{2+}$ . Катіони, які заважають, маскують, добавляючи концентрований розчин ЕДТА.

**Методика виконання.** У пробірку вносять 2 краплі розчину торону, 2 краплі 30 %-го розчину  $NaOH$  і 1 краплю аналізованого розчину. За наявності йонів Літію розчин забарвлюється у жовтий колір. Якщо немає йонів Літію, то розчин торону залишається помаранчево-червоним (контрольний дослід).

За наявності катіонів, що заважають ( $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Be^{2+}$ ) реакцію проводять у такий спосіб: до 4—5 крапель розчину добавляють 1—2 краплі насиченого розчину ЕДТА, 2 краплі 30 %-го розчину  $NaOH$  і 1—2 краплі розчину торону.

**Забарвлення полум'я газового пальника.** Солі Літію забарвлюють полум'я газового пальника в карміново-червоний колір.

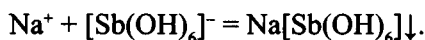
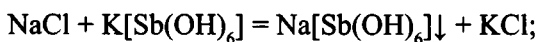
**Методика виконання.** На платиновій або ніхромовій дротині (або на кінчику графітового стрижня) вносять у полум'я газового пальника кілька кристаликів LiCl. Полум'я забарвлюється у карміново-червоний колір. Якщо полум'я забарвлюється у жовтий колір через наявність слідів катіонів Натрію, то його розглядають крізь сине скло або індигову призму — посудину спеціальної призматичної форми, заповнену розчином барвника *індиго* (сине скло й розчин індиго поглинають жовті промені).

Йони Літію заважають проведенню якісних реакцій на йони  $\text{Na}^+$  і  $\text{K}^+$ , утворюючи з цинкураніацетатом  $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$  жовто-зелений осад  $\text{LiZn}(\text{UO}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . З калійгексагідроксостибатом  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  утворюється білий осад  $\text{Li}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ , а з натрій гексанітрокобальтатом(III)  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  — жовтий осад  $\text{Li}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ .

### Реакції на йони $\text{Na}^+$

Відома обмежена кількість аналітичних реакцій на йони Натрію.

**Реакція з калій гексагідроксостибатом(V)  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ .** Йони Натрію утворюють із  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  в нейтральному ( $\text{pH} = \sim 7$ ) розчині білий дрібнокристалічний осад натрій гексагідроксостибату(V)  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ :

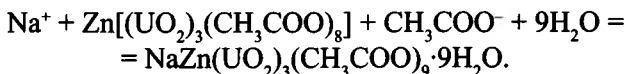
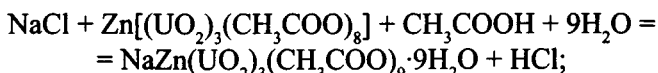


З розбавлених розчинів осад утворюється повільно або взагалі не випадає. Реакцію потрібно проводити на холоді, щоб зменшити розчинність осаду. У сильнолужному середовищі осад не утворюється, а з кислих розчинів виділяється білий аморфний осад кислоти  $\text{HSbO}_3$ , який можна помилково прийняти за осад натрій гексагідроксостибату. Тому утворення білого осаду не є достатнім для висновку про наявність катіонів Натрію. У разі наявності нітрат-йонів виділення осаду уповільнюється. Реакція малочутлива і дає позитивний результат лише за значних концентрацій катіонів Натрію. Заважають катіони  $\text{Li}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ . Реакцію проводять у пробірці або мікрокристалоскопічно, на предметному склі.

**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину NaCl, додають 3—5 крапель розчину  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ . Для утворення білого кристалічного осаду  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  пробірку охолоджують під струменем холодної води й обережно труть скляною паличкою.

Для проведення мікрокристалоскопічної реакції на предметне скло наносять краплю концентрованої розчину NaCl і 1 краплю розчину калій гексагідроксостибату(V). Через 3—5 хвилин спостерігають під мікроскопом утворення кристалів.

**Реакція з цинкураніацетатом.** Йони Натрію утворюють із цинкураніацетатом  $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$  в ацетатнокислому розчині жовтий кристалічний нерозчинний в етановій кислоті осад натрійцинкураніацетату  $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$ :

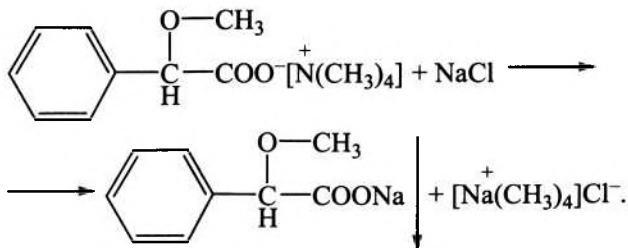


Реакція високочутлива. Межа виявлення — близько 0,8 мкг. Заважають катіони  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , якщо вміст цих іонів перевищує 5 мг в 1 мл розчину.

Натрій цинкураніацетат утворює кристали, добре помітні при спостереженні під мікроскопом у краплі розчину. Кристали  $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$  мають вигляд правильних октаєдрів або тетраєдрів. Виявленню іонів  $Na^+$  в цьому випадку не заважають йони  $K^+$  та  $NH_4^+$ .

**Методика виконання.** Для проведення мікрокристалоскопічної реакції на предметне скло наносять краплю розчину NaCl, злегка випаровують до початку утворення білої смуги по краях краплі. Потім додають краплю розчину цинкураніацетату. Через 2—3 хвилини спостерігають під мікроскопом утворення жовтих октаєдричних і тетраєдричних кристалів.

**Реакція з тетраметиламоній метоксибеніацетатом.** Розчин реактиву з йонами Натрію утворює об'ємний кристалічний осад натрій метоксибеніацетату білого кольору:



*Методика виконання.* У пробірку вносять 3—5 крапель аналізованого розчину, додають 10—15 крапель розчину реактиву (тетраметиламоній метоксифенілацетат), охолоджують струменем холодної води, потираючи пробірку скляною паличкою. Утворюється об'ємний білий кристалічний осад. Пробірку з осадом вміщують у воду за температури 20 °С і перемішують протягом 1 хв. Осад не зникає. До суміші доливають 1 мл розбавленого розчину амоніаку. Осад повністю розчиняється. До одержаного розчину додають 1 мл розчину амоній карбонату, осад не утворюється.

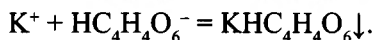
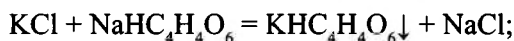
*Забарвлення полум'я газового пальника сполуками Натрію.* Сполуки Натрію забарвлюють полум'я газового пальника у жовтий колір. Реакція високочутлива, відкриваний мінімум становить  $1 \cdot 10^{-4}$  мкг.

*Методика виконання.* На кінчику графітового стрижня (або на ніхромовій чи платиновій дротині) у полум'я газового пальника вносять кілька кристаликів солі Натрію. Полум'я забарвлюється в яскраво-жовтий колір. Забарвлення не зникає протягом кількох секунд.

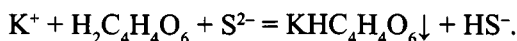
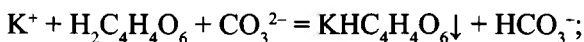
### Реакції на йони $K^+$

Важкорозчинні сполуки  $K^+$  здатні утворювати пересичені розчини. Тому для прискорення утворення осадів потрібно охолоджувати реакційну суміш і злегка терти скляною паличкою внутрішню стінку пробірки в тій її частині, що заповнена розчином.

*Реакція з натрій гідрогентартратом.* З йонами  $K^+$  при  $pH = 4—5$  натрій гідрогентартрат утворює білий кристалічний осад  $KHC_4H_4O_6$ :

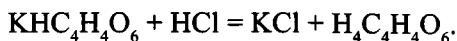


Виявлення йонів Калію також проводять, використовуючи розчин тартратної (винної) кислоти за наявності натрій карбонату та натрій сульфіді при охолодженні:

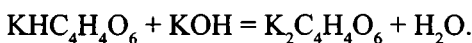


Осад  $KHC_4H_4O_6$  розчиняється в гарячій воді. Осад здатний реагувати з кислотами, більш сильними, ніж тартратна (винна) кислота. Утво-

рюються розчинні продукти реакції —  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  і відповідна калійна сіль (осад розчиняється), наприклад:



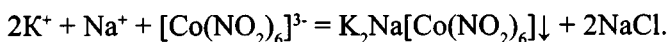
У лугах важкорозчинна кисла сіль  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  перетворюється на розчинну середню сіль:



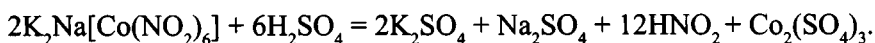
Отже, достовірний результат аналізу можна отримати лише в нейтральному середовищі. Межа виявлення йонів Калію — 1,2 мг. Заважають йони  $\text{NH}_4^+$ , що утворюють осад  $\text{NH}_4\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ . Йони важких металів, як правило, утворюють з надлишком тартрат-йонів розчинні комплексні сполуки, які не заважають визначенню йонів Калію.

*Методика виконання.* У пробірку вносять 2—3 краплі нейтральної розчину, що містить йони Калію, додають 2—3 краплі розчину  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  і для прискорення утворення осаду потирають скляною паличкою по стінках пробірки. Спостерігають утворення білого кристалічного осаду.

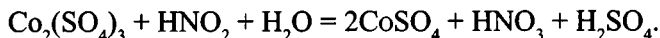
*Реакція з натрій гексанітрокобальтатом(III).* При  $\text{pH} = 4\text{—}5$  з йонами Калію утворюється жовтий осад  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ :



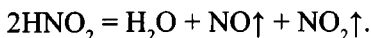
Осад нерозчинний в етановій кислоті, розкладається у сильних кислотах з утворенням нітритної кислоти:



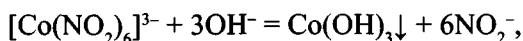
Утворена нітритна кислота відновлює  $\text{Co(III)}$  до  $\text{Co(II)}$ :



Нітритна кислота, що не прореагувала з  $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$ , розкладається за таким рівнянням:



Комплексний йон  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$  розкладається лугами, утворюючи темно-бурий осад  $\text{Co}(\text{OH})_3$ :



тому цю реакцію зазвичай проводять в ацетатному середовищі.

Заважають йони  $\text{NH}_4^+$  і  $\text{Li}^+$ , які утворюють жовті осад  $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  чи  $\text{Li}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ , подібні до  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ .

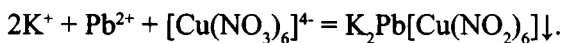
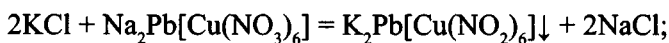
Заважають також аніони Йоду, які окиснюються нітрит-йонами до  $I_2$ . Небажаною є також наявність в аналізованому розчині окисників, оскільки вони руйнують реагент. Лужноземельні елементи, Fe(II), Fe(III), Al(III), Zn(II) та деякі інші катіони не заважають проведенню реакції.

Межа виявлення йонів Калію — 20 мкг. Межу виявлення можна знизити до 4 мкг, виконуючи реакцію краплинним методом.

*Методика виконання.* Пробіркова реакція. Якщо досліджуваний розчин має кислу реакцію, додають  $CH_3COONa$  до pH = 4—5. До 3—5 крапель розчину, що містить йони Калію, додають 3—5 крапель розчину реагенту  $Na_3[Co(NO_2)_6]$  і нагрівають на водяній бані. Утворюється жовтий осад.

Краплинна реакція. На предметне скло наносять 1 краплю розчину KCl, поряд — краплю розчину реагенту  $Na_3[Co(NO_2)_6]$ . Об'єднують краплі скляною паличкою. Спостерігають утворення жовтого осаду.

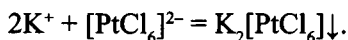
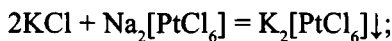
*Реакція з натрій плюмбумгексанітрокупратом(II)*  $Na_2Pb[Cu(NO_3)_6]$ . При дії на розчин солі Калію натрій плюмбумгексанітрокупрату(II)  $Na_2Pb[Cu(NO_3)_6]$  утворюються чорні або коричневі кубічні кристали  $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ . Межа виявлення йонів Калію — 0,15 мкг:



Заважають катіони  $NH_4^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ , що також утворюють чорний осад з реактивом.

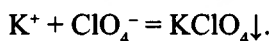
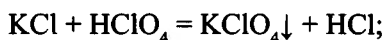
*Методика виконання.* Для проведення мікрокристалоскопічної реакції на предметне скло наносять 1 краплю розчину, що містить йони Калію, поруч — 1 краплю розчину  $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ . Скляною паличкою з'єднують краплі. Через деякий час спостерігають під мікроскопом кристали, що утворилися.

*Реакція з гексахлороплатинат(IV)-йонами*  $[PtCl_6]^{2-}$ . Йони Калію утворюють жовтий кристалічний осад калій гексахлороплатинату(IV)  $K_2[PtCl_6]$  з гексахлороплатинат(IV)-йонами  $[PtCl_6]^{2-}$ , наприклад з натрій гексахлороплатинатом(IV)  $Na_2[PtCl_6]$ :



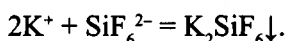
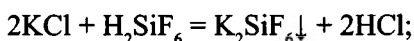
Межа виявлення — близько 25 мкг. Заважають катіони  $\text{NH}_4^+$ , що також дають жовтий осад  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ .

**Реакція з перхлоратною кислотою  $\text{HClO}_4$ .** Йони  $\text{K}^+$  утворюють білий кристалічний осад калій перхлорату  $\text{KClO}_4$ :



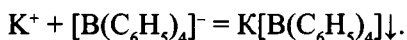
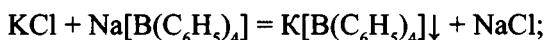
**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{KCl}$ , додають 3—5 крапель розчину  $\text{HClO}_4$ . Утворюється білий осад.

**Реакція з гексафлуоросилікатною кислотою.** Йони  $\text{K}^+$  утворюють драглистий осад калій гексафлуоросилікату  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ :



Катіони амонію не заважають реакції.

**Реакція з натрій тетрафенілборатом  $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ .** Йони  $\text{K}^+$  утворюють з розчином цього реагенту білий кристалічний осад калій тетрафенілборату:

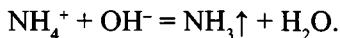


Осад не розчиняється у кислотах і лугах. Йони  $\text{NH}_4^+$  заважають визначенню йонів Калію, оскільки також утворюють аналогічний осад. У зв'язку з цим в разі наявності йонів  $\text{NH}_4^+$  реакцію виконують у лужно-середовищі.

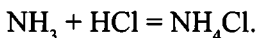
**Забарвлення полум'я.** Леткі солі Калію, наприклад  $\text{KCl}$ , забарвлюють полум'я газового пальника у блідо-фіолетовий колір. Якщо полум'я забарвлюється у жовтий колір через наявність йонів Натрію, то спостереження ведуть крізь синє скло або індигову призму — посудину спеціальної призматичної форми, заповнену розчином барвника, що має назву «індіго». Синє скло і розчин індиго поглинають жовті промені, що дає можливість виявити йони Калію. Межа виявлення йонів Калію — 0,0001 мкг.

### Реакції на йони $\text{NH}_4^+$

**Реакція солей амонію з лугами.** Солі амонію реагують з розчинами лугів під час нагрівання. Утворюється газоподібний амоніак:



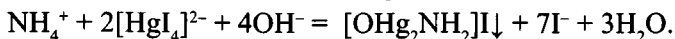
Газоподібний амоніак виявляють за характерним різким запахом або за допомогою вологого червоного лакмусового папірця (змінює забарвлення на блідо-синє), або за допомогою вологого фенолфталеїнового папірця (набуває малинового забарвлення). Амоніак також можна виявити за наявністю в пробірці газоподібного  $\text{NH}_3$  при внесенні до неї скляної палички, кінчик якої змочено концентрованою хлоридною кислотою. Спостерігається утворення білого диму амоній хлориду:



Реакція специфічна і високочутлива: межа виявлення — 0,01 мкг, гранична концентрація —  $\sim 2 \cdot 10^{-7}$  г/мл, граничне розбавлення —  $\sim 5 \cdot 10^6$  мл/г.

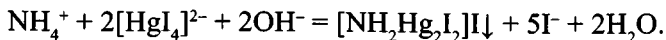
*Методика виконання.* Для практичного визначення йонів  $\text{NH}_4^+$  у пробірку вносять 8—10 крапель досліджуваного розчину, додають такий самий об'єм розчину  $\text{NaOH}$  та обережно нагрівають розчин, не допускаючи його кипіння та розбризкування. Над розчином вміщують вологий червоний лакмусовий папірець, не торкаючись ним стінок пробірки, щоб уникнути потрапляння на папір крапель лужного розчину. Газоподібний амоніак, що виділяється, розчиняється у воді, якою змочено лакмусовий папірець, і створює лужне середовище. У лужному середовищі червоний лакмусовий папірець синіє.

*Реакція з реактивом Несслера* (розчином, що містить суміш калій-тетрайодомеркурату(II)  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  з  $\text{KOH}$ ). Йони амонію утворюють із реактивом Несслера аморфний червоно-бурий або жовто-бурий (у разі невеликих концентрацій йона амонію) аморфний осад  $[\text{OHg}_2\text{NH}_2]\text{I}$ . За малих концентрацій йонів осад не утворюється, розчин забарвлюється у жовтий колір. Ця реакція надзвичайно чутлива, тому її використовують у фармакопейному аналізі при визначенні йонів  $\text{NH}_4^+$  та амоніаку як домішку в субстанціях та готових лікарських формах. Реакцію можна зобразити таким рівнянням:

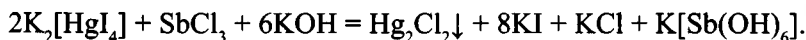
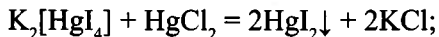


Іноді осаду приписують інший склад —  $[\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{I}_2]\text{I}$ . Тоді рівняння реакції має такий вигляд:





У кислому середовищі реагент руйнується з утворенням червоного осаду  $\text{HgI}_2$ , тому реакцію потрібно проводити у нейтральному або слабколужному середовищі. Визначенню йонів  $\text{NH}_4^+$  заважають катіони деяких металів, які з  $\text{KOH}$  (компонентом реактиву Несслера) утворюють забарвлені осадки відповідних гідроксидів:  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  тощо. Заважають також йони  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ , що розкладають реактив Несслера:



*Методика виконання.* Для проведення краплинної реакції на предметне скло наносять 1 краплю розчину  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Поряд наносять 1 краплю розчину реактиву Несслера. Краплі об'єднують скляною паличкою. Спостерігають утворення аморфного осаду червоно-бурого або жовто-бурого кольору.

*Інші аналітичні реакції катіонів амонію.* Катіони амонію в розчині утворюють із  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  і  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$  жовті осадки  $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  і  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ . З натрій гідрогентартратом  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  утворюється білий осад амоній гідрогентартрату  $\text{NH}_4\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ , з  $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$  — чорний осад  $(\text{NH}_4)_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ . Тому наявність в аналізованому розчині катіонів  $\text{NH}_4^+$  перешкоджає відкриттю йонів Калію. Катіони амонію заважають також відкриттю йонів Натрію.

## Аналіз суміші йонів I аналітичної групи

Досліджуваний розчин ретельно перемішують і ділять на дві однакові частини: з однією частиною проводять аналітичні дослідження, другу залишають для контролю.

**Аналіз розчину, що не містить йони  $\text{Li}^+$ .** Відкриттю йонів Натрію і Калію заважають йони амонію, тому спочатку відкривають йони  $\text{NH}_4^+$ , а потім, після видалення йонів  $\text{NH}_4^+$ , відкривають йони Натрію й Калію.

*Відкриття й видалення йонів  $\text{NH}_4^+$ .* У дві пробірки відбирають приблизно по 5 крапель аналізованого розчину. В одну з них (проба 1) додають ~5 крапель водного 1М (моль/л) розчину натрій гідроксиду

NaOH (або 1M (моль/л) розчину соди  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), в іншу (проба 2) — ~5 крапель водного 1M розчину калій гідроксиду KOH (або 1M розчину поташу  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). Обидві пробірки нагрівають на водяній бані. У разі наявності у розчині йонів  $\text{NH}_4^+$  виділяється газоподібний амоніак, який виявляють за допомогою вологого лакмусового папірця: у парі амоніаку рожевий папірець синіє.

Наявність йонів  $\text{NH}_4^+$  підтверджують також в окремій пробі (~1—2 краплі) вихідного аналізованого розчину за допомогою реактиву Несслера — утворюється червоно-бурий осад сполуки  $[\text{OHg}_2\text{NH}_2]\text{I}$ .

У разі наявності йонів  $\text{NH}_4^+$  їх видаляють для того, щоб вони не заважали наступному відкриттю йонів Натрію і Калію. Для цього обидві пробірки з пробами 1 і 2 нагрівають до повного видалення амоніаку (доки при внесенні в пару вологого рожевого лакмусового папірця вона не припинить синіти). Потім у пробі 1 відкривають йони Калію, а в пробі 2 — йони Натрію.

*Відкриття йонів  $\text{Na}^+$ .* Після видалення йонів амонію з пробі 2 до неї додають кілька крапель розбавленої етанової кислоти до нейтралізації розчину. Краплю отриманого розчину вміщують на предметне скло, злегка упарюють і поруч із нею наносять краплю розчину цинкуранілацетату. Через 1—2 хв після об'єднання обох крапель спостерігають під мікроскопом утворення характерних жовтих октаедричних і тетраедричних кристалів натрійцинкуранілацетату  $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

Для контролю йони Натрію відкривають також мікрокристалоскопічною реакцією з калій гексагідроксостибатом  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  — утворюється білий мікрокристалічний осад натрій гексагідроксостибату  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ . Відкриттю йонів Натрію цією реакцією заважають навіть слідові кількості йонів амонію, за наявності яких утворюється білий аморфний осад метастибієвої кислоти  $\text{HSbO}_3$ . Випадання білого *аморфного, а не кристалічного осаду* (що визначається при спостереженні під мікроскопом) ще не свідчить про наявність йонів Натрію у досліджуваному розчині.

*Відкриття йонів  $\text{K}^+$ .* Після видалення йонів амонію в пробі 1 до неї додають 3—4 краплі 2M розчину етанової кислоти і 2 краплі розчину натрій гексанітрокобальтату(III)  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ . За наявності в аналізованому розчині йонів Калію утворюється жовтий осад  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ .

*Видалення йонів амонію прожарюванням сухого залишку.* Йони амонію можна видалити з вихідного аналізованого розчину упарюван-

ням цього розчину з наступним прожарюванням сухого залишку. У процесі прожарювання солі амонію розкладаються з утворенням летких продуктів. Для цього в невеликий порцеляновий тигель вміщують ~10 крапель аналізованого розчину і випарюють досуха. Сухий залишок, що утворився, обережно прожарюють до повного видалення катіонів амонію (до припинення виділення білого диму). До отриманої маси додають по кілька крапель дистильованої води і розбавленої етанової кислоти. Якщо при цьому утворився каламутний розчин, то його центрифугують і в центрифугаті відкривають йони Натрію і Калію так, як описано вище.

**Аналіз за наявності йонів  $\text{Li}^+$ .** Йони Літію заважають відкриттю катіонів Натрію і Калію, тому за наявності йонів Літію спочатку *в окремих пробах* аналізованого розчину відкривають йони Літію і амонію, після чого ці катіони видаляють, а в залишку відкривають катіони Натрію та Калію.

*Йони Літію* відкривають реакцією з розчином натрій гідрогенортофосфату  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  у нейтральному або слабколужному середовищі. Утворюється білий осад літій ортофосфату  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ .

*Катіони амонію* відкривають за виділенням амоніаку після додавання до розчину луку і нагрівання цього розчину. Амоніак, який виділяється при розкладанні солей амонію в лужному середовищі, забарвлює червоний вологий лакмусовий папірець у синій колір.

Для контролю йони амонію відкривають окремо в кількох краплях вихідного розчину також реактивом Несслера (суміш  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  і  $\text{KOH}$ ), що утворює з йонами амонію червоно-бурий осад.

Відкриття йонів амонію реактивом Несслера можна провести також із зовнішнім індикатором — вологим фільтрувальним папером, просоченим цим реактивом. При внесенні смужки такого паперу в пару амоніаку, що виділяється під час нагрівання лужного розчину, вона забарвлюється у червоно-бурий колір.

*Видалення йонів Літію та амонію.* Якщо йони Літію і амонію відкрито в аналізованому розчині, їх потрібно видалити.

*Відокремлення йонів Літію.* Відбирають невелику порцію аналізованого розчину (8—10 крапель), додають до неї 1—2 краплі розчину амоніаку (2M), 2—3 краплі етанолу, 4—5 крапель розчину  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (~1M). Отриману суміш нагрівають до кипіння, відокремлюють центрифугуванням утворений осад літій ортофосфату  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  і перевіряють повноту відділення йонів Літію, додаючи в центрифугу-

гат розчину  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (у разі повного видалення йонів Літію не повинен з'являтися осад — розчин залишається прозорим).

*Видалення йонів амонію.* Йони амонію можна видалити з розчину, отриманого після видалення йонів Літію, різними способами: термічним розкладанням, кип'ятінням розчину з лугами, зв'язуванням у розчині з гексаметилентетраміном (уротропіном) у реакції з формальдегідом.

*Видалення йонів амонію термічним розкладанням.* Центрифугат після видалення йонів Літію *випарюють досуха в порцеляновій чашці*, до сухого залишку додають 1—2 краплі концентрованої нітратної кислоти  $\text{HNO}_3$  і прожарюють отриману масу. Під час проведення цієї операції руйнуються й видаляються йони амонію. Повноту їх видалення перевіряють реактивом Несслера на предметному склі: при добавлянні крупинки прожареного залишку до краплі реактиву Несслера не повинно спостерігатися утворення червоно-бурого осаду.

Прожарений залишок розчиняють у кількох краплях дистильованої води, витримують близько 15 хв, за потреби — центрифугують і в центрифугаті відкривають йони Натрію і Калію.

*Видалення катіонів амонію кип'ятінням лужних розчинів.* Цей прийом описано раніше.

*Видалення катіонів амонію реакцією з формальдегідом.* Сутність методу полягає в тому, що катіони амонію в лужному середовищі реагують із формальдегідом  $\text{HCHO}$  з утворенням гексаметилентетраміну (уротропіну)  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ , який не заважає відкриттю йонів Натрію і Калію. Реакція відбувається за такою схемою:



Для проведення реакції до 3—4 крапель центрифугату, отриманого після видалення йонів Літію, доливають таку саму кількість 40 %-го розчину формальдегіду і 1 краплю фенолфталеїну (індикатор). Суміш обробляють розчином  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до появи червоного забарвлення розчину ( $\text{pH} > 9$ ), нагрівають упродовж 1—2 хв, охолоджують, підкислюють оцтовою кислотою до зникнення червоного забарвлення. В отриманому розчині відкривають йони Калію.

Якщо замість  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  добавляти розчин  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , то в отриманому розчині відкривають йони Натрію.

*Відкриття йонів Натрію і Калію.* В окремій порції (1—2 краплі) центрифугату, отриманого після видалення катіонів амонію (терміч-

ним розкладанням), відкривають йони Натрію мікрокристалоскопічною реакцією із цинкураніацетатом в ацетатнокислому середовищі (виділяється жовтий осад сполуки  $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , що утворює кристали правильної тетраедричної й октаедричної форми, добре видимі під мікроскопом уже за 8-разового збільшення), а також реакцією (мікрокристалоскопічною) з калій гексагідроксостибатом(V)  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ . Виділяється білий осад натрій гексагідроксостибату(V)  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ , який утворює кристали характерної форми, чітко видимі під мікроскопом.

У частині центрифугату, що залишилася, відкривають катіони Калію реакціями з натрій гексанітрокобальтатом(III)  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ . У нейтральному або ацетатнокислому середовищі утворюється жовтий осад комплексної солі сполуки  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ . З натрій плюмбумгексанітрокупратом(II)  $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$  у нейтральному або ацетатнокислому середовищі виділяються коричневі або чорні кубічні кристали комплексної солі сполуки  $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ , добре видимі під мікроскопом.

### Завдання для перевірки знань

1. Які методики виконання реакцій використовують у якісному аналізі?
2. За якими принципами створено кислотно-основну класифікацію катіонів?
3. Які аналітичні реакції йонів I аналітичної групи використовують у якісному аналізі?
4. Як можна виявити в розчині наявність йонів Натрію, не використовуючи жодних реагентів?
5. Якими реакціями можна відкрити в розчині йони Калію? Наведіть молекулярні та йонні рівняння реакції.
6. За допомогою якої реакції можна визначити йони амонію? Напишіть молекулярні та йонні рівняння.
7. Чи можна відкрити йони Калію за допомогою  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  у розчині, який крім йонів Калію містить йони амонію? Що потрібно зробити у такому випадку?

### Тестові завдання з бази даних ЛІІ «КРОК 1. Фармація».

Прочитайте тестові завдання з відповідями. Обґрунтуйте правильну відповідь.

1. Досліджуваний розчин містить катіони Калію і Натрію. Вкажіть реагент, який дозволяє виявити в цьому розчині йони Калію.
  - A. Кислота винна.
  - B. Цинкураніацетат.
  - C. Кислота саліцилова.

- D. Кислота шавлева.  
E. Кислота бензойна.
2. Досліджуваний розчин містить йони амонію та Натрію. Вкажіть реагент, яким можна виявити в цьому розчині йони Натрію.
- A. Цинкуранілацетат.  
B. Калій гексагідроксостибат.  
C. Реактив Несслера.  
D. Кислота винна.  
E. Кислота бензойна.
3. Який висновок про склад досліджуваного розчину можна зробити, виходячи з того факту, що він не утворює осадів з  $\text{HCl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?
- A. Солі Літію і Натрію.  
B. Солі Калію і Плюмбуму.  
C. Солі Магнію і Кальцію.  
D. Солі Натрію і Алюмінію.  
E. Солі Літію і Стронцію.
4. В якісному аналізі характерною реакцією на йони Натрію є:
- A. Реакція з  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ .  
B. Реакція з  $\text{KI}$ .  
C. Реакція з  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  
D. Реакція з  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .
5. Який спосіб вираження концентрації застосовується у рівнянні добутку розчинності?
- A. Молярна концентрація.  
B. Масова частка (у %).  
C. Молярна концентрація еквівалента.  
D. Молярна частка.  
E. Моляльна концентрація.
6. Яким аналітичним ефектом супроводжується реакція виявлення Калію реагентом натрій гідротартратом?
- A. Утворюється білий кристалічний осад.  
B. Розчин набуває жовтого забарвлення.  
C. Утворюється білий аморфний осад.  
D. Випадає бурий осад.  
E. Випадає жовтий осад.
7. До I аналітичної групи катіонів за кислотно-основною класифікацією належать такі катіони.
- A. Катіони Натрію, Калію, амонію.

- В. Катіони Кальцію, Стронцію, Барію.  
С. Катіони Аргентуму, Плюмбуму, Ніколу.  
D. Катіони Алюмінію, Магнію, Цинку.  
E. Катіони Калію, Барію, Бісмуту.
8. У лабораторії необхідно ідентифікувати йони амонію. Можна використати розчин:
- A. Реактиву Несслера.  
B. Калій хромату.  
C. Цинкуранілацетату.  
D. Реактиву Чугасва.  
E. Натрій сульфату.
9. Яка реакція визначення катіонів амонію є специфічною?
- A. Реакція з гідроксидами лужних металів при нагріванні.  
B. Реакція з калій гексагідроксоантимонатом.  
C. Реакція з натрій гексанітрокобальтатом(III).  
D. Реакція з калій тетраіодомеркуратом(II) у лужному середовищі.  
E. Реакція з натрій гексанітрокобальтатом(III) у кислому середовищі.
10. Під дією лугу на аналізований розчин при нагріванні виділяється газ, що змінює забарвлення червоного вологого лакмусового папірця на синє. Це свідчить про наявність у розчині:
- A. Йонів амонію.  
B. Карбонат-йонів.  
C. Йонів Плюмбуму.  
D. Йонів Бісмуту.  
E. Хлорид-йонів.

## Катіони II аналітичної групи

Хіміко-аналітична характеристика катіонів II аналітичної групи:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ . Груповий реагент на II аналітичну групу катіонів, особливості його застосування. Аналітичні реакції катіонів II аналітичної групи:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ .

### *Професійна орієнтація студентів*

До II аналітичної групи катіонів належать катіони *d*-елементів IB і IBV підгруп періодичної системи:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  і катіон *p*-елемента IVA підгрупи  $\text{Pb}^{2+}$ .

Катіони II аналітичної групи широко застосовують у фармацевтичному аналізі: йони  $\text{Ag}^+$  використовують для визначення вмісту хлорид-йонів у різних фармацевтичних препаратах, а також у якості каталіза-

тора у багатьох процесах. Йони  $Pb^{2+}$  застосовуються для осадження баластних речовин у рослинних витяжках, екстрактах та настоянках, наприклад при виробництві корглікону. Йони  $Hg_2^{2+}$  застосовують для титриметричного визначення хлорид-йона в окремих випадках фарманалізу.

Завдяки високій поляризувальній здатності, зумовленій будовою зовнішнього електронного рівня, йони II аналітичної групи утворюють безліч малорозчинних сполук з аніонами (сульфіди, хлориди, сульфати, карбонати тощо), а також значну кількість забарвлених сполук (сульфіди, йодиди, оксиди). Катіони  $Ag^+$ ,  $Hg_2^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  здатні деформувати електронну оболонку хлорид-йонів та утворювати малорозчинні  $AgCl$ ,  $Hg_2Cl_2$ ,  $PbCl_2$ , тому розчин хлоридної кислоти використовують як груповий реагент на катіони II аналітичної групи. Повноту осадження збільшує добавляння етанолу, розчинника, що зменшує розчинність солей у воді.

Катіони Аргентуму і Плюмбуму здатні утворювати комплексні сполуки, найважливішими з яких є: амоніакатні, хлоридні, тіосульфатні та ін. Йон  $Hg_2^{2+}$  складається з двох атомів, сполучених ковалентним зв'язком  $[Hg-Hg]^{2+}$ , має ступінь окиснення Меркурію +1. Йони  $Hg_2^{2+}$  виявляють окисно-відновні властивості. Під дією сильних окисників йон  $Hg_2^{2+}$  окиснюється до  $Hg^{2+}$ , а під дією відновників  $Hg_2^{2+}$  відновлюється до  $Hg^0$ . Йон  $Ag^+$  є окисником:

$$E_{Ag^+/Ag^0}^{\circ} = +0,799 \text{ В.}$$

Гідроксиди Аргентуму і Меркурію(I) за звичайних умов нестійкі, відразу розкладаються на відповідний оксид і воду. Плюмбум гідроксид виявляє амфотерні властивості.

Груповий реагент (водний розчин хлоридної кислоти) осаджує з розчинів катіони II аналітичної групи у вигляді білих осадів хлоридів: аргентум хлорид  $AgCl$ , меркурій(I) хлорид  $Hg_2Cl_2$  і плюмбум хлорид  $PbCl_2$ . Плюмбум хлорид помітно розчинний у воді. При нагріванні розчинність  $PbCl_2$  істотно зростає. Якщо за  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  у 100 г води розчиняється 0,99 г плюмбум хлориду, то за  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  — 2,62 г. Тому при дії групового реагенту катіони  $Pb^{2+}$  не повністю осаджуються, деяка частина йонів Плюмбуму залишається у розчині.

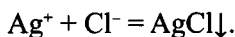
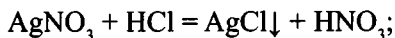
В якісному аналізі катіонів II аналітичної групи використовують реакції осадження, комплексоутворення та окиснення-відновлення.

Реакції на йони  $\text{Ag}^+$ 

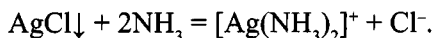
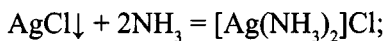
Йони Аргентуму утворюють осад з багатьма реагентами. Для відкриття йонів  $\text{Ag}^+$  найчастіше використовують осаджувальні реакції з аніонами  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ , а також окисно-відновні реакції, наприклад з формальдегідом  $\text{HCHO}$  (реакція «срібного дзеркала»).

*Дія групового реагенту.* Відкриттю йонів  $\text{Ag}^+$  реакцією з хлорид-йонами заважають йони  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ , що також утворюють малорозчинні осад хлоридів.

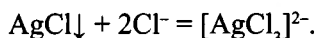
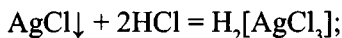
*Методика виконання.* У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{AgNO}_3$ , додають 1—2 краплі розчину  $\text{HCl}$ . Випадає білий осад:



Вміст пробірки ділять на дві частини: в одну додають 3—5 крапель розчину  $\text{HNO}_3$ , у другу — додають краплями розчин  $\text{NH}_3$  до розчинення осаду. Зверніть увагу на те, що осад  $\text{AgCl}$  не розчиняється в нітратній кислоті і добре розчиняється у надлишку розчину  $\text{NH}_3$ :

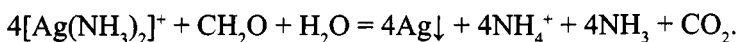
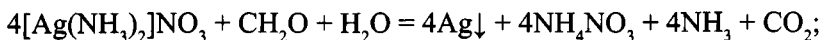


Осад  $\text{AgCl}$  розчиняється в надлишку концентрованої  $\text{HCl}$  з утворенням комплексних йонів:



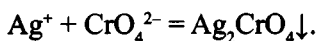
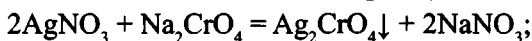
*Реакція «срібного дзеркала».* Амонійний комплекс Аргентуму при нагріванні реагує з органічними речовинами, що мають альдегідну функціональну групу, наприклад метаналем (стара назва «формальдегід»). Відбувається відновлення Аргентуму(I) до металічного срібла, яке утворює дзеркальний блискучий шар на стінках пробірки.

*Методика виконання.* У пробірку вносять 5—10 крапель розчину  $\text{AgNO}_3$ , додають краплями розчин  $\text{NH}_3$  до утворення, а потім до розчинення осаду. Потім додають 10 крапель розчину формальдегіду і нагрівають до кипіння:



**Реакція з хромат-аніонами.** Йони Аргентуму утворюють з хромат-аніонами осад цегляного кольору.

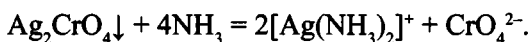
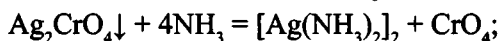
**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{AgNO}_3$ , додають 1—2 краплі розчину  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ :



Вміст пробірки ділять на дві частини. В одну додають розчин  $\text{HNO}_3$ . Осад розчиняється:

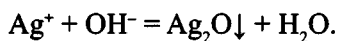
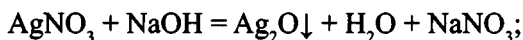


У другу пробірку додають розчин  $\text{NH}_3$ . Осад розчиняється:



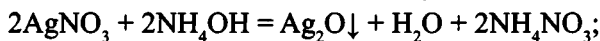
**Реакція з лугами.** Йони Аргентуму з лугами утворюють осад аргентум гідроксиду  $\text{AgOH}$ , який швидко розкладається з утворенням аргентум оксиду.

**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{AgNO}_3$ , додають 1—2 краплі розчину  $\text{NaOH}$ :

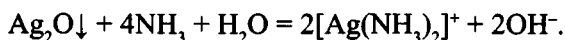
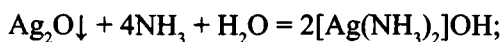


**Реакція з розчином амоніаку.** Йони Аргентуму утворюють з розчином амоніаку осад аргентум гідроксиду білого кольору, який швидко буріє, оскільки гідроксид переходить в оксид.

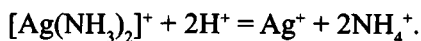
**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{AgNO}_3$ , додають 1—2 краплі розчину  $\text{NH}_3$ :



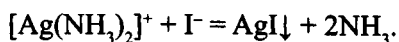
Осад розчиняється в надлишку амоніаку:



У кислому середовищі аміачний комплекс Аргентуму руйнується:

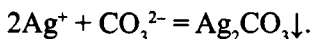
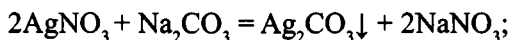


Він також руйнується під дією йодид-іонів з утворенням осаду аргентум йодиду:

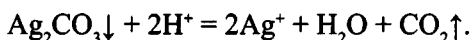
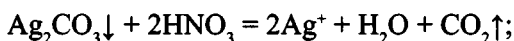
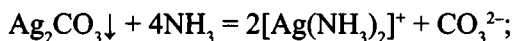
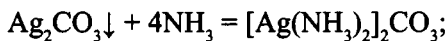


**Реакція з розчинами карбонатів.** Йони Аргентуму утворюють з карбонат-аніонами білий осад.

*Методика виконання.* У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{AgNO}_3$ , додають 1—2 краплі  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :

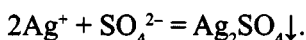
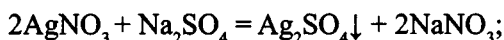


Аргентум карбонат розчинний у нітратній кислоті та розчині амоніаку:



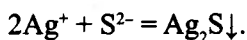
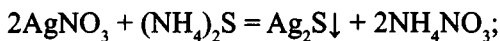
**Реакція з розчинами сульфатів.** Йони Аргентуму утворюють з сульфат-аніонами білий осад.

*Методика виконання.* У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{AgNO}_3$ , додають 1—2 краплі  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :

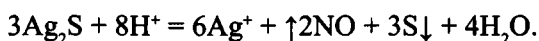


**Реакція з розчинами сульфідів.** Йони Аргентуму утворюють з сульфід-аніонами чорний осад.

*Методика виконання.* У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{AgNO}_3$ , додають 1—2 краплі  $\text{Na}_2\text{S}$ :



Осад розчиняється у нітратній кислоті:

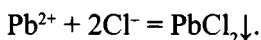
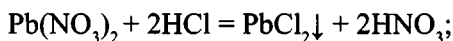


**Реакції на йони Pb<sup>2+</sup>**

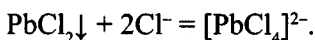
Відома значна кількість реакцій йонів Плюмбуму з різними сполуками, під час яких утворюються осад або забарвлені продукти взаємодії.

**Реакція з груповим реагентом.** При взаємодії йонів Плюмбуму із хлорид-йонами утворюється білий осад. Осад PbCl<sub>2</sub> помітно розчиняється в гарячій воді (при 100 °С у 100 г H<sub>2</sub>O можна розчинити 3,34 г PbCl<sub>2</sub>). Цю особливість використовують для відокремлення PbCl<sub>2</sub> від інших хлоридів II аналітичної групи. Для цього осад хлоридів на фільтрі у конічній лійці промивають гарячою водою. При цьому осад PbCl<sub>2</sub> розчиняється, а решта хлоридів (AgCl, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) залишаються на фільтрі.

**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, додають 1—2 краплі розчину HCl. Випадає білий осад:

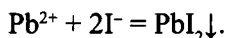
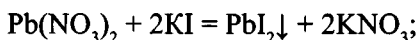


Осад PbCl<sub>2</sub> розчиняється в надлишку концентрованої HCl з утворенням комплексних йонів:



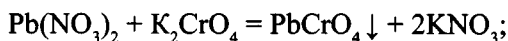
**Реакція «золотого дощу».** При взаємодії йонів Плюмбуму з йодид-йонами в ацетатнокислому середовищі утворюється жовтий осад. CH<sub>3</sub>COOH не бере участі в реакції, а лише сприяє утворенню красивих кристалів PbI<sub>2</sub>.

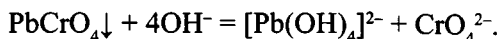
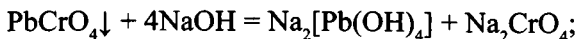
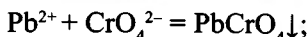
**Методика виконання.** До 1 краплі розчину Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> додають 1 краплю розчину KI і 0,5—1 мл розчину CH<sub>3</sub>COOH. Суміш нагрівають до кипіння. Прозорий розчин охолоджують під краном. Утворюється золотаво-жовтий осад:



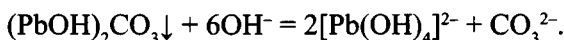
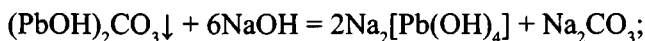
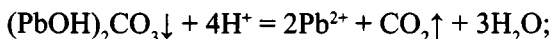
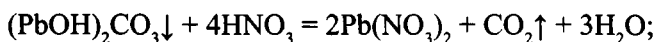
**Реакція з хромат-аніонами.** Йони Плюмбуму утворюють з хромат-аніонами жовтий осад PbCrO<sub>4</sub>.

**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, додають 1—2 краплі розчину K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Осад розчиняється у концентрованому розчині лугу:

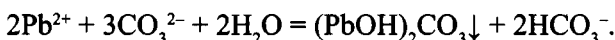




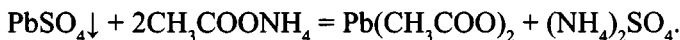
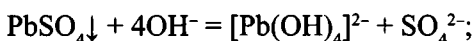
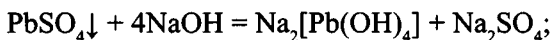
**Реакція з карбонат-аніонами.** Йони Плюмбуму утворюють з карбонат-аніонами білий осад основної солі. Осад  $(\text{PbOH})_2\text{CO}_3$  розчинний у кислотах і лугах:



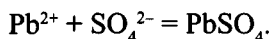
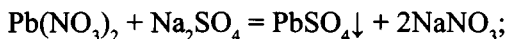
**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , додають 1—2 краплі  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :



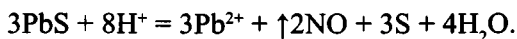
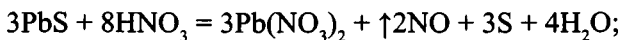
**Реакція з сульфат-аніонами.** Йони Плюмбуму утворюють з сульфат-аніонами білий осад. Осад  $\text{PbSO}_4$  розчинний у лугах або в 30 %-му розчині амоній ацетату:



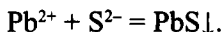
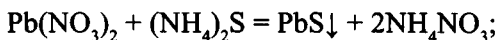
**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , додають 1—2 краплі  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :



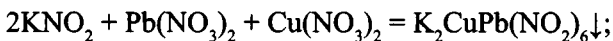
**Реакція з сульфід-аніонами.** Йони Плюмбуму утворюють з сульфід-аніонами чорний осад. Осад розчиняється в гарячій нітратній кислоті:



*Методика виконання.* У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , додають 1—2 краплі  $\text{Na}_2\text{S}$ :



*Мікрокристалічна реакція утворення кубічних кристалів солі  $\text{K}_2\text{CuPb}(\text{NO}_2)_6$ .* На предметне скло вміщують краплю розчину  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , краплю розчину  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  і випарюють. Залишок розчиняють в одній краплі розчину  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , додають один кристалик  $\text{KNO}_2$ . Через кілька хвилин спостерігають утворення кубічних кристалів солі  $\text{K}_2\text{CuPb}(\text{NO}_2)_6$  чорного кольору:



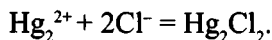
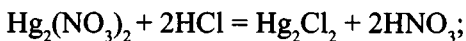
### Реакції на йони $\text{Hg}_2^{2+}$

*Дія групового реагенту.* При взаємодії йонів Меркурію із хлорид-йонами утворюється білий осад. Якщо на білий осад  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  подіяти розчином амоніаку, він почорніє внаслідок утворення дрібнодисперсної металічної ртуті:



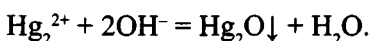
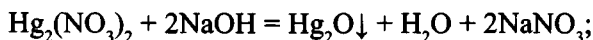
Цю реакцію використовують для визначення  $\text{Hg}_2^{2+}$  та відокремлення катіонів Меркурію(I) від інших катіонів у ході аналізу.

*Методика виконання.* У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ , додають 1—2 краплі розчину  $\text{HCl}$ . Випадає білий осад:

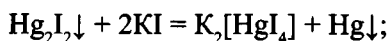


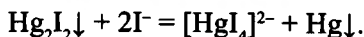
*Реакція з лугами.* Йони Меркурію з лугами утворюють осад  $\text{Hg}_2\text{O}$  чорного кольору.

*Методика виконання.* У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ , додають 1—2 краплі розчину  $\text{NaOH}$ :

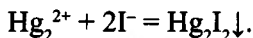
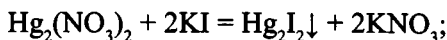


*Реакція з йодідами.* Йони Меркурію утворюють з йодид-аніонами зелений осад. Осад  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  реагує з надлишком реагенту:



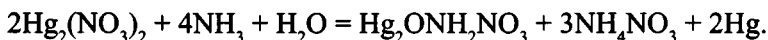


*Методика виконання.* У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ , додають 1—2 краплі  $\text{KI}$ :



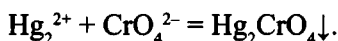
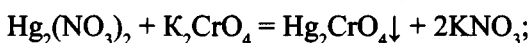
*Реакція з розчином амоніаку.* Йони Меркурію утворюють з розчином амоніаку осад чорного кольору.

*Методика виконання.* У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ , додають 1—2 краплі розчину  $\text{NH}_3$ :



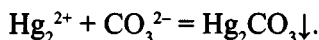
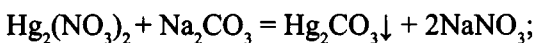
*Реакція з хромат-аніонами.* Йони Меркурію утворюють з хромат-аніонами червоний осад  $\text{Hg}_2\text{CrO}_4$ .

*Методика виконання.* У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ , додають 1—2 краплі розчину  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ :

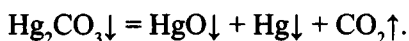


*Реакція з карбонат-аніонами.* Йони Меркурію утворюють з карбонат-аніонами жовтий осад.

*Методика виконання.* У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ , додають 1—2 краплі  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :

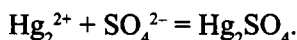
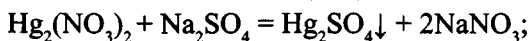


Меркурій(I) карбонат нестійкий і розкладається:



*Реакція з сульфат-аніонами.* Йони Меркурію утворюють з сульфат-аніонами білий осад.

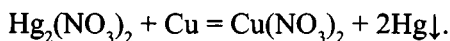
*Методика виконання.* У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ , додають 1—2 краплі  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :



*Реакція «срібної монети».* Металічна мідь витісняє зі сполук металічну ртуть, яка при натиранні утворює блискучу дзеркальну пляму.

Блискуча дзеркальна пляма при нагріванні зникає, оскільки частина ртуті випаровується, а решта — дифундує в глиб металічної міді.

*Методика виконання.* Близько 1 краплі розчину  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  вміщують на ретельно очищену поверхню мідної фольги:



### Систематичний аналіз йонів II аналітичної групи

Систематичний аналіз йонів II аналітичної групи ґрунтується на різній розчинності хлоридів у гарячій і холодній воді, а також на відмінностях у реакціях взаємодії хлоридів Аргентуму і Меркурію з амоніаком.

Дослід	Реагенти і техніка виконання	Аналітичний сигнал
Осадження йонів II аналітичної групи у вигляді хлоридів	До 4—5 крапель аналізованого розчину додають краплями 2M HCl на холоді до повного виділення осаду. Центрифугують. Відокремлюють розчин від осаду	Осад 1: містить $\text{AgCl}\downarrow$ , $\text{PbCl}_2\downarrow$ , $\text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow$
Відокремлення $\text{PbCl}_2$	До осаду додають 10 крапель дистильованої води. Нагрівають. Центрифугують	Осад 2: містить $\text{AgCl}\downarrow$ , $\text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow$ . Розчин 1: містить $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Cl}^-$
Відкриття йонів $\text{Pb}^{2+}$	У розчині 1 визначають йони $\text{Pb}^{2+}$ реакціями з $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , KI або мікрокристалічною реакцією	Спостерігають утворення жовтого осаду $\text{PbCrO}_4\downarrow$ ; реакцію «золотого дощу» $\text{PbI}_2\downarrow$ або чорні кубічні кристали $\text{K}_2\text{CuPb}(\text{NO}_2)_6\downarrow$
Відокремлення $\text{AgCl}$	До осаду 2 додають 5—6 крапель концентрованого розчину амоніаку	Осад 3: містить $\text{HgNH}_2\text{Cl}\downarrow$ , $\text{Hg}\downarrow$ . Розчин 2: містить $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , $\text{Cl}^-$ . Повне розчинення осаду вказує на відсутність йонів $\text{Hg}^{2+}$

Дослід	Реагенти і техніка виконання	Аналітичний сигнал
Відкриття йонів $\text{Ag}^+$	До розчину 2 добавляють краплями $\text{HNO}_3$ до $\text{pH} = 2-3$	Осад 4: містить $\text{AgCl}\downarrow$
Відкриття йонів $\text{Hg}^{2+}$	Якщо осад 3 під час зберігання чорніє, у ньому наявні йони Меркурію. Осад 3 розчиняють у суміші $\text{HCl}$ і $\text{HNO}_3$ і визначають реакціями відновлення до металевої ртуті та осадження хроматами	Пляма металічної ртуті або червоно-цегляний осад $\text{Hg}_2\text{CrO}_4\downarrow$

### Тестові завдання з бази даних ЛП «КРОК 1. Фармація»

Прочитайте тестові запитання з відповідями. Обґрунтуйте правильну відповідь.

- Для визначення якісного складу препарату на зразок досліджуваного розчину подіяли 2M розчином  $\text{HCl}$ . Випав білий осад, розчинний у водному розчині амоніаку. На наявність яких катіонів вказує цей аналітичний ефект?
  - Катіонів Аргентуму(I).
  - Катіонів Плюмбуму(II).
  - Катіонів Меркурію(I).
  - Катіонів Меркурію(II).
  - Катіонів Стануму(II).
- У суміші містяться йони Стронцію та Кальцію. Дією якого реагенту можна розділити ці катіони?
  - Насиченого розчину амоній сульфату.
  - Розчину калій дихромату.
  - Розчину амоній оксалату.
  - Розчину калій хромату.
  - Розчину натрій сульфату.
- При добавлянні до розчину 2M хлоридної кислоти утворився білий аморфний осад, який розчинився в надлишку амоній гідроксиду. Який йон міститься в розчині?
  - Катіон Аргентуму.
  - Катіон Плюмбуму.

- C. Катіон Меркурію(I).  
 D. Катіон Магнію.  
 E. Катіон Барію.
4. До досліджуваного розчину добавили 2M розчин HCl. При цьому утворився білий осад, який під дією розчину амоніаку почорнів. Який катіон міститься в розчині?  
 A.  $\text{Hg}_2^{2+}$ .  
 B.  $\text{Ag}^+$ .  
 C.  $\text{Pb}^{2+}$ .  
 D.  $\text{Ba}^{2+}$ .  
 E.  $\text{Mg}^{2+}$ .
5. До розчину, який містить катіони Меркурію(I), добавили розчин хлоридної кислоти. До утвореного осаду добавили розчин амоніаку, утворився осад. Вкажіть хімічний склад осаду.  
 A.  $[\text{HgNH}_2]\text{Cl} + \text{Hg}$ .  
 B.  $\text{Hg}_2\text{O}$ .  
 C.  $[\text{HgNH}_2]\text{Cl}$ .  
 D.  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ .  
 E.  $\text{HgO}$ .
6. До досліджуваного розчину долили 2M розчин хлоридної кислоти. Випав осад білого кольору, який у результаті обробки концентрованим розчином амоніаку почорнів. Це свідчить про наявність у розчині:  
 A. Катіонів Меркурію(I).  
 B. Катіонів Аргентуму.  
 C. Катіонів Бісмуту.  
 D. Катіонів Меркурію(II).  
 E. Катіонів Плюмбуму.
7. До досліджуваного розчину добавили розчин калій йодиду. Випав золотисто-жовтий осад, який розчиняється в гарячій воді, надлишку реагенту і в оцтовій кислоті. Це свідчить про наявність у розчині:  
 A. Катіонів Плюмбуму.  
 B. Катіонів Аргентуму.  
 C. Катіонів Бісмуту.  
 D. Катіонів Меркурію(II).  
 E. Катіонів Меркурію(I).
8. До другої групи катіонів належать катіони  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ . Вкажіть груповий реагент на другу групу катіонів.  
 A. Розчин HCl.  
 B. Розчин  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

- С. Розчин  $\text{HNO}_3$ .
- Д. Розчин  $\text{NaOH}$ .
- Е. Розчин  $\text{NH}_3$ .

9. В якісному аналізі характерною реакцією на катіони Аргентуму є:
- А. Реакція утворення сирнистого осаду  $\text{AgCl}$ , що розчиняється в розчині амоніаку і знову утворюється при добавлянні  $\text{HNO}_3$ .
  - В. Реакція утворення сирнистого осаду  $\text{AgCl}$ , що розчиняється в кислотах.
  - С. Реакція утворення комплексу, який не руйнується під дією розчину  $\text{HNO}_3$ .
  - Д. Реакція утворення осаду, що розчиняється в нітратній кислоті.
  - Е. Реакція утворення жовтого осаду  $\text{AgI}$ , що не розчиняється в розчині амоніаку.
10. Як називаються реакції і реагенти, що дають можливість за певних умов визначити потрібні йони за наявності інших йонів?
- А. Специфічними.
  - В. Вибірковими.
  - С. Груповими.
  - Д. Характерними.
  - Е. Загальними.

### Катіони III аналітичної групи

Хіміко-аналітична характеристика катіонів III аналітичної групи:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ . Груповий реагент на III аналітичну групу йонів, особливості його застосування. Аналітичні реакції йонів III аналітичної групи:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ . Систематичний хід аналізу катіонів I—III аналітичних груп за кислотно-основною класифікацією.

### *Професійна орієнтація студентів*

Катіони  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Ba}^{2+}$  є компонентами лікарських засобів. Тому вивчення хіміко-аналітичних властивостей катіонів III аналітичної групи є важливим для освіти провізора.

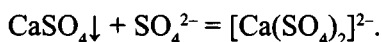
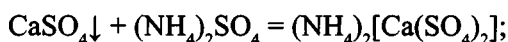
До III аналітичної групи катіонів належать катіони лужноземельних металів:  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , що належать до головної підгрупи другої групи періодичної системи Д.І. Менделєєва. Більшість солей цих катіонів малорозчинні: сульфати, карбонати, хромати, оксалати, фосфати. Для катіонів III аналітичної групи реакції окиснення-відновлення не характерні, вони мають сталий ступінь окиснення. Катіони цієї аналітичної групи не мають забарвлення, більшість їх солей безбарвні. Забарвлені сполуки катіонів III аналітичної групи утворюються лише із

забарвленими аніонами, наприклад: жовтий колір  $\text{BaCrO}_4$  зумовлений відповідним забарвленням іонів  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

Груповим реагентом на катіони III аналітичної групи є розчин сульфатної кислоти. Для зменшення розчинності сульфатів і забезпечення повного осадження  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$  і  $\text{CaSO}_4$  у розчин додають етиловий спирт.

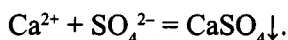
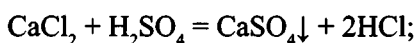
### Реакції на йони $\text{Ca}^{2+}$

**Дія групового реагенту.** При добавлянні до розчину, що містить йони Кальцію, сульфатної кислоти за наявності етилового спирту випадає білий осад.  $\text{CaSO}_4$  розчинний у концентрованих розчинах  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ :



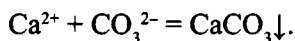
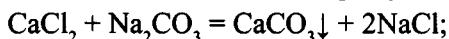
Цю властивість використовують для відокремлення йонів  $\text{Ca}^{2+}$  від  $\text{Sr}^{2+}$  у разі їх одночасної наявності.

**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{CaCl}_2$ , додають 5—6 крапель розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і 5—10 крапель етилового спирту. Випадає білий осад, який не розчиняється в кислотах:

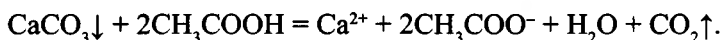
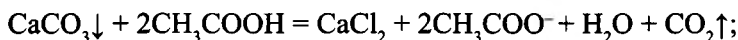
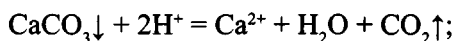
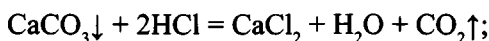


**Реакція з карбонат-аніонами.** Йони Кальцію утворюють з карбонат-аніонами білий осад.

**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{CaCl}_2$ , додають 3—5 крапель розчину  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :

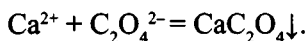
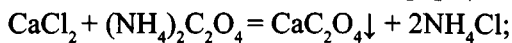


Суміш ділять на дві частини. В одну додають 3—5 крапель  $\text{HCl}$ , в другу — 2—3 краплі розчину  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .  $\text{CaCO}_3$  розчиняється як у  $\text{HCl}$ , так і в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :

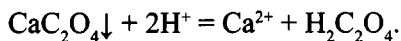
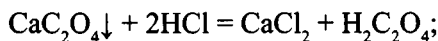


**Реакція з оксалат-аніонами.** Йони Кальцію утворюють з оксалат-аніонами білий осад.

**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{CaCl}_2$ , додають 3—5 крапель розчину  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ :



При добавлянні до осаду 3—5 крапель  $\text{HCl}$  осад розчиняється:



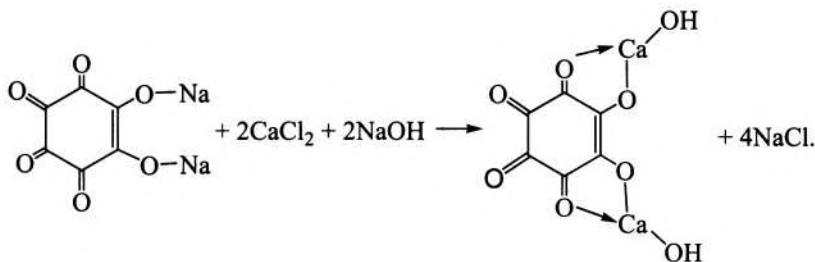
При добавлянні до осаду розчину  $\text{CH}_3\text{COOH}$  осад не розчиняється (на відміну від карбонатів).

**Реакція забарвлення полум'я.** Полум'я під час горіння солі Кальцію має червоний колір.

**Методика виконання.** Ніхромову дротину змочують розчином  $\text{CaCl}_2$  і вносять у полум'я газового пальника.

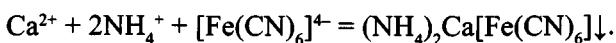
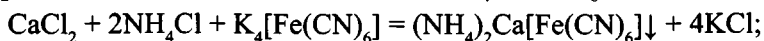
**Дія натрій родизонату.** З йонами III аналітичної групи натрій родизонат утворює забарвлені сполуки за різних умов, що дозволяє виявляти йони Кальцію, Стронцію і Барію без попереднього їх розділення.

З йонами Кальцію у лужному середовищі ( $\text{NaOH}$ ) натрій родизонат утворює осад основного кальцій родизонату фіолетового кольору:



**Дія калій фероціаніду.** Йони Кальцію утворюють з фероціанід-аніонами білий осад.

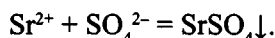
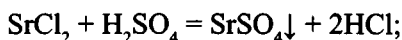
**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{CaCl}_2$ , додають 3—5 крапель розчину  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ :



**Реакції на йони Sr<sup>2+</sup>**

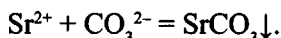
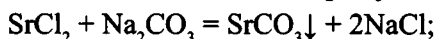
**Дія групового реагенту.** При добавлянні до розчину, що містить йони Стронцію, сульфатної кислоти за наявності етилового спирту випадає білий осад.

**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину SrCl<sub>2</sub>, добавляють 1—2 краплі розчину H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> та 5—10 крапель етилового спирту. Випадає білий осад, який не розчиняється у кислотах:

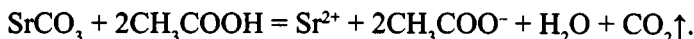
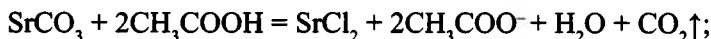
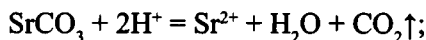


**Реакція з карбонат-аніонами.** Йони Стронцію утворюють з карбонат-аніонами білий осад.

**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину SrCl<sub>2</sub>, добавляють 3—5 крапель розчину Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:

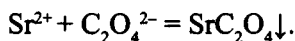
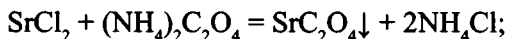


Суміш ділять на дві частини: в одну добавляють 3—5 крапель HCl, в другу — 2—3 краплі розчину CH<sub>3</sub>COOH. Звертають увагу на те, що SrCO<sub>3</sub> розчиняється як в HCl, так і в CH<sub>3</sub>COOH:

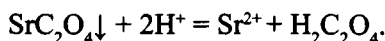
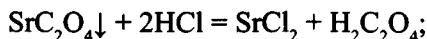


**Реакція з оксалат-аніонами.** Йони Стронцію утворюють з оксалат-аніонами білий осад.

**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину SrCl<sub>2</sub>, добавляють 3—5 крапель розчину (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:



При добавлянні до осаду 3—5 крапель HCl осад розчиняється:



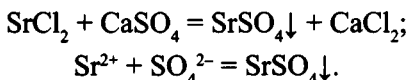
При добавлянні до осаду розчину CH<sub>3</sub>COOH осад не розчиняється (на відміну від карбонатів).

**Реакція забарвлення полум'я.** Сіль стронцію горить червоним полум'ям.

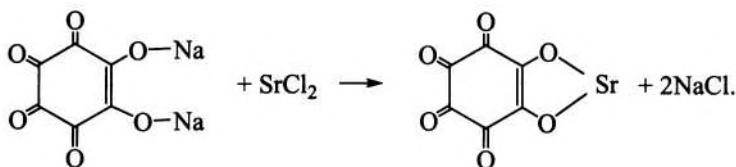
**Методика виконання.** Ніхромову дротину змочують розчином  $\text{SrCl}_2$  і вносять у полум'я газового пальника.

**Дія гіпсової води.** При взаємодії солі Стронцію з гіпсовою водою утворюється білий осад.

**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{SrCl}_2$ , додають 3—5 крапель розчину  $\text{CaSO}_4$  і 5—10 крапель етилового спирту. Випадає білий осад, який не розчиняється в кислотах:



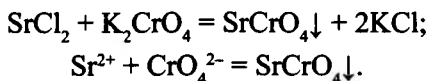
**Дія натрій родизонату.** З йонами Стронцію натрій родизонат утворює у нейтральному середовищі осад стронцію родизонату бурого кольору:



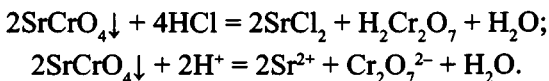
Реакцію проводять краплиним методом. На фільтрувальному папері при взаємодії розчинів солей Стронцію і натрій родизонату утворюється червоно-буре забарвлення, що зникає при добавлянні краплі  $\text{HCl}$  (розчинення осаду). Проведенню реакції не заважає наявність  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (відмінність від  $\text{Ba}^{2+}$ ). Ця властивість дає змогу виявити  $\text{Sr}^{2+}$  за наявності  $\text{Ba}^{2+}$  (йони Кальцію зазначену реакцію дають тільки у лужному середовищі). За наявності солей хромової кислоти  $\text{Ba}^{2+}$  зв'язується в осад  $\text{BaCrO}_4$ , що не реагує з натрій родизонатом.

**Реакція з хромат-аніонами.** Йони Стронцію утворюють з хромат-аніонами жовтий осад.

**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{SrCl}_2$ , додають 3—5 крапель розчину  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ :



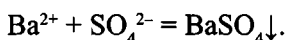
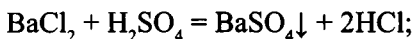
Осад розчиняється у сильних кислотах:



### Реакції на йони $\text{Ba}^{2+}$

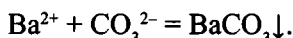
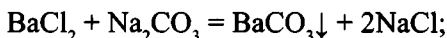
**Дія групового реагенту.** При добавлянні до розчину, що містить йони Барію, сульфатної кислоти за наявності етилового спирту випадає білий осад.

**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{BaCl}_2$ , добавляють 3—5 крапель розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і 5—10 крапель етилового спирту. Випадає білий осад, який не розчиняється у кислотах:

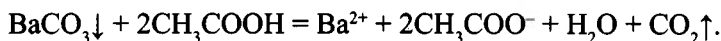
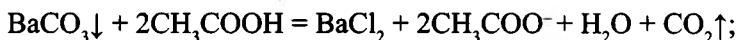


**Реакція з карбонат-аніонами.** Йони Барію утворюють з карбонат-аніонами білий осад.

**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{BaCl}_2$ , добавляють 3—5 крапель розчину  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :

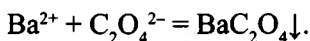
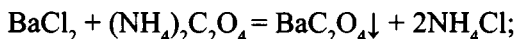


Суміш ділять на дві частини: в одну добавляють 3—5 крапель  $\text{HCl}$ , в другу — 2—3 краплі розчину  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Звертають увагу на те, що  $\text{BaCO}_3$  розчиняється як в  $\text{HCl}$ , так і в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :

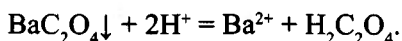
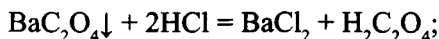


**Реакція з оксалат-аніонами.** Йони Барію утворюють з оксалат-аніонами білий осад.

**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{BaCl}_2$ , добавляють 3—5 крапель розчину  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ :



При добавлянні до осаду 3—5 крапель  $\text{HCl}$  осад розчиняється:



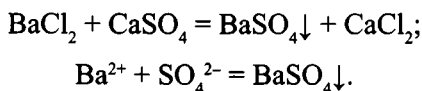
При добавлянні до осаду розчину  $\text{CH}_3\text{COOH}$  осад не розчиняється (на відміну від карбонатів).

**Реакція забарвлення полум'я.** Сіль Барію горить жовто-зеленим полум'ям.

**Методика виконання.** Ніхромову дротину змочують розчином  $\text{BaCl}_2$  і вносять у полум'я газового пальника.

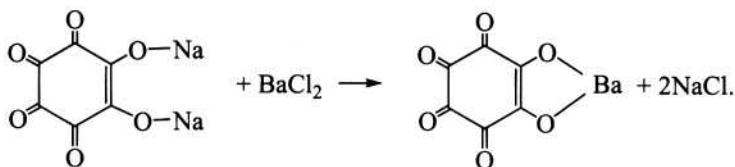
**Дія гіпсової води.** Під час взаємодії йонів Барію з гіпсовою водою утворюється білий осад, який не розчиняється в кислотах.

**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{BaCl}_2$ , додають 1—2 краплі розчину  $\text{CaSO}_4$  та 5—10 крапель етилового спирту:

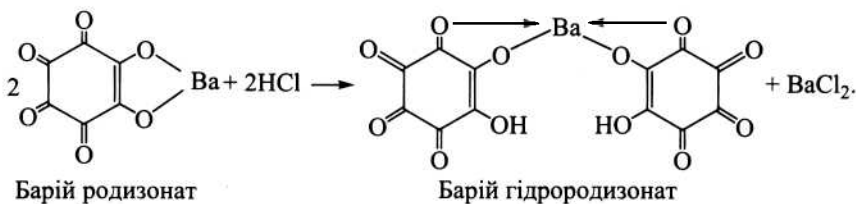


**Дія натрій родизонату.** Натрій родизонат утворює із солями Барію червоний осад барій родизонату.

При нанесенні на фільтрувальний папір краплі нейтрального розчину солі Барію і розчину натрій родизонату з'являється червоно-бура пляма осаду барій родизонату:



При добавлянні краплі  $\text{HCl}$  пляма червоніє внаслідок переходу барій родизонату в барій гідродизонат:



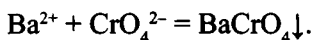
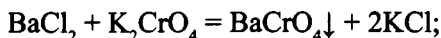
Натрій родизонат можна використати для виявлення  $\text{Ba}^{2+}$  і  $\text{Sr}^{2+}$  у разі їх одночасної наявності.

**Методика виконання.** Краплю розчину, який містить суміш йонів  $\text{Ba}^{2+}$  і  $\text{Sr}^{2+}$ , наносять на папір і додають краплю розчину натрій родизонату. Поява червоно-бурого забарвлення, що переходить у червоне при добавлянні краплі  $\text{HCl}$ , свідчить про наявність йонів  $\text{Ba}^{2+}$ . Якщо

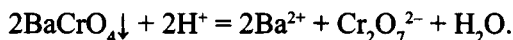
забарвлення при добавлянні HCl зникає — отже, в розчині містяться тільки йони Sr<sup>2+</sup>.

**Реакція з хромат-аніонами.** Йони Барію утворюють з хромат-аніонами жовтий осад.

**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину BaCl<sub>2</sub>, добавляють 3—5 крапель розчину K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>:

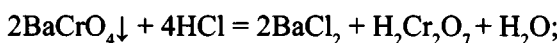
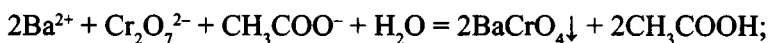
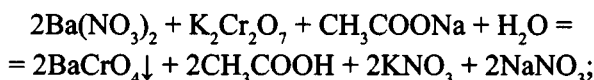


Осад розчиняється у сильних кислотах:

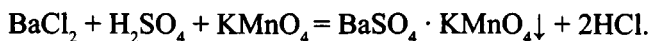


**Реакція з дихромат-аніонами.** Йони Барію утворюють з дихромат-аніонами за наявності солі натрій ацетату жовтий осад. Осад розчиняється у сильних кислотах. В ацетатнокислому середовищі K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> утворює осад лише із солями Барію (на відміну від солей Кальцію та Стронцію).

**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину BaCl<sub>2</sub>, добавляють 3—5 крапель розчину K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:



**Дія сульфатної кислоти і калій перманганату.** Сульфатна кислота у насиченому розчині калій перманганату з йонами Ba<sup>2+</sup> утворює фіолетовий осад, який не знебарвлюється відновниками. Кристали KMnO<sub>4</sub> ізоморфні з кристалами BaSO<sub>4</sub> і тому при випаданні барій сульфату вклинюються у його кристалічну ґратку:



Межа виявлення — 10 мкг барію. Реакції заважають йони Pb<sup>2+</sup>, не заважають йони Ca<sup>2+</sup> та Sr<sup>2+</sup>.

## Систематичний аналіз йонів III аналітичної групи

Систематичний аналіз йонів III аналітичної групи ґрунтується на різній розчинності хроматів катіонів цієї групи, а також на вибіркового осадженні стронцій сульфату під дією амоній сульфату.

Дослід	Реагенти і техніка виконання	Аналітичний сигнал
Осадження сульфат-йонів III аналітичної групи	До 4—5 крапель аналізованого розчину додають краплями 1M $H_2SO_4$ за наявності етилового спирту на холоді до повного виділення осаду. Центрифугують. Перевіряють на повноту осадження	Осад 1: містить $BaSO_4$ , $CaSO_4$ , $SrSO_4$
Переведення сульфатів у карбонати	До осаду 1 додають насичений розчин $Na_2CO_3$ і тривало кип'ячать у порцеляновому тиглі. Дослід проводять тричі до негативної реакції на сульфат-йон	Осад 2: містить $BaCO_3$ , $CaCO_3$ , $SrCO_3$ . Розчин не досліджують
Розчинення карбонатів	Осад 2 розчиняють у 2M розчині $CH_3COOH$	Розчин 1: містить $Ba^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Sr^{2+}$
Відокремлення та відкриття йонів $Ba^{2+}$	До 3 крапель розчину 1 додають 3 краплі розчину $CH_3COONa$ і 5 крапель розчину $K_2Cr_2O_7$ . Суміш нагрівають. Осад відокремлюють фільтруванням	Осад 3: містить $BaCrO_4$ . Розчин 2: містить $Ca^{2+}$ , $Sr^{2+}$ , $Cr_2O_7^{2-}$
Видалення $Cr_2O_7^{2-}$	До розчину 2 додають 10 крапель насиченого розчину $Na_2CO_3$ . Суміш нагрівають. Осад відокремлюють від розчину фільтруванням	Осад 4: містить $SrCO_3$ , $CaCO_3$ . Розчин не досліджують
Розчинення карбонатів кальцію та стронцію	До осаду 4 додають 10 крапель розчину $CH_3COOH$ , нагрівають	Розчин 3: містить $Ca^{2+}$ , $Sr^{2+}$
Відокремлення йонів Стронцію від Кальцію	До розчину 3 додають 20 крапель насиченого розчину $(NH_4)_2SO_4$ . Суміш нагрівають. Осад відокремлюють від розчину фільтруванням	Розчин 4: містить $[Ca(SO_4)_2]^{2-}$ . Осад 5: містить $SrSO_4$

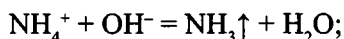
Дослід	Реагенти і техніка виконання	Аналітичний сигнал
Визначення йонів Кальцію	Розчин 4 упарюють і проводять реакцію з $K_4[Fe(CN)_6]$ у середовищі амонійного буферного розчину ( $pH = 9$ )	Спостерігають утворення білого осаду $(NH_4)_2Ca[Fe(CN)_6]$
Визначення йонів Стронцію	Осад 5 після переведення у карбонат багаторазовою обробкою осаду насиченим розчином $Na_2CO_3$ розчиняють у $CH_3COOH$ , проводять реакцію з $(NH_4)_2C_2O_4$	Утворюється білий осад $SrC_2O_4$

### Аналіз суміші катіонів I—III аналітичних груп

Для проведення систематичного аналізу спочатку використовують групові реагенти, за допомогою яких виявляють наявність в аналізованому розчині катіонів відповідних аналітичних груп, а за потреби відокремлюють катіони однієї аналітичної групи від решти катіонів. Після цього за допомогою характерних реакцій виявляють наявність катіонів у розчині.

Відомо, що повну схему систематичного аналізу катіонів за кислотно-основною класифікацією практично ніколи не застосовують під час контролю якості лікарських засобів і лікарської сировини. Лише окремі її елементи іноді використовують у фармацевтичному аналізі. Тому в лабораторній роботі студенти проводять якісний аналіз суміші катіонів I—III аналітичних груп у спрощеному варіанті, який не потребує використання центрифуги для відокремлення осаду від рідкої фази.

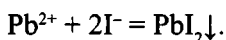
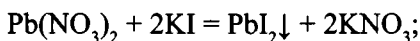
**Виявлення йонів  $NH_4^+$ .** До окремої порції аналізованого розчину у пробірці (2—3 краплі) додають приблизно вдвічі більший об'єм розчину  $NaOH$  чи  $KOH$ . Обережно нагрівають до кипіння. Перевіряють можливе утворення газоподібного  $NH_3$  за запахом або за допомогою змоченого водою червоного лакмусового папірця (чи смужки універсального індикатора). Спостереження: виділяється амоніак:



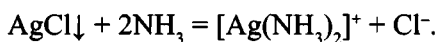
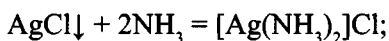
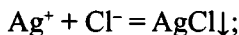
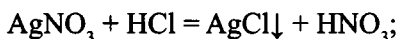
Якщо йони  $NH_4^+$  не виявлено, переходять до наступного етапу якісного аналізу.

*Виявлення йонів II аналітичної групи за допомогою групового реагенту.* До окремої порції аналізованого розчину в пробірці додають 3—5 крапель розчину HCl. Якщо утворився осад, то в аналізованому розчині є йони II аналітичної групи. Тоді в окремих порціях аналізованого розчину за допомогою характерних реакцій визначають, які саме катіони є в аналізованому розчині.

*Виявлення йонів Pb<sup>2+</sup>.* В окремих пробах розчину проводять реакції на йон Плюмбуму з KI (реакція «золотого дощу»):

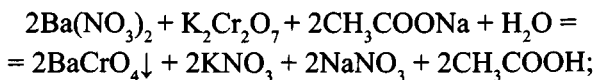


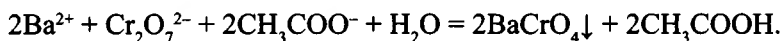
*Виявлення йонів Ag<sup>+</sup>.* До 3—5 крапель розчину додають 1 краплю HCl. Утворюється білий осад. До суміші у пробірці з осадом додають 5—10 крапель розчину амоніаку. Осад розчиняється з утворенням безбарвного аміачного комплексу. При підкисленні нітратною кислотою випадає білий осад AgCl:



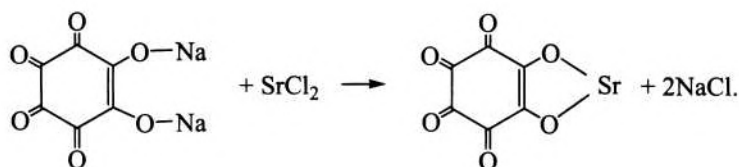
*Виявлення йонів III аналітичної групи за допомогою групового реагенту.* У пробірку вносять 3—5 крапель аналізованого розчину, 3—5 крапель розчину H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і 5—10 крапель етилового спирту. Суміш перемішують. Якщо утворився осад, то в аналізованому розчині є катіони третьої аналітичної групи (Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> або Ba<sup>2+</sup>). Тоді в окремих порціях аналізованого розчину за допомогою характерних реакцій визначають, які саме катіони є в аналізованому розчині.

*Виявлення йонів Ba<sup>2+</sup>.* До 3—5 крапель аналізованого розчину додають 1—2 краплі натрій ацетату, таку само кількість ацетатної кислоти і 3—5 крапель розчину K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. У разі появи жовтого осаду (наявність катіонів Ba<sup>2+</sup>) з окремими порціями аналізованого розчину додатково проводять ще інші (1—2) характерні реакції на йони Барію, наприклад на фільтрувальному папері з натрій родизонатом, з гіпсовою водою:



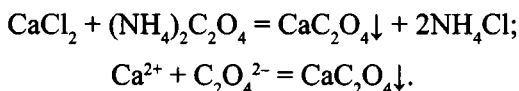


*Виявлення йонів Sr<sup>2+</sup>.* На аркуш фільтрувального паперу наносять краплю аналізованого розчину і краплю свіжоприготовленого 0,2 %-го розчину натрій родизонату. Якщо аналізований розчин містить йони Sr<sup>2+</sup>, то спостерігається утворення червоно-бурої плями:



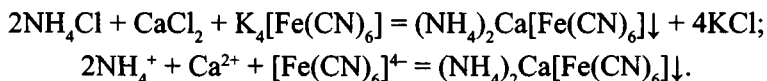
На пляму наносять краплю розчину HCl. Забарвлення плями зникає (за наявності йонів Барію забарвлення не зникає, а перетворюється з бурого на яскраво-червоне).

*Виявлення йонів Ca<sup>2+</sup>.* У пробірку вносять 3 краплі аналізованого розчину, додають краплю розчину ацетатної кислоти і 3 краплі розчину амоній оксалату. Якщо аналізований розчин містить йони Ca<sup>2+</sup>, то випадає білий кристалічний осад кальцій оксалату:



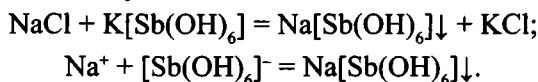
Для достовірності додатково проводять реакцію з розчином K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].

*Методика виконання.* У пробірку вносять 3—4 краплі аналізованого водного розчину, 2—3 краплі розчину амоніаку, нагрівають розчин до кипіння і додають 5—6 крапель свіжоприготовленого насиченого розчину K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. Якщо аналізований розчин містить йони Ca<sup>2+</sup>, випадає білий кристалічний осад:



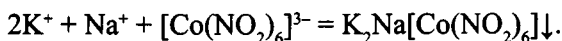
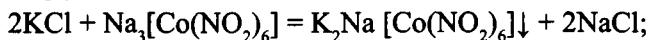
*Виявлення йонів Na<sup>+</sup>.* У пробірку вносять 3—5 крапель аналізованого розчину, додають 3—5 крапель реагенту K[Sb(OH)<sub>6</sub>]. Охолоджують пробірку під краном і труть стінки скляною паличкою.

Якщо аналізований розчин містить йони Na<sup>+</sup>, випадає білий кристалічний осад Na[Sb(OH)<sub>6</sub>]:



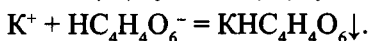
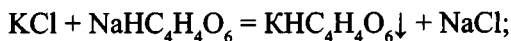
Якщо осад не утворюється, значить йонів  $\text{Na}^+$  в аналізованому розчині немає. Проводять досліди на виявлення йонів  $\text{K}^+$ .

**Виявлення йонів  $\text{K}^+$ .** На предметне скло наносять 1 краплю аналізованого розчину. Поряд наносять 1 краплю розчину реагенту  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ . Об'єднують краплі скляною паличкою. Якщо аналізований розчин містить йони  $\text{K}^+$ , утворюється жовтий кристалічний осад  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ :



Для достовірності додатково проводять реакцію з натрій гідроген-тартратом  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ .

**Методика виконання.** У пробірку переносять 3—5 крапель аналізованого розчину, додають 3—5 крапель розчину  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ . Для утворення осаду пробірку охолоджують під краном і труть її стінки скляною паличкою. Якщо аналізований розчин містить йони  $\text{K}^+$ , випадає білий кристалічний осад:



### Завдання для перевірки знань

1. Яке значення мають попередні дослідження в аналізі суміші катіонів?
2. На чому заснований систематичний хід аналізу суміші катіонів I—III аналітичних груп за кислотно-основною класифікацією?
3. В якій послідовності проводять аналіз суміші катіонів I—III аналітичних груп?
4. Які катіони необхідно визначати в попередніх дослідженнях?
5. Які групові реагенти і за яких умов застосовують для відокремлення катіонів II і III аналітичних груп?
6. Як застосовують в аналізі різницю в розчинності хлоридів катіонів II групи?
7. Як відокремити: а)  $\text{PbCl}_2$  від  $\text{AgCl}$  та  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ; б)  $\text{AgCl}$  від  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ?
8. З якою метою осадження сульфатів кальцію, барію та стронцію проводять за наявності етанолу або ацетону?
9. Як відокремити  $\text{PbSO}_4$  від  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ?
10. З якою метою і яким чином сульфати катіонів III аналітичної групи переводять у карбонати? Чому при цьому необхідно зливати маточний розчин?
11. Чому йони  $\text{Ba}^{2+}$  відокремлюють від йонів  $\text{Sr}^{2+}$  та  $\text{Ca}^{2+}$  за допомогою калій дихромату за наявності ацетатної буферної суміші?
12. Якими характерними реакціями і за яких умов можна визначити катіони I—III аналітичних груп у ході аналізу?

13. Які реакції застосовують для визначення йонів  $Ba^{2+}$  за наявності йонів  $Ca^{2+}$  та  $Sr^{2+}$ ? Чи можна застосовувати для цього реакцію з сульфатами або сульфатною кислотою?
14. Чи можливо визначити йони  $Ca^{2+}$  реакцією з амоній оксалатом за наявності йонів  $Sr^{2+}$  і  $Ba^{2+}$ ?
15. Якою реакцією можна визначити йони  $Ca^{2+}$  за наявності йонів  $Sr^{2+}$  без відокремлення останніх?
16. У якій послідовності і за допомогою яких реакцій можна визначити катіони в таких сумішах катіонів I—III аналітичних груп:

$NH_4^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Sr^{2+}$ ;

$K^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Ba^{2+}$ ;

$Na^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ;

$NH_4^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Ca^{2+}$ ;

$Na^+$ ,  $Hg_2^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ;

$NH_4^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Ba^{2+}$ ;

$K^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ;

$Na^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ;

$Ag^+$ ,  $Hg_2^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ;

$NH_4^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Pb^{2+}$ ;

$K^+$ ,  $Hg_2^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ;

$Hg_2^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ .

### Катіони IV аналітичної групи

Хіміко-аналітична характеристика йонів IV аналітичної групи. Груповий реагент на IV аналітичну групу катіонів, особливості його застосування. Аналітичні реакції катіонів IV аналітичної групи:  $Zn^{2+}$ ;  $Al^{3+}$ ;  $Cr^{3+}$ ;  $Sn^{2+}$ ;  $Sn(IV)$ ;  $As(III)$ ;  $As(V)$ .

### *Професійна орієнтація студентів*

Сполуки Алюмінію, Цинку, Арсену застосовують як лікарські засоби; сполуки Al, Cr, As, Sn широко використовуються у фармацевтичному аналізі. Тому майбутній провізор повинен знати хіміко-аналітичні властивості цієї групи йонів.

До катіонів IV аналітичної групи належать катіони *p*-елементів:  $Al^{3+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Sn(IV)$ ,  $As(V)$ ,  $As(III)$  та *d*-елементів:  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ . Вони утворюють багато малорозчинних сполук (сульфіди, фосфати, карбонати, гідроксиди тощо). Йони *p*-елементів ( $Sn^{2+}$ ,  $Sn(IV)$ ,  $As(V)$ ,  $As(III)$ ) та *d*-елементів ( $Cr^{3+}$ ) здатні вступати у реакції окиснення-відновлення, які використовують під час аналізу для відокремлення та відкриття йонів цих елементів.

NaOH є груповим реагентом на йони IV аналітичної групи. Під дією NaOH чи KOH утворюються осаді гідроксидів катіонів IV групи (крім Арсену): зелений  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , білі  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  і  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ . Гідроксиди йонів IV аналітичної групи мають амфотерні властивості, реагують з розчинами сильних основ (утворюють розчинні гідроксокомплексні солі), а також з кислотами (крім Арсену).

Аналітичний ефект дії групового реагенту на катіони IV аналітичної групи виявляється так: при поступовому добавлянні групового реагенту (NaOH чи KOH) спочатку утворюється осад, який у надлишку групового реагенту розчиняється (відмінність від катіонів V та VI аналітичних груп).

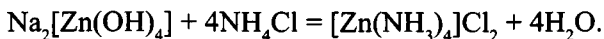
Особливі властивості виявляють сполуки Арсену. Залежно від pH середовища Арсен(III) і Арсен(V) можуть перебувати в розчинах у різній формі внаслідок виражених амфотерних властивостей, більше зміщених у бік кислотних властивостей, особливо для Арсену(V). У розчинах, що мають сильнокислу реакцію середовища, Арсен(III) перебуває переважно у вигляді катіонів. У слабкокислому середовищі Арсен(III) і Арсен(V) існують у вигляді аніонів  $\text{AsO}_2^-$  та  $\text{AsO}_3^-$ . У лужному середовищі утворюються солі арсенітної кислоти  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  (арсеніти) або арсенатної кислоти  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  (арсенати). Тому виявлення Арсену у вигляді катіонів проводять у сильнокислому середовищі. У слабкокислому, нейтральному або лужному середовищі Арсен виявляють у вигляді аніонів.

### Реакції на йони $\text{Zn}^{2+}$

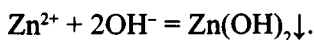
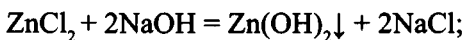
**Дія групового реагенту.** При добавлянні до розчину, що містить йони Цинку, розбавленого натрій гідроксиду випадає білий аморфний осад цинк гідроксиду. Реакцію проводять за наявності  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Гідроксид має амфотерні властивості, тому він розчиняється у надлишку лугу, утворюючи гідроксокомплексні аніони:



При добавлянні концентрованого  $\text{NH}_4\text{Cl}$  до розчину гідроксокомплексної солі  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$  осад  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  не утворюється. Тільки йони Цинку в таких умовах утворюють розчинні амоніачні комплексні катіони  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ :

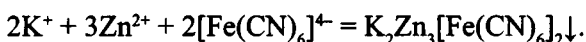
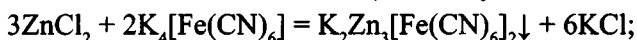


*Методика виконання.* У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $ZnCl_2$ , добавляють 1—2 краплі розчину  $NaOH$ . Випадає білий аморфний осад:

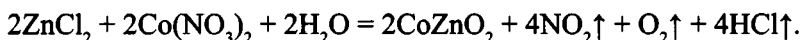


*Реакція з калій фероціанідом.* При добавлянні до солі Цинку розчину  $K_4[Fe(CN)_6]$  випадає білий осад.

*Методика виконання.* У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $ZnCl_2$ , добавляють 1 краплю розчину  $K_4[Fe(CN)_6]$ :

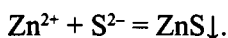
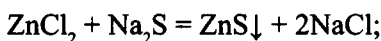


*Утворення «зелені Рінмана».* Внаслідок спалювання папірця, просоченого сіллю Цинку та сіллю Кобальту, утворюється зелений попіль — “зелень Рінмана”:



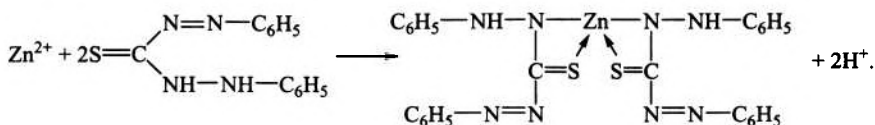
*Методика виконання.* На смужку фільтрувального паперу наносять 1 краплю розчину  $ZnCl_2$ , підсушують і добавляють 1 краплю розчину  $Co(NO_3)_2$ , знову підсушують, спалюють папірець. Утворюється попіль, забарвлений у зелений колір кобальту цинкатом.

*Реакція з сульфідами.* При взаємодії солі Цинку із сульфідами утворюється білий осад:



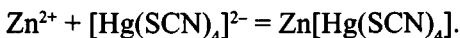
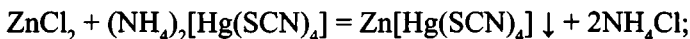
*Методика виконання.* У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $ZnCl_2$ , добавляють 1 краплю розчину  $Na_2S$ .

*Дія дитизону.* Дитизон (дифенілкарбазон) утворює з йонами Цинку в хлороформі або чотирехлористому вуглеці внутрішньокмплесну сполуку яскраво-червоного кольору. Реакція дозволяє відкривати катіони Цинку за наявності інших катіонів IV групи:



**Методика виконання.** До 1—2 крапель розчину  $ZnCl_2$  додають 1—2 краплі 20 %-го розчину  $Na_2S_2O_3$  і доводять реакцію розчину до  $pH = 4—5$  20 %-м розчином  $CH_3COOH$ . Додають 5—10 крапель 0,02 %-го розчину дитизону в  $CCl_4$  та обережно збовтують суміш.

**Дія амоній тетратіоціаномеркурату.** Сіль амоній тетратіоціаномеркурат утворює з солями Цинку в слабкокислому середовищі білий кристалічний осад  $Zn[Hg(SCN)_4]$ :



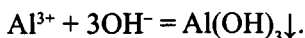
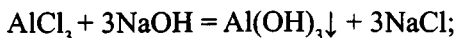
Осад розчиняється у сильних кислотах і розкладається лугами з утворенням жовтого осаду  $HgO$ . Межа виявлення — 30 мкг цинку. За наявності йонів  $Cu^{2+}$  утворюються ізоморфні кристали фіолетового кольору, за наявності  $Co^{2+}$  — від голубого до синього залежно від концентрації йонів  $Co^{2+}$ . Слід мати на увазі, що йони  $Co^{2+}$  і  $Cu^{2+}$  за високих концентрацій утворюють з  $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$  осадів відповідно синього і трав'янисто-зеленого кольору. Заважають реакції великі кількості  $Ni^{2+}$  і  $Fe(II, III)$  через утворення забарвлених осадів, а також йони  $Sn^{2+}$ , які відновлюють йони  $Hg^{2+}$  до йонів  $Hg_2^{2+}$  з утворенням осаду  $Hg_2Cl_2$ .

### Реакції на йони $Al^{3+}$

**Дія групового реагенту.** При додаванні до розчину, що містить йони Алюмінію, розбавленого натрій гідроксиду випадає білий аморфний осад алюміній гідроксиду. Реакцію проводять за наявності  $H_2O_2$ . Гідроксид має амфотерні властивості, тому він розчиняється у надлишку луку, утворюючи гідроксокомплексні аніони:

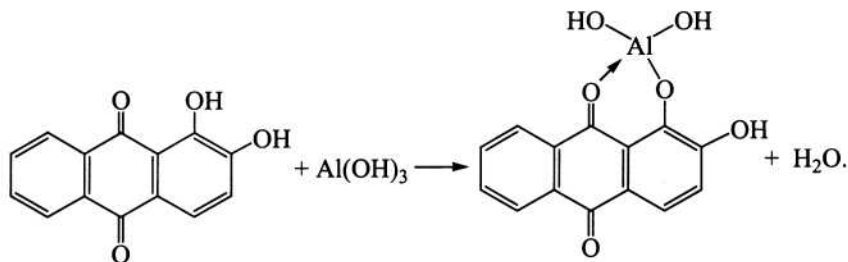
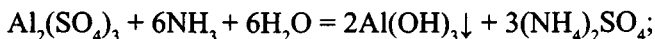


**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $AlCl_3$ , додають 1—2 краплі розчину  $NaOH$ . Випадає білий аморфний осад:



**Реакція з органічним розчинником «алізариновий червоний S».** Алізарин — 1,2-діоксіантрахінон, а також деякі його похідні при взаємодії з йонами Алюмінію в амонійному середовищі утворюють мало-

розчинні комплексні сполуки яскраво-червоного кольору. Комплекси не руйнуються при добавлянні ацетатної кислоти. Реакція високочутлива: поріг визначення — 0,5 мкг:



Заважають йони  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ .

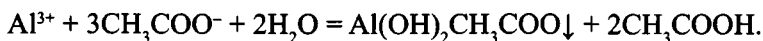
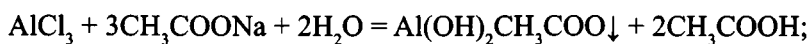
**Методика виконання.** На фільтрувальний папір наносять 1 краплю розчину  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , підсушують і наносять 1 краплю розчину  $\text{NH}_3$ . Потім на те саме місце наносять 1 краплю реактиву «алізариновий червоний S». Утворюється червона пляма.

**Утворення «тенарової сині».** При спалюванні папірця, просоченого сіллю Алюмінію та сіллю Кобальту, утворюється синій попіл — «тенарова синь». Синє забарвлення попелу зумовлене утвореним кобальт алюмінатом  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ :

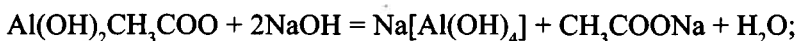


**Методика виконання.** На смужку фільтрувального паперу наносять 1—2 краплі розчину  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , підсушують і наносять на те саме місце 1—2 краплі розчину  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , підсушують і спалюють фільтрувальний папір.

**Дія натрій ацетату.** Йони Алюмінію з натрій ацетатом при нагріванні утворюють білий осад основної солі Алюмінію:



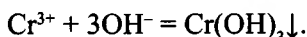
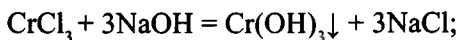
Осад розчинний у надлишку гідроксидів калію або натрію:



*Методика виконання.* У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{AlCl}_3$ , додають 1—2 краплі розчину  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Пробірку нагрівають до кипіння.

### Реакції на йони $\text{Cr}^{3+}$

*Дія групового реагенту.* При добавлянні до розчину, що містить йони Хрому, розбавленого натрій гідроксиду випадає сіро-зелений аморфний осад хром гідроксиду:

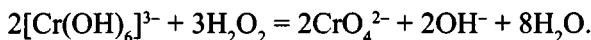


Гідроксид має амфотерні властивості, тому він розчиняється у надлишку лугу, утворюючи гідроксокомплексні аніони:



*Методика виконання.* У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{CrCl}_3$ , додають 1—2 краплі розчину  $\text{NaOH}$ .

*Дія окисників.* Йони  $\text{Cr}^{3+}$  при взаємодії з окисниками (гідроген пероксидом, калій перманганатом тощо) окиснюються до хромат-аніонів  $\text{CrO}_4^{2-}$  або до дихромат-аніонів  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , які забарвлюють розчин у жовтий або жовтогарячий колір:

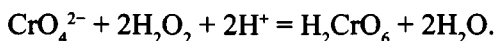
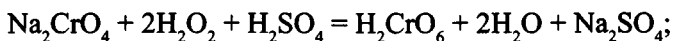


*Методика виконання.* У пробірку вносять 2—3 краплі розчину солі Хрому(III), додають 4—5 крапель розчину  $\text{NaOH}$ , 2—3 краплі розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$  і нагрівають до зміни зеленого забарвлення розчину (колір гідроксокомплексів  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ ) на жовте (колір хромат-йонів  $\text{CrO}_4^{2-}$ ).

Розчин використовують для виконання реакції отримання надхромової кислоти (див. наступний дослід).

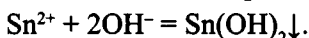
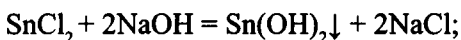
*Утворення надхромової кислоти.* Жовтий розчин, отриманий попередньо, нагрівають до кипіння, охолоджують під струменем холодної води, додають 5 крапель гідроген пероксиду і ~0,5 мл ізоамілового спирту або суміші амілового спирту з діетиловим етером. Суміш ретельно перемішують і додають 5 крапель розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Верхній органічний шар забарвлюється в інтенсивно-синій колір:



### Реакції на йони $\text{Sn}^{2+}$

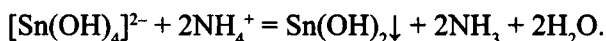
*Дія групового реагенту.* При добавлянні до розчину, що містить йони Стануму(II), розбавленого натрій гідроксиду випадає білий аморфний осад станум(II) гідроксиду:



Гідроксид має амфотерні властивості, тому він розчиняється у надлишку лугу, утворюючи гідроксокомплексні аніони:



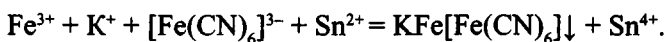
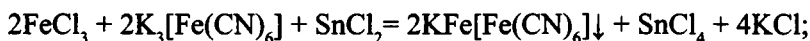
У разі добавляння концентрованого розчину  $\text{NH}_4\text{Cl}$  знов осаджується  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ :



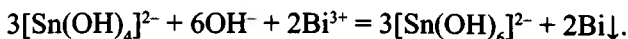
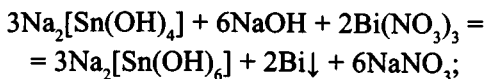
*Методика виконання.* У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{SnCl}_2$ , добавляють 3—5 крапель розчину  $\text{NaOH}$ .

*Відновні властивості йонів  $\text{Sn}^{2+}$ .* При взаємодії з окисниками йони  $\text{Sn}^{2+}$  окиснюються до йонів  $\text{Sn}^{4+}$ .

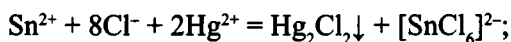
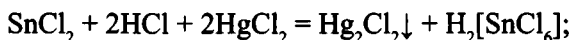
*Методика виконання.* У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{FeCl}_3$  і 1—2 краплі  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . До суміші добавляють 1 краплю розчину  $\text{SnCl}_2$ . Утворюється синій осад  $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\downarrow$ :



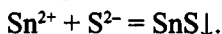
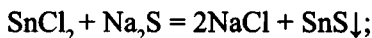
*Характерна реакція з  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ .* У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{SnCl}_2$  і добавляють краплями розчин  $\text{NaOH}$ . Спочатку випадає білий осад  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ , який з подальшим добавлянням  $\text{NaOH}$  розчиняється. До отриманого лужного розчину добавляють 1—2 краплі розчину  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ . При перемішуванні суміші випадає чорний осад металічного бісмуту в тонкодисперсному стані:



**Характерна реакція з  $\text{HgCl}_2$ .** У пробірку вносять 3—5 крапель хлориднокислого розчину  $\text{SnCl}_2$ , додають 2—3 краплі розчину  $\text{HgCl}_2$ . Випадає білий осад  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , який поступово чорніє внаслідок утворення тонкодисперсної металічної ртуті:

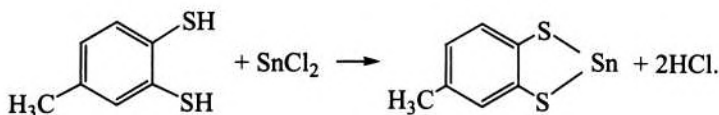


**Реакція з сульфід-йонами.** При взаємодії йонів  $\text{Sn}^{2+}$  з сульфід-йонами випадає темно-коричневий осад  $\text{SnS}$ :



**Методика виконання.** До кількох крапель розчину  $\text{SnCl}_2$  додають кілька крапель розчину  $\text{Na}_2\text{S}$ .

**Дія дитіолу.** Йони  $\text{Sn}^{2+}$  з дитіолом утворюють сполуку червоного кольору:

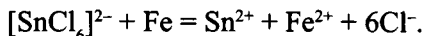


**Методика виконання.** До кількох крапель розчину  $\text{SnCl}_2$  додають кілька крапель дитіолу.

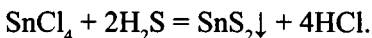
### Реакції на йони $\text{Sn}(\text{IV})$

Станум(IV) зазвичай відкривають, заздалегідь відновивши його металічним залізом, магнієм, алюмінієм до Стануму(II). Потім проводять реакції, характерні для Стануму(II), так, як описано вище.

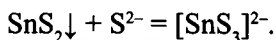
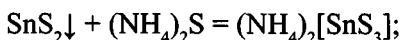
**Відновлення Стануму(IV) до Стануму(II).** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину солі Стануму(IV), додають 2—3 краплі концентрованої  $\text{HCl}$ , трохи залізних ошурок і нагрівають суміш до кипіння. Через 5 хвилин на фільтрі відокремлюють розчин від металічного заліза, що залишилося. У фільтраті відкривають Станум(II) так, як описано вище:



**Реакція з  $\text{H}_2\text{S}$ .** При взаємодії солі Стануму(IV) із сульфідами або сірководневою водою утворюється жовтий осад  $\text{SnS}_2$ :

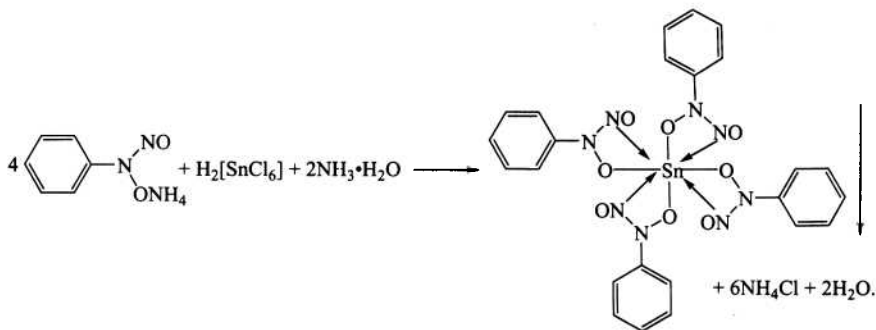


Осад  $\text{SnS}_2$  реагує з розчином  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  з утворенням розчинної тіосо-лі  $(\text{NH}_4)_2[\text{SnS}_3]$  (відмінність від  $\text{Sn}^{2+}$ ):

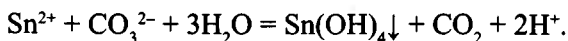
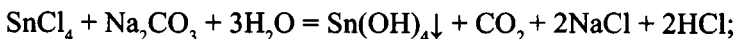


**Методика виконання.** У пробірку переносять 3—4 краплі хлорид-нокислого розчину  $\text{SnCl}_4$  і додають краплями сірководневу воду. Випадає жовтий осад.

**Реакція з купфероном.** Купферон (амонійна сіль N-нітрозофеніл-гідроксиламіну) з йонами Стануму(IV) утворює важкорозчинну сполуку жовтого кольору:



**Дія карбонатів.** Йони  $\text{Sn(IV)}$  утворюють з карбонат-аніонами білий осад:

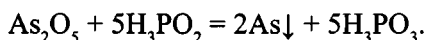
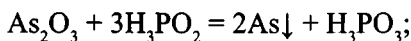
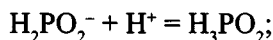
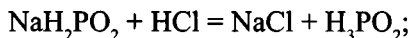


**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{SnCl}_4$ , додають 3—5 крапель розчину  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

**Реакції йонів  $\text{As}^{3+}$  та  $\text{As(V)}$** 

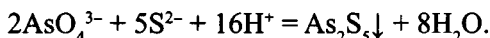
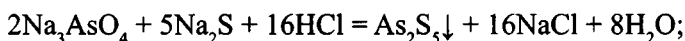
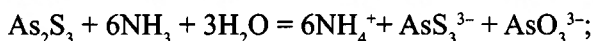
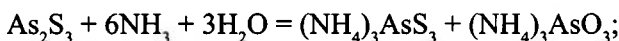
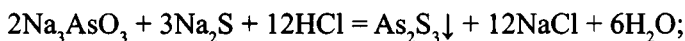
**Реакція з натрій гіпофосфітом.** Йони  $\text{As}^{3+}$  та  $\text{As(V)}$  з сіллю натрій гіпофосфітом утворюють осад бурого кольору.

**Методика виконання.** 5 мл аналізованого розчину нагрівають на водній бані з таким самим об'ємом реактиву гіпофосфіту; утворюється коричневий осад:



**Реакція з сульфідами.** Сульфіди в сильнокислому середовищі із солями  $\text{As}^{3+}$  та  $\text{As(V)}$  утворюють осади  $\text{As}_2\text{S}_3$  та  $\text{As}_2\text{S}_5$  жовтого кольору.

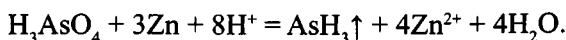
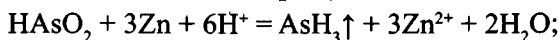
**Методика виконання.** До 0,3 мл розчину, що містить близько 30 мг арсеніт-йона ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ), додають 0,5 мл розбавленої  $\text{HCl}$  і 0,1 мл розчину  $\text{Na}_2\text{S}$ ; утворюється жовтий осад, нерозчинний у хлористоводневій концентрованій кислоті, розчинний у розчині амоніаку:



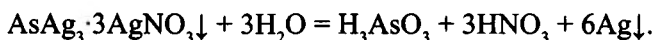
**Реакція з гранульованим цинком.** Відновні властивості йонів Арсену.

**Методика виконання.** До 3—4 крапель розчину, що містить арсеніт- або арсенат-йони, додають 2—3 шматочки гранульованого  $\text{Zn}$ , кілька крапель 4М  $\text{HCl}$ . Накривають пробірку фільтрувальним папером, змоченим розчином  $\text{AgNO}_3$ . Через 1—3 хвилини на папері з'являється спочатку жовта, потім чорна пляма.

Відновлення арсеніт- та арсенат-йонів до  $\text{AsH}_3$  проводять металічним  $\text{Mg}$  або  $\text{Zn}$  у 2М  $\text{HCl}$  або 1М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

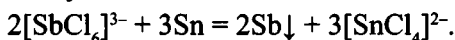


Виявити  $\text{AsH}_3$  можна за утворенням забарвлених сполук з  $\text{AgNO}_3$ . Спочатку утворюється осад  $\text{AsAg}_3 \cdot 3\text{AgNO}_3$  жовтого кольору, який потім чорніє, переходячи в  $\text{Ag}$ :

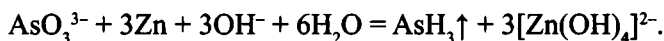
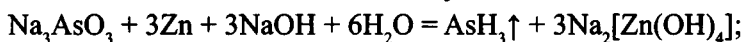


Замість  $\text{AgNO}_3$  можна використовувати  $\text{HgBr}_2$  або  $\text{HgCl}_2$ . З  $\text{HgBr}_2$  утворюються  $\text{AsH}(\text{HgBr})_2$  жовтого кольору,  $\text{As}(\text{HgBr})_3$  — коричневого кольору,  $\text{As}_2\text{Hg}_3$  — чорного кольору. З  $\text{HgCl}_2$  утворюються хлормеркурарсини  $\text{AsH}_2(\text{HgCl})$ ,  $\text{AsH}(\text{HgCl})_2$ ,  $\text{As}(\text{HgCl})_3$ , якщо мало  $\text{AsH}_3$  — то  $\text{As}_2\text{Hg}_3$ .

Виявленню  $\text{As}$  заважає  $\text{Sb}$  (утворюється газоподібний  $\text{SbH}_3$ , який реагує аналогічно  $\text{AsH}_3$ ), сульфід-йони (утворюється  $\text{H}_2\text{S}$ , який з  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{HgBr}_2$  і  $\text{HgCl}_2$  дає чорні осадки сульфідів). За наявності  $\text{Sb(III)}$  для відновлення замість  $\text{Mg}$  або  $\text{Zn}$  застосовують  $\text{Sn}$ . Тоді  $\text{Sb(III)}$  відновлюється не до  $\text{SbH}_3$ , а до  $\text{Sb}$ :

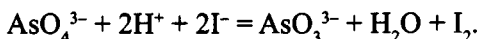
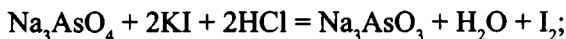


Ще можна відновлювати Арсен у лужному середовищі металічним  $\text{Al}$  або  $\text{Zn}$ . У лужному середовищі до  $\text{AsH}_3$  відновлюється тільки  $\text{AsO}_3^{3-}$ :



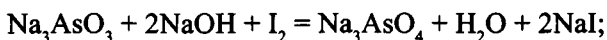
**Дія йодидів.** При взаємодії йонів  $\text{AsO}_4^{3-}$  з йодидами виділяється вільний йод.

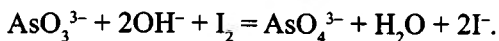
**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ , додають 3—5 крапель розчину  $\text{KI}$ : арсенат-йон у середовищі концентрованої  $\text{HCl}$  окиснює розчин  $\text{KI}$ . Йод, що виділяється, забарвлює шар хлороформу у фіолетовий колір:



**Дія розчину  $\text{I}_2$ .** При взаємодії з окисниками йони  $\text{AsO}_3^{3-}$  окиснюються до  $\text{AsO}_4^{3-}$ .

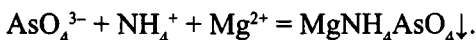
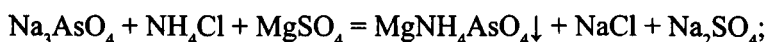
**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$ , додають 3—5 крапель розчину  $\text{I}_2$  і 1 краплю  $\text{NaOH}$ . Арсеніт-аніони в слабколужному середовищі знебарвлюють розчин йоду:



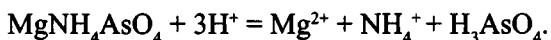


**Дія розчину  $\text{MgSO}_4$  за наявності розчину  $\text{NH}_3$ .** При взаємодії арсенат-йонів з магnezіальною сумішшю утворюється білий осад, який розчиняється в сильних кислотах.

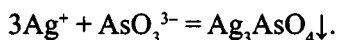
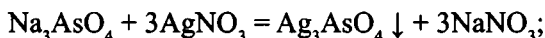
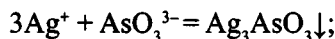
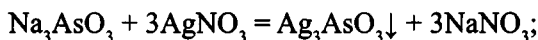
**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ , додають 3—5 крапель розчину  $\text{MgSO}_4$  і 1 краплю  $\text{NH}_3$ . Утворюється білий кристалічний осад:



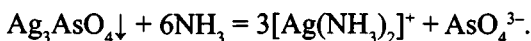
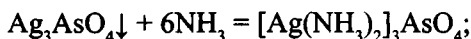
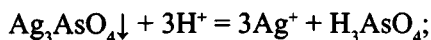
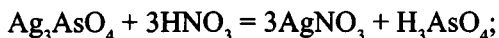
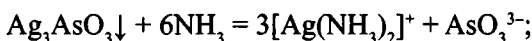
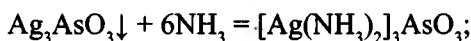
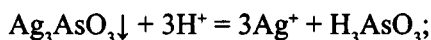
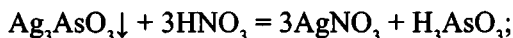
$\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$  розчиняється у розбавленій хлористоводневій кислоті:



**Дія розчину  $\text{AgNO}_3$ .** Йони Аргентуму з арсеніт-аніонами та арсенат-аніонами утворюють осаді жовтого і шоколадного кольору:



Осади розчиняється в  $\text{HNO}_3$  або у розчині  $\text{NH}_3$ :



**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину солі Арсену, додають 3—5 крапель розчину  $\text{MgSO}_4$  та 1 краплю  $\text{NH}_3$ .

### Систематичний аналіз йонів IV аналітичної групи

Аналіз ґрунтується на використанні групового реагенту NaOH за наявності H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, на реакціях окиснення-відновлення, на різних гідролітичних активностях йонів.

Дослід	Реагенти і техніка виконання	Аналітичний сигнал
Осадження йонів IV групи у вигляді гідроксидів та розчинення осадів у надлишку реагенту	До 10—15 крапель аналізованого розчину додають 5 крапель 3 %-го H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> та 6M розчину NaOH до повного розчинення осаду. Нагрівають у порцеляновій чашці до повного видалення надлишку H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Розчин 1: містить [Al(OH) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> , [Sn(OH) <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> ; CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ; [Zn(OH) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> ; AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (жовтий розчин за наявності Cr <sup>3+</sup> , безбарвний розчин за відсутності Cr <sup>3+</sup> )
Осадження Al(OH) <sub>3</sub> та Sn(OH) <sub>4</sub>	До розчину 1 додають 1 кристалик NH <sub>4</sub> Cl до появи специфічного запаху NH <sub>3</sub> . Упарюють до невеликого об'єму	Осад 1: містить Al(OH) <sub>3</sub> , Sn(OH) <sub>4</sub> . Розчин 2: містить [Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
Розчинення осаду 1	Осад 1 розчиняють у 2M HCl	Розчин 3: містить Al <sup>3+</sup> ; [SnCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>
Визначення йонів Al <sup>3+</sup> , Sn <sup>2+</sup>	Розчин 3 кип'ятять із залізними ошурками. Після охолодження фільтрують розчин. До фільтрату додають надлишок 6M розчин NaOH (pH > 10) після видалення Fe(OH) <sub>2</sub> визначають Sn <sup>2+</sup> реакцією з Bi <sup>3+</sup>	Чорний осад Bi
Осадження цинк гідрокарбонату	Розчин 2 нагрівають при добавлянні Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> до повного виділення NH <sub>3</sub>	Осад 2: містить (ZnOH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . Розчин 4: містить CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ; AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
Розчинення осаду 2	Осад 2 розчиняють у 2M розчині HCl	Розчин 5: містить йони Zn <sup>2+</sup>

Дослід	Реагенти і техніка виконання	Аналітичний сигнал
Визначення йонів $Zn^{2+}$ у розчині 5	У розчині 5 визначають йони $Zn^{2+}$ реакцією з дитизином	Спостерігають малиново-червоне забарвлення
Визначення йонів $CrO_4^{2-}$ і $AsO_4^{3-}$ у розчині 4	У розчині 4 визначають $CrO_4^{2-}$ реакцією утворення надхромової кислоти. Проводять якісні реакції на визначення йонів $AsO_4^{3-}$ , наприклад з гіпофосфітом	Спостерігають появу синього кольору органічного розчинника. У разі наявності йонів $AsO_4^{3-}$ утворюється бурий осад

### Катіони V аналітичної групи

Хіміко-аналітична характеристика йонів V аналітичної групи. Груповий реагент на V аналітичну групу йонів, особливості його застосування. Аналітичні реакції катіонів V аналітичної групи:  $Mn^{2+}$ ;  $Mg^{2+}$ ;  $Fe^{2+}$ ;  $Fe^{3+}$ ;  $Bi^{3+}$ ;  $Sb(III)$ ;  $Sb(V)$ .

### Професійна орієнтація студентів

Сполуки Феруму, Бісмуту, Магнію входять до складу лікарських засобів «Де-нол», «Гастро-норм», «Аспаркам», «Панангін» та ін. Окремі йони —  $Sb(III)$ ,  $Sb(V)$ ,  $Mn^{2+}$  застосовують у якісному і кількісному аналізі, зокрема сполуки  $Sb(III)$ ,  $Sb(V)$  застосовуються як проявники хроматограм багатьох класів органічних сполук. Тому майбутній провізор має володіти теоретичними знаннями і практичними навичками хіміко-аналітичних властивостей катіонів цієї аналітичної групи.

До V аналітичної групи належать  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Sb(III)$ ,  $Sb(V)$ . Груповим реагентом на йони V аналітичної групи є розчини лугів. Груповий реагент осаджує гідроксиди катіонів V групи: зелений  $Fe(OH)_2$ , жовтий  $Fe(OH)_3$ , білі  $Bi(OH)_3$ ,  $Sb(OH)_3$ ,  $SbO(OH)_3$ . Особливістю осадів  $Fe(OH)_2$  і  $Mn(OH)_2$  є те, що на повітрі вони швидко буріють унаслідок окиснення киснем повітря до  $Fe(OH)_3$  та  $MnO(OH)_2$ . Осади гідроксидів катіонів V аналітичної групи різняться за розчинністю. У лугах вони не розчиняються, за винятком свіжоосадженого  $Sb(OH)_3$ , який перетворюється на розчинну гідросокомплексну сіль, наприклад  $K_3[Sb(OH)_6]$ . Гідроксиди  $Fe(OH)_2$  і  $Mg(OH)_2$  розчиняються у солях амонію. Якщо у розчині є багато солей амонію, то  $Fe(OH)_2$  і  $Mg(OH)_2$  не

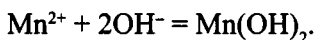
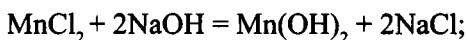
осаджуються. Усі гідроксиди катіонів V аналітичної групи розчинні в сильних кислотах з утворенням відповідних солей. Різні розчинності гідроксидів у розчинах солей амонію, в кислотах, а також окисно-відновні властивості використовують в аналізі катіонів V аналітичної групи.

Більшість катіонів V аналітичної групи безбарвні (за винятком  $\text{Fe}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$ ). Солі  $\text{Fe}^{3+}$  мають буро-жовтий колір, а  $\text{Fe}^{2+}$  — блідо-зелений.

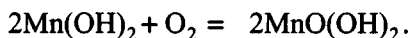
### Реакції іонів $\text{Mn}^{2+}$

**Дія групового реагенту.** При взаємодії іонів Мангану з розчинами лугів утворюється осад білого кольору.

**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{MnCl}_2$ , додають кілька крапель розчину  $\text{NaOH}$ . Випадає білий осад:



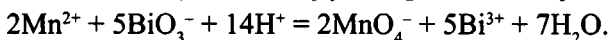
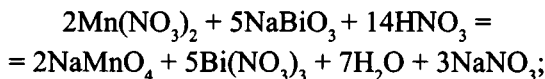
На повітрі  $\text{Mn(OH)}_2$  поступово окиснюється киснем повітря, осад буріє:



Білий осад

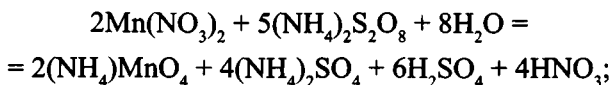
Темно-коричневий осад

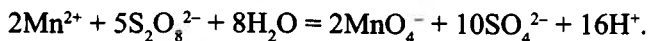
**Дія окисників.** При взаємодії окисників ( $\text{NaBiO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{PbO}_2$ ) з йонами Мангану останні окиснюються до  $\text{MnO}_4^-$ . Розчин забарвлюється у малиново-фіолетовий колір:



**Методика виконання.** 1. У пробірку вносять 5—10 крапель концентрованої  $\text{HNO}_3$ , додають кілька крупинок  $\text{NaBiO}_3$ . Суміш перемішують і додають 1 краплю  $\text{Mn(NO}_3)_2$ .

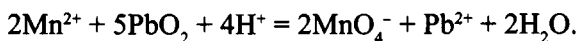
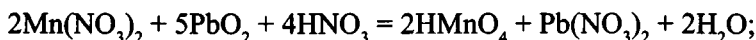
2. У пробірку вносять ~0,5 мл насиченого розчину  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , додають ~2 мл розчину  $\text{HNO}_3$ , 1—2 краплі розчину  $\text{AgNO}_3$  і 2—3 краплі концентрованого розчину  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Суміш нагрівають до кипіння і додають лише 1 краплю розбавленого розчину солі  $\text{Mn(NO}_3)_2$ . Розчин забарвлюється в малиновий колір:



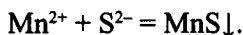
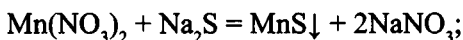


Реакцію проводять за наявності каталізатора — йонів  $\text{Ag}^+$ . У гарячому розчині можливе розкладання перманганат-йонів, тому потрібно добавляти  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , яка сповільнює цей процес розкладання.

3. У пробірку на кінчику скальпеля вносять невелику кількість  $\text{PbO}_2$  і ~1 мл розчину  $\text{HNO}_3$ . Суміш нагрівають до кипіння. У гарячу суміш добавляють краплю розбавленого  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  і знову нагрівають до кипіння. Розчин забарвлюється в малиновий колір:

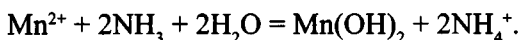
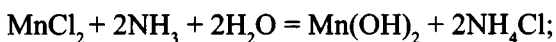


**Дія сульфідів.** При взаємодії сульфідів з йонами Мангану утворюється осад тілесного кольору:



**Методика виконання.** У пробірку переносять 3—4 краплі розчину  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  і добавляють 2—3 краплі розчину  $\text{Na}_2\text{S}$  або  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .

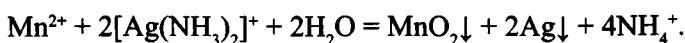
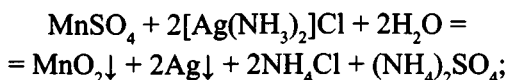
**Дія розчину  $\text{NH}_3$ .** При взаємодії розчину амоніаку з йонами Мангану утворюється осад білого кольору:



**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{MnCl}_2$  і добавляють 1 краплю розчину  $\text{NH}_3$ .

**Дія розчину  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ .** Дослід оснований на відновних властивостях йонів Мангану(II).

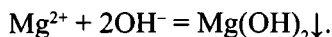
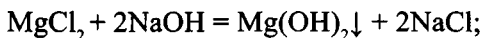
**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{AgNO}_3$ , добавляють 1 краплю розчину  $\text{HCl}$ . Випадає білий осад. До осаду добавляють кілька крапель розчину амоніаку до його розчинення. У приготовлений розчин вносять 1—2 краплі розчину  $\text{MnSO}_4$ . Випадає чорний осад:



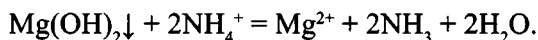
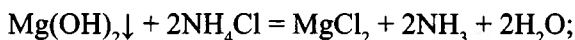
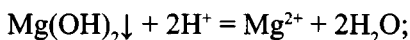
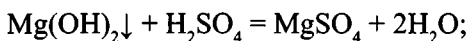
### Реакції іонів $Mg^{2+}$

**Дія групового реагенту.** При взаємодії іонів Магнію з розчинами лугів утворюється осад білого кольору.

**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $MgCl_2$ , додають 1 краплю розчину  $NaOH$ . Випадає білий осад:



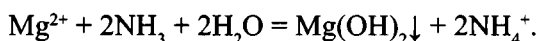
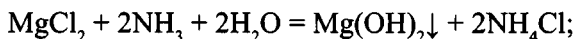
Осад розчиняється у кислотах і концентрованому розчині  $NH_4Cl$ :



Цю реакцію використовують для відокремлення  $Mg^{2+}$  від інших іонів V аналітичної групи.

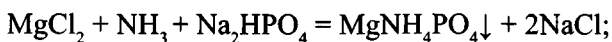
**Дія розчину  $NH_3$ .** При взаємодії іонів Магнію з розчином амоніаку утворюється осад білого кольору.

**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $MgCl_2$ , додають 1 краплю розчину  $NH_3$ . Випадає білий осад:

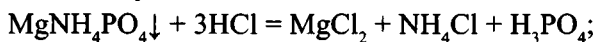


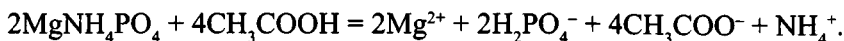
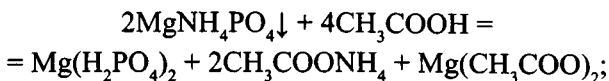
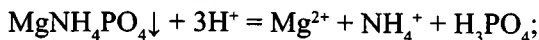
**Дія кислих солей ортофосфатної кислоти.** Кислі солі ортофосфатної кислоти за наявності розчину амоніаку осаджують іони Магнію у вигляді білого осаду подвійної солі  $MgNH_4PO_4\downarrow$ .

**Методика виконання.** У пробірку вносять 5—10 крапель розчину солі Магнію, додають 3—5 крапель розчину  $NH_4Cl$  і 2—3 краплі розчину  $NH_3$ . Розчин  $NH_4Cl$  додають для того, щоб запобігти утворенню осаду  $Mg(OH)_2$  (див. попередній дослід). Після перемішування вносять 3—5 крапель розчину  $Na_2HPO_4$ :

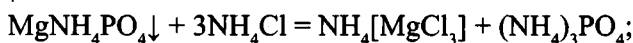


Утворюється білий кристалічний осад, який розчиняється у сильних кислотах та у  $CH_3COOH$ :

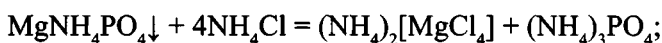




Частинки осаду мають характерну кристалічну форму у вигляді шестипроменевих (із концентрованих розчинів) або чотирипроменевих (із розбавлених розчинів) зірок, що спостерігаються під мікроскопом у разі проведення реакції на предметному склі. Виконанню реакції заважають  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  та інші катіони, які утворюють нерозчинні фосфати. Реакцію проводять за наявності хлориду амонію, щоб уникнути утворення в лужному середовищі осаду  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Під час виконання реакції слід враховувати таку особливість: у разі великого надлишку  $\text{NH}_4\text{Cl}$  магній-амоній фосфат не осаджується, оскільки утворюються комплексні йони трихлормагнію  $[\text{MgCl}_3]^-$  або тетрахлормагнію  $[\text{MgCl}_4]^{2-}$ :



або



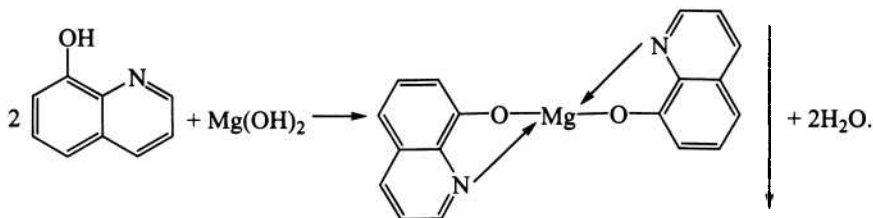
### Дія органічних реагентів

*Дія магнезону.* На предметне скло наносять краплю розчину солі Магнію і додають краплю лужного розчину магнезону. Утворюється синій осад. За малих концентрацій йонів  $\text{Mg}^{2+}$  осад не утворюється, а розчин забарвлюється в синій колір.

Проведенню реакції заважають йони  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , гідроксиди яких також забарвлюються магнезонами.

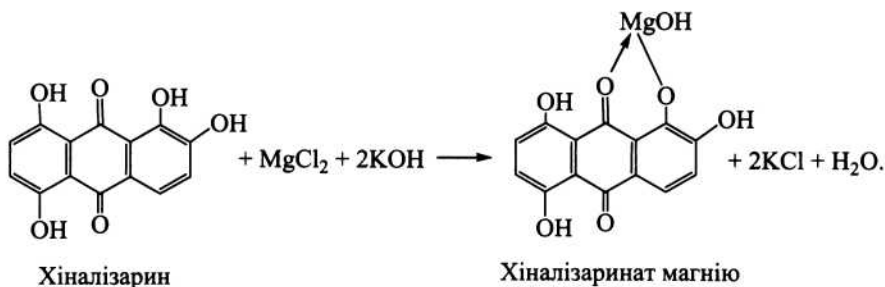
*Дія 8-оксихіноліну.* У пробірку вносять 2—3 краплі розчину магній хлориду і 2—3 краплі розчину амоніаку. Утворюється білий осад  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . До утвореної суміші додають краплями розчин амоній хлориду до розчинення білого осаду магній гідроксиду  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . До

розчину краплями додають розчин 8-оксихіноліну до утворення жовто-зеленого осаду магній оксихінолінату. Йони  $Mg^{2+}$  утворюють з 8-оксихіноліном в амонійному середовищі при  $pH = 8-13$  жовто-зелений кристалічний осад внутрішньокмлексної сполуки магній оксихінолінату:



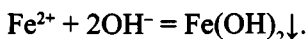
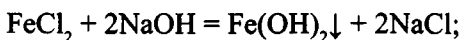
Осад магній оксихінолінату розчиняється в етановій кислоті. Заважають катіони, що також утворюють комплекси з 8-оксихіноліном ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  тощо).

*Реакція з хіналізарином.* Реакція з хіналізарином у лужному середовищі є селективною. Утворюється осад синього кольору:

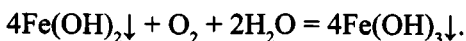


### Реакції йонів $\text{Fe}^{2+}$

*Дія групового реагенту.* При взаємодії йонів Феруму з гідроксидами лужних металів утворюється осад зеленого кольору:

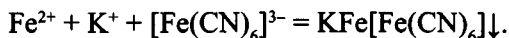
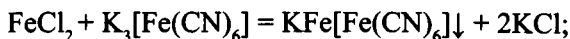


При збовтуванні вмісту пробірки осад буріє:



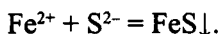
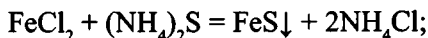
*Методика виконання.* У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{FeCl}_2$ , додають 3—5 крапель розчину  $\text{NaOH}$ .

**Реакція з реагентом «червона кров'яна сіль».** При взаємодії йонів Феруму(II) з  $K_3[Fe(CN)_6]$  утворюється осад синього кольору, який має тривіальну назву «турнбулева синь»:



**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину солі Феруму(II), додають 1—2 краплі розчину  $K_3[Fe(CN)_6]$ .

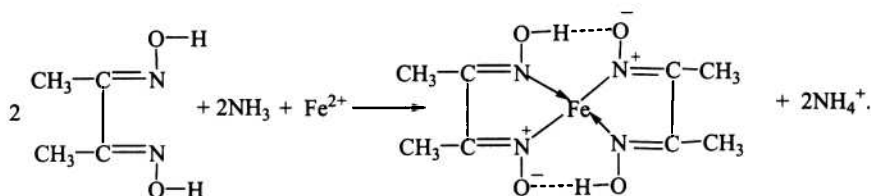
**Реакція із сульфідами.** При взаємодії йонів Феруму(II) з сульфідами утворюється осад чорного кольору:



Осад розчиняється в розбавлених мінеральних кислотах і в ацетатній кислоті.

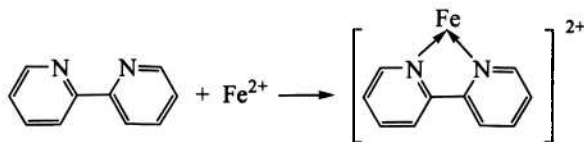
**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—4 краплі розчину  $FeCl_2$  і додають 2—3 краплі розчину  $(NH_4)_2S$  (чи  $Na_2S$ ).

**Реакція з диметилдіоксимом.** Диметилдіоксим в амонійному середовищі утворює з йонами  $Fe^{2+}$  карміново-червоний комплекс ферум(II) диметилдіоксимау:



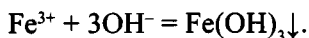
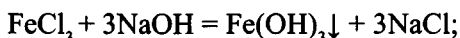
Визначенню йонів  $Fe^{2+}$  заважають йони  $Ni^{2+}$ .

**Реакція з 2,2-дипіридиллом.** 2,2-Дипіридил (*o*-фенантролін) у кислому середовищі утворює з йонами  $Fe^{2+}$  комплексні йони темно-червоного кольору:

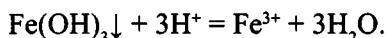
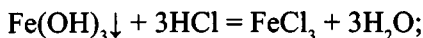


**Реакції йонів Fe<sup>3+</sup>**

**Дія групового реагенту.** При взаємодії йонів Феруму(III) з гідроксидами лужних металів утворюється осад жовто-бурого кольору:

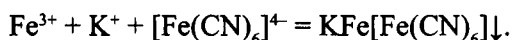
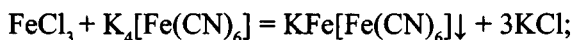


Осад розчиняється в кислотах:



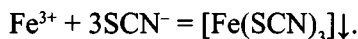
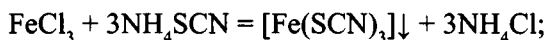
**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину FeCl<sub>3</sub>, додають 3—5 крапель розчину NaOH.

**Реакція з реагентом «жовта кров'яна сіль».** При взаємодії йонів Феруму(III) з K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] утворюється осад синього кольору (має тривіальну назву «берлінська блакить»):

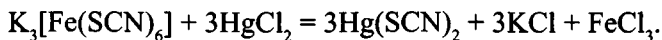


**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину солі Феруму(III), додають 1—2 краплі розчину K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. Утворюється синій осад.

**Реакція з тіоціанатами.** При взаємодії йонів Феруму(III) з тіоціанатами утворюється комплексна сполука червоного кольору. Склад комплексної сполуки залежить від співвідношення компонентів, наприклад:

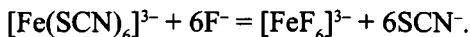
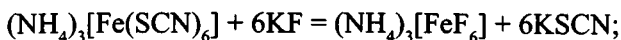


З надлишком реагенту утворюються такі комплексні йони: [Fe(SCN)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [Fe(SCN)<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>, [Fe(SCN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>. Виконувати реакцію слід у кислому середовищі (pH ≈ 2). Тіоціанатні комплекси Феруму екстрагуються органічними розчинниками (спирт ізоаміловий, ефір), руйнуються при добавлянні розчину меркурій(II) хлориду:



Заважають відкриттю йони NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (утворюють із SCN<sup>-</sup> сполуку NОSCN червоного кольору), а також йони, що утворюють з Ферумом(III) більш стійкі безбарвні сполуки, наприклад йони F<sup>-</sup>. При добавлянні розчину, що містить йони F<sup>-</sup>, червоне забарвлення зникає, оскільки тіо-

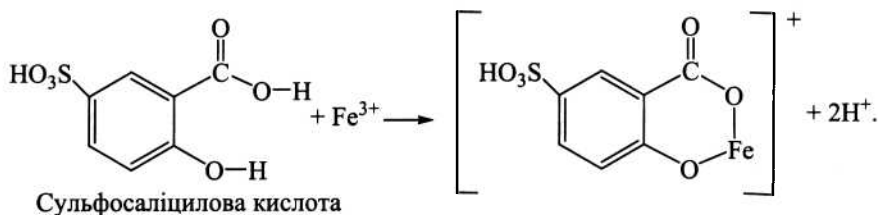
ціанатні комплекси Феруму перетворюються на стійкіші безбарвні фторидні комплекси, наприклад:



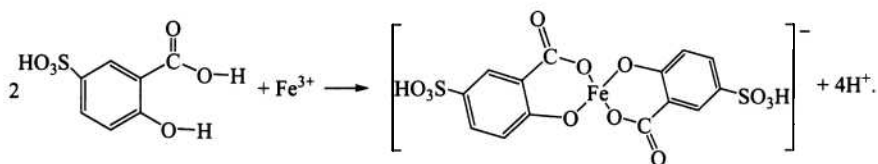
*Методика виконання.* У пробірку вносять 3—5 крапель розчину солі Феруму(III), додають 1—2 краплі розчину  $\text{NH}_4\text{SCN}$ .

*Дія сульфосаліцилової кислоти.* Йони  $\text{Fe}^{3+}$  можуть утворювати з сульфосаліциловою кислотою комплексні забарвлені сполуки різного складу залежно від рН розчину.

При рН = 1,8—2,5 утворюється моносальфілатний комплекс Феруму бурувато-рожевого кольору:



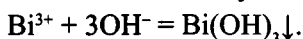
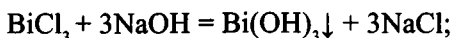
При рН = 4—8 утворюється дисульфосалілатний комплекс Феруму бурого кольору:



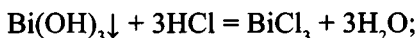
При рН = 8—11 утворюється трисульфосалілатний комплекс Феруму жовтого кольору.

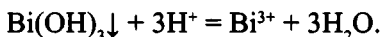
### Реакції йонів $\text{Bi}^{3+}$

*Дія групового реагенту.* При взаємодії йонів Бісмуту з гідроксидами лужних металів утворюється осад білого кольору:



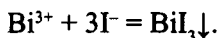
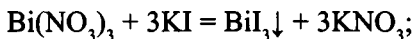
Осад розчиняється в кислотах:





*Методика виконання.* У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{BiCl}_3$ , добавляють 3—5 крапель розчину  $\text{NaOH}$ .

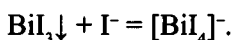
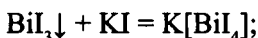
*Дія розчину KI.* При взаємодії йонів Бісмуту з йодидами утворюється чорний осад:



При добавлянні надлишку реактиву осад розчиняється з утворенням жовтогарячої комплексної сполуки.

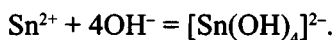
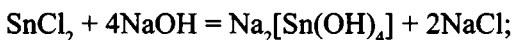
*Методика виконання.* У пробірку наливають 5—10 крапель розчину  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , добавляють одну краплю розчину  $\text{KI}$ .

До розчину з чорним осадом  $\text{BiI}_3$  добавляють краплями розчин  $\text{KI}$  до розчинення осаду:

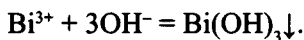
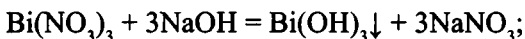


### *Здатність йонів $\text{Bi}^{3+}$ відновлюватись до металічного Bi*

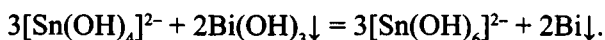
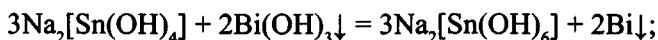
*Методика виконання.* В окремій пробірці готують відновник — лужний розчин  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$ . Для цього у пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{SnCl}_2$ , добавляють краплями розчин  $\text{NaOH}$  до розчинення осаду  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ , що утворився на початку. Рівняння реакцій:



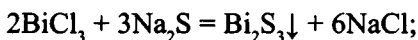
У другу пробірку вносять 2—5 крапель розчину  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , добавляють 3—5 крапель розчину  $\text{NaOH}$ . Утворюється білий осад:

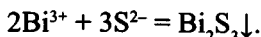


У пробірку з осадом  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  добавляють розчин  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$ . Спостерігається утворення чорного осаду:

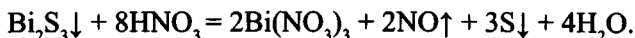


*Дія розчину  $\text{Na}_2\text{S}$ .* При взаємодії йонів Бісмуту з сульфідами лужних металів утворюється осад чорного кольору:



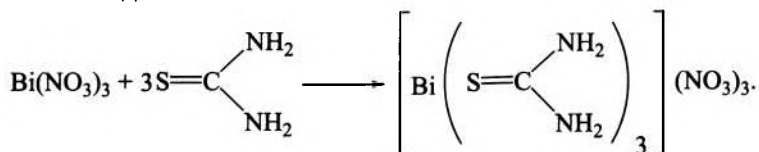


Осад не розчиняється у розбавлених кислотах, крім нітратної кислоти:



**Методика виконання.** У пробірку наливають 5—10 крапель розчину  $\text{BiCl}_3$ , додають 1 краплю розчину  $\text{Na}_2\text{S}$ .

**Реакція з тіокарбамідом.** При взаємодії йонів Бісмуту з тіокарбамідом з'являється жовтувато-оранжеве забарвлення або утворюється оранжевий осад:

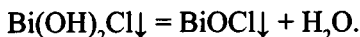


**Методика виконання.** У пробірку наливають 5—10 крапель розчину  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , додають 1 краплю розчину тіокарбаміду.

**Реакція гідролізу.** Солі  $\text{Bi}^{3+}$  легко гідролізують, утворюючи основні солі. Так, у процесі гідролізу бісмут хлориду утворюється осад  $\text{BiOCl}$  — вісмутил хлорид (однозарядну групу  $\text{BiO}^+$  називають “вісмутил”). Спочатку під час гідролізу утворюється  $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Cl}$ :



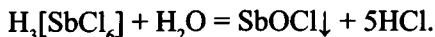
Потім  $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Cl}$  відщеплює молекулу  $\text{H}_2\text{O}$  і перетворюється на  $\text{BiOCl}$ :



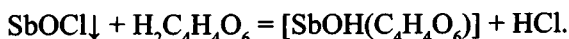
Осад розчиняється в мінеральних кислотах і не розчиняється у винній кислоті (відмінність від осаду  $\text{SbOCl}$ , який розчиняється у винній кислоті).

### Реакції йонів $\text{Sb}^{3+}$ і $\text{Sb}(\text{V})$

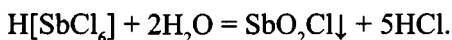
**Реакції гідролізу.** Солі  $\text{Sb}^{3+}$  у слабкокислих розчинах при додаванні великої кількості води легко гідролізують, утворюючи білий осад  $\text{SbOCl}$ :



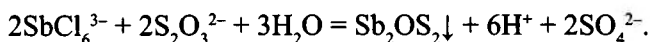
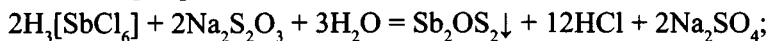
Винна кислота заважає процесу гідролізу, оскільки взаємодіє із солями  $\text{Sb}^{3+}$  з утворенням розчинної комплексної сполуки:



Під час гідролізу солей Sb(V) виділяється білий осад основної солі Sb(V), розчинний у HCl:

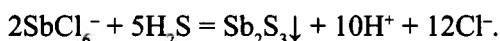
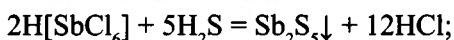
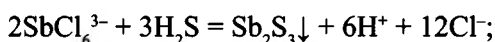
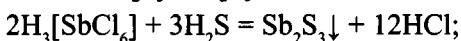


**Реакція з  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .** Натрій тіосульфат утворює в кислих розчинах із солями Sb(III) червоний осад, склад якого, за новими даними, відповідає формулі  $\text{Sb}_2\text{OS}_2$ :

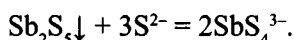
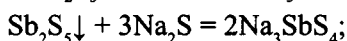
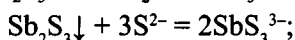


Виконанню реакції заважають йони  $\text{Bi}^{3+}$ , які утворюють осад  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  чорного кольору.

**Реакція з  $\text{H}_2\text{S}$ .**  $\text{H}_2\text{S}$  утворює із солями  $\text{Sb}^{3+}$  у кислому середовищі оранжево-червоні осади  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  і  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ :

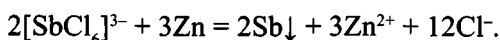
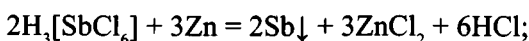


Осади розчиняються у розчинах амоній сульфїду і сульфїдів лужних металів з утворенням тіосолей:



Тіосолі Стибію розкладаються під дією кислот, утворюючи сульфїди стибію.

**Реакції відновлення.** Йони Sb(III) і Sb(V) у кислому середовищі відновлюються металами, розміщеними лівіше від Sb у ряду напруг (Zn, Fe, Al та ін.). Так, цинкова платівка чорніє внаслідок того, що на поверхні утворюється шар чорного дисперсного порошку металічного стибію:



Крім описаних вище реакцій йони Sb(III) дають також реакції: із 8-оксихіноліном і KI (жовтий осад  $[\text{SbI}_4]\text{Ox}$ ), фосфоромолібденовою кислотою (утворення молібденової сині) тощо.

## Систематичний аналіз йонів V аналітичної групи

Попередні випробування ґрунтуються на визначенні кольору розчину (розчини  $\text{Fe}^{3+}$  забарвлені у світло-бурий колір), рН розчину та проведенні проби на йони, які легко гідролізують ( $\text{Sb(III)}$ ,  $\text{Sb(V)}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ). У попередніх випробуваннях дробним методом в окремих пробах аналізованого розчину відкривають йони, які мають бути окиснені під час систематичного аналізу ( $\text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{Mn}^{2+}$ ;  $\text{Sb(III)}$ ) реакціями з  $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$ , металевим залізом тощо.

Систематичний аналіз йонів оснований на використанні групового реагенту  $\text{NaOH}$  за наявності  $\text{H}_2\text{O}_2$ , на особливостях хімічних властивостей кислоти  $\text{HSbO}_3$ , різних окисно-відновних властивостях йонів  $\text{Mn}^{2+}$  та  $\text{Fe}^{3+}$ , а також на здатності магній гідроксиду розчинятися в солях амонію.

Дослід	Реагенти і техніка виконання	Аналітичний сигнал
Відокремлення йонів стибію	До 10—15 крапель аналізованого розчину додають 2М розчин $\text{HNO}_3$ і нагрівають до кипіння	Осад 1: містить $\text{HSbO}_3$ . Розчин 1: містить $\text{Bi}^{3+}$ ; $\text{Fe}^{3+}$ ; $\text{Mg}^{2+}$ ; $\text{Mn}^{2+}$
Ідентифікація йонів стибію	Осад 1 розчиняють у конц. $\text{HCl}$ і відкривають реакцією з фосфоромолібденовою кислотою	Синій колір органічного розчинника
Осадження $\text{Bi}^{3+}$ ; $\text{Fe}^{3+}$ ; $\text{Mg}^{2+}$ ; $\text{Mn}^{2+}$	До розчину 1 додають надлишок 6М розчину $\text{NaOH}$ і 3 %-й розчин $\text{H}_2\text{O}_2$ . Розчин кип'ять до зникнення слідів $\text{H}_2\text{O}_2$	Осад 2: містить $\text{Fe(OH)}_3$ ; $\text{Mg(OH)}_2$ ; $\text{H}_2\text{MnO}_3$ ; $\text{Bi(OH)}_3$
Відокремлення йонів $\text{Mn}^{2+}$	До осаду 2 додають 2М розчин $\text{HNO}_3$ . Осад, який не розчинився, відокремлюють від розчину і промивають водою. Відсутність осаду свідчить про відсутність йонів $\text{Mn}^{2+}$	Осад 3: містить $\text{H}_2\text{MnO}_3$ бурого кольору. Розчин 2: містить йони $\text{Fe}^{3+}$ ; $\text{Mg}^{2+}$ ; $\text{Bi}^{3+}$
Розчинення $\text{H}_2\text{MnO}_3$	До осаду 3 додають 1—2 мл 6М розчину $\text{HNO}_3$ і 0,5 мл 3 %-го розчину $\text{H}_2\text{O}_2$ , нагрівають у порцеляновій чашці до повного видалення $\text{H}_2\text{O}_2$	Розчин 3: містить $\text{Mn}^{2+}$

Дослід	Реагенти і техніка виконання	Аналітичний сигнал
Визначення $Mn^{2+}$	До розчину 3 добавляють натрій бісмутат	Спостерігають малинове забарвлення
Відокремлення йонів $Mg^{2+}$ від $Fe^{3+}$ та $Bi^{3+}$	До розчину 2 добавляють 2M розчин $NH_3$ до лужного середовища і 1 мл 1M розчину $NH_4Cl$ . Осад центрифугують	Розчин 4: містить йони $Mg^{2+}$ . Осад 4: містить $Fe(OH)_3$ ; $Bi(OH)_3$
Визначення $Mg^{2+}$	У розчині 4 ідентифікують йони $Mg^{2+}$ мікрокристалоскопічною реакцією	Спостерігають утворення кристалів $MgNH_4PO_4$ у вигляді шестипроменевих зірок
Визначення йонів $Fe^{3+}$ і $Bi^{3+}$	Осад 4 розчиняють у 2M розчині $HNO_3$ і визначають йони $Fe^{3+}$ та $Bi^{3+}$ . Йони $Fe^{3+}$ визначають реакцією з тіоціанатами. Йони $Bi^{3+}$ визначають реакцією з KI	Спостерігають криваво-червоне забарвлення. Спостерігають утворення чорного осаду $BiI_3$ , який розчиняється у надлишку реагенту з утворенням жовтогарячого комплексу

### Катіони VI аналітичної групи

Хіміко-аналітична характеристика йонів VI аналітичної групи:  $Cu^{2+}$ ;  $Cd^{2+}$ ;  $Ni^{2+}$ ;  $Co^{2+}$ ;  $Hg^{2+}$  Груповий реагент на VI аналітичну групу катіонів, особливості його застосування. Аналітичні реакції йонів VI аналітичної групи.

#### *Професійна орієнтація студентів*

При ідентифікації лікарських засобів широко застосовують реакції комплексоутворення, перебіг яких супроводжується появою певних аналітичних сигналів. Так, виявлення багатьох катіонів  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  та ін. ґрунтується на реакції комплексоутворення згаданих йонів з різними лігандами — органічними та неорганічними.

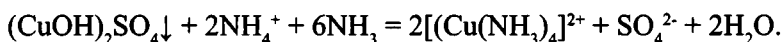
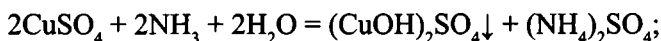
До VI аналітичної групи належать йони *d*-елементів:  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ . Груповим реагентом є розчин  $NH_3$ . При дії невеликої кількості розчину  $NH_3$  утворюються осади різні за складом і кольором: сині  $(CuOH)_2SO_4$  та  $Co(OH)Cl$ , білі  $Cd(OH)_2$  та  $[NH_2Hg]Cl$ , зелені

$\text{Ni}(\text{OH})\text{Cl}$  або  $(\text{NiOH})_2\text{SO}_4$ . При дії надлишку розчину амоніаку утворюються розчинні комплексні сполуки, до складу яких входять такі комплексні катіони:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

Катіони VI аналітичної групи здатні утворювати комплексні сполуки як з неорганічними лігандами ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{SCN}^-$ ), так і з органічними лігандами (діацетилдіоксим, дифенілкарбазид, дитизон).

### Реакції на йони $\text{Cu}^{2+}$

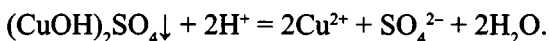
**Дія групового реагенту.** Під дією невеликої кількості розчину  $\text{NH}_3$  утворюється синій осад основної солі  $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ . При дії надлишку розчину амоніаку утворюється розчинна комплексна сполука.



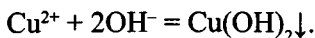
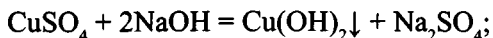
**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{CuSO}_4$ , додають 1—2 краплі розчину  $\text{NH}_3$ .

Суміш ділять на дві пробірки. В одну пробірку поступово краплями додають розчин  $\text{NH}_3$  до повного розчинення осаду. Звертають увагу на інтенсивне фіолетове забарвлення утвореного розчину комплексної солі Купруму.

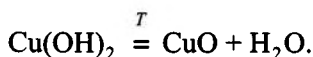
У другу пробірку додають розчин  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до повного розчинення осаду. Рівняння реакції:



**Дія лугів.** При взаємодії із йонами Купруму гідроксидів лужних металів утворюється синій осад  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ :

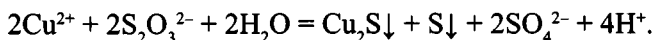


**Методика виконання.** У пробірку вносять 1—2 краплі розчину  $\text{CuSO}_4$ , додають 3—5 крапель  $\text{NaOH}$ . Суміш пробірки обережно нагрівають. Осад чорніє внаслідок утворення купрум(II) оксиду:



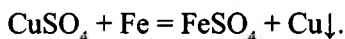
**Дія натрій тіосульфату.** Під час взаємодії натрій тіосульфату з йонами Купруму в кислому середовищі при нагріванні випадає темний осад  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

**Методика виконання.** У пробірку вносять 1—2 краплі розчину  $\text{CuSO}_4$ , додають 1—2 краплі розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і 5—10 крапель  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , нагрівають до кипіння. Утворюється бурий осад:



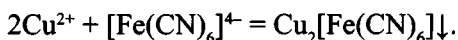
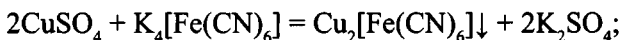
**Реакція «залізного цвяха».** При взаємодії йонів Купруму(II) з активними металами йони Купруму відновлюються до металевої міді.

**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{CuSO}_4$ , обережно занурюють у розчин залізний цвях. Через 1—2 хвилини дістають цвях з пробірки. Звертають увагу на зміну забарвлення поверхні залізного цвяха, що контактував з розчином солі Купруму:

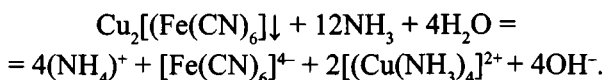
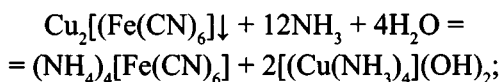


**Реакція з реагентом «жовта кров'яна сіль».** При взаємодії йонів Купруму(II) з  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  утворюється осад бурого кольору.

**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{CuSO}_4$ , додають 1—2 краплі розчину  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Утворюється бурий осад:



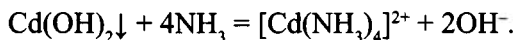
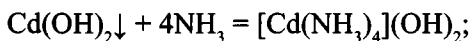
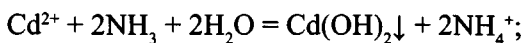
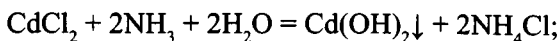
У надлишку розчину амоніаку осад розчиняється, переходячи в тетраамінміді(II) гідроксид:



**Забарвлення полум'я.** Солі  $\text{Cu}^{2+}$  забарвлюють полум'я газового пальника у зелений колір.

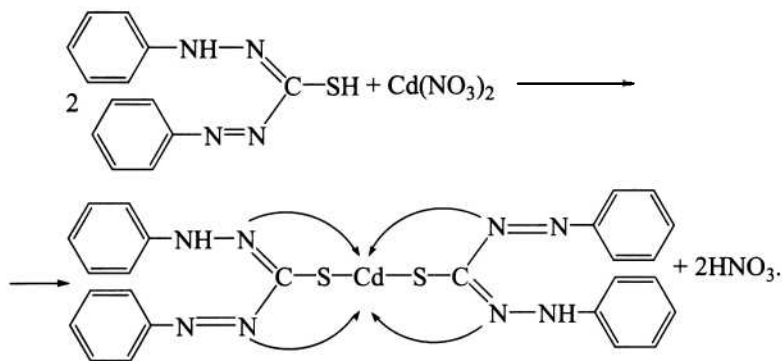
### Реакції на йони $\text{Cd}^{2+}$

**Дія групового реагенту.** При дії невеликої кількості розчину  $\text{NH}_3$  утворюється білий осад  $\text{Cd}(\text{OH})_2\downarrow$ . У разі дії надлишку розчину амоніаку утворюється розчинна комплексна сполука:

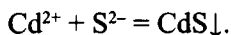
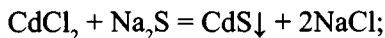


**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{CdCl}_2$ , додають 1 краплю розчину  $\text{NH}_3$ .

**Дія дитизону.** Дитизон взаємодіє з йонами  $\text{Cd}^{2+}$  в інтервалі  $\text{pH} = 6,5\text{—}14$  з утворенням червоної внутрішньокмлексної сполуки, яка екстрагується хлороформом або карбонтетрахлоридом:



**Реакція із сульфідами.** Під дією сульфідів йони  $\text{Cd}^{2+}$  утворюють осад  $\text{CdS}$  жовтого або жовтогарячого кольору. Осад  $\text{CdS}$  не розчиняється у кислотах:

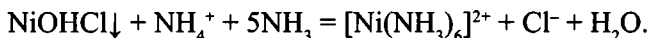
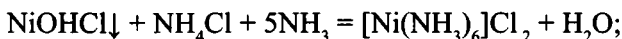
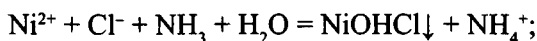
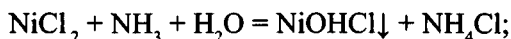


Межа виявлення — 0,5 мкг кадмію. Катіони, що заважають, маскують додаванням тартратів і диметилглюксиму. У цьому разі заважають тільки йони  $\text{Ag}(\text{I})$ ,  $\text{Hg}(\text{II})$  і  $\text{Cu}(\text{II})$ , тому їх усувають попередньою екстракцією розчином дитизону в чотирихлористому вуглеці при  $\text{pH} = 1\text{—}2$ .

**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{CdCl}_2$ , додають 1 краплю розчину  $\text{Na}_2\text{S}$ .

**Реакції на йони Ni<sup>2+</sup>**

*Дія групового реагенту.* Під дією невеликої кількості розчину NH<sub>3</sub> утворюється синій осад основної солі NiOHCl. При дії надлишку розчину амоніаку утворюється розчинна комплексна сполука:



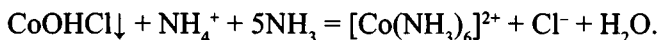
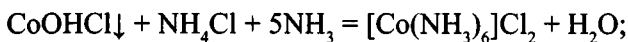
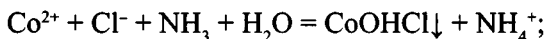
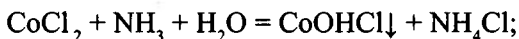
*Методика виконання.* У пробірку вносять 3—5 крапель розчину NiCl<sub>2</sub>, краплями добавляють розчин NH<sub>3</sub> до утворення синього осаду та подальшого його розчинення.

*Дія диметилдіоксиму.* При взаємодії йонів Ni<sup>2+</sup> з диметилдіоксिमом утворюється комплексна сполука яскраво-червоного кольору.

*Методика виконання.* На смужку фільтрувального паперу наносять 1 краплю розчину NiCl<sub>2</sub>, поряд наносять 1 краплю розчину NH<sub>3</sub> і 1 краплю розчину діацетилдіоксиму. Утворюється яскраво-червона пляма.

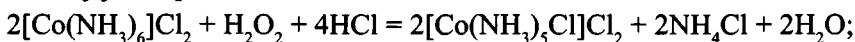
**Реакції на йони Co<sup>2+</sup>**

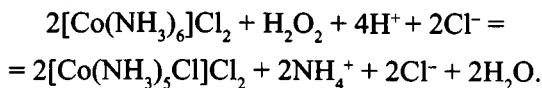
*Дія групового реагенту.* Під дією невеликої кількості розчину NH<sub>3</sub> утворюється синій осад основної солі CoOHCl. При дії надлишку розчину амоніаку утворюється розчинна комплексна сполука:



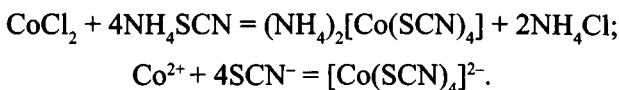
*Методика виконання.* У пробірку вносять 2—3 краплі розчину CoCl<sub>2</sub>, краплями добавляють розчин NH<sub>3</sub> до утворення синього осаду. Продовжують добавляти розчин NH<sub>3</sub> до утворення розчинної комплексної сполуки.

До розчину, що утворився, добавляють 5—10 крапель розчину H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Спостерігають появу характерного вишнево-червоного забарвлення комплексної сполуки (хлоропентаамінкобальт(III) хлориду [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub>):





**Реакція з тіоціанатами.** Під час взаємодії йонів Кобальту з тіоціанатами у середовищі органічного розчинника верхній шар органічної фази забарвлюється в синій колір:



Проведенню реакції заважають йони  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ .

**Методика виконання.** У пробірку вносять 2—3 краплі розчину  $\text{CoCl}_2$ , додають 8—10 крапель насиченого розчину  $\text{KNCS}$  чи  $\text{NH}_4\text{NCS}$  (або кілька кристалів цих солей) і 5—10 крапель органічного розчинника (ізоамілового спирту або суміші ізоамілового спирту з діетиловим етером). Суміш обережно струшують.

**Визначення йонів  $\text{Co}^{2+}$  за наявності йонів  $\text{Fe}^{3+}$**  (перевірка ефекту реакції маскування йонів  $\text{Fe}^{3+}$  в суміші).

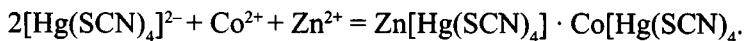
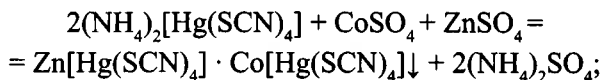
**Методика виконання.** У пробірку вносять 2—3 краплі розчину  $\text{CoCl}_2$  і 2—3 краплі розчину солі Феруму(III). До одержаного розчину, що містить суміш йонів  $\text{Co}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$ , додають 5—6 крапель насиченого розчину  $\text{KNCS}$  або  $\text{NH}_4\text{NCS}$ . Розчин забарвлюється у червоний колір — колір тіоціанатних комплексів  $\text{Fe}(\text{III})$ . Червоний колір заважає помітити синє забарвлення тіоціанатних комплексів  $\text{Co}(\text{II})$ . Для маскування йонів  $\text{Fe}^{3+}$ , що утворили червоний тіоціанатний комплекс, до суміші додають кристали сухої солі  $\text{NaF}$  або  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ , які утворюють дуже міцні безбарвні комплексні сполуки з Ферумом(III). Тому червоне забарвлення розчину зникає. Потім додають 5—6 крапель органічного розчинника (ізоамілового спирту або суміші ізоамілового спирту з діетиловим етером) та обережно збовтують суміш. Верхній шар рідини (органічного розчинника) забарвлюється у синій колір.

**Визначення йонів  $\text{Co}^{2+}$  за наявності інших йонів** на фільтрувальному папері.

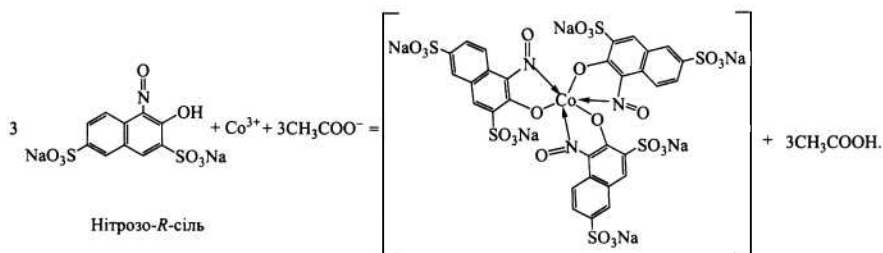
**Методика виконання.** У пробірку вносять по 1—3 краплі солей  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Fe}(\text{III})$ ,  $\text{Bi}(\text{III})$ . Для маскування йонів  $\text{Fe}(\text{III})$  додають сухої солі  $\text{NaF}$ . На фільтрувальний папір наносять краплю розчину  $\text{NH}_4\text{SCN}$  і краплю досліджуваного розчину. Папір витримують в парі амоніаку і підсушують. За наявності  $\text{Co}(\text{II})$  периферійна частина плями забарвлюється у синій колір.

**Реакція з солями цинку за наявності амоній тетраціаномеркурату.** Добавляння навіть невеликих кількостей солі Цинку призводить до майже повного осадження Co(II). Проведенню реакції заважають катіони Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>.

**Методика виконання.** У пробірку вносять 4—5 крапель розчину CoCl<sub>2</sub>, добавляють краплю розчину солі Цинку (наприклад, ZnSO<sub>4</sub>) і 3—4 краплі розчину (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Hg(SCN)<sub>4</sub>]. Випадає блакитний осад:



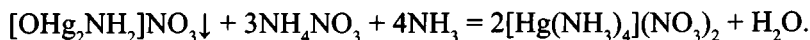
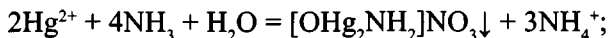
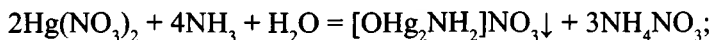
**Реакція з 1-нітрозо-2-нафтол-3,6-дисульфонатом** (тривіальна назва — нітрозо-*R*-сіль). Нітрозо-*R*-сіль застосовують для виявлення Co<sup>2+</sup> в лікарських препаратах. У кислому середовищі відбувається окиснення Co<sup>2+</sup> до Co<sup>3+</sup>. А Co<sup>3+</sup> утворює з нітрозо-*R*-сіллю внутрішньо-комплексну сполуку червоного кольору:



Реакцію проводять за наявності ацетатного буферного розчину. Червоне забарвлення не зникає при добавлянні невеликих кількостей хлороводневої кислоти (розкладання комплексів з іншими металами) і кип'ятінні протягом 1 хв.

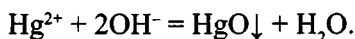
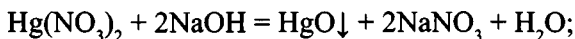
### Реакції на йони Hg<sup>2+</sup>

**Дія групового реагенту.** Під дією невеликої кількості розчину NH<sub>3</sub> утворюється білий осад [OHg<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>. При дії надлишку розчину амоніаку утворюється розчинна комплексна сполука:



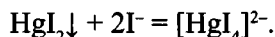
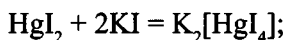
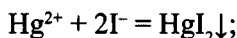
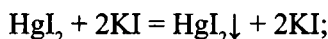
*Методика виконання.* У пробірку вносять 3—4 краплі розчину  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , краплями добавляють розчин  $\text{NH}_3$  до утворення білого осаду. До суміші добавляють 3—4 краплі розчину  $\text{NH}_4\text{Cl}$  чи  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Продовжують добавляти розчин  $\text{NH}_3$  до повного розчинення осаду.

*Реакція з лугами.* При взаємодії йонів Меркурію(II) з лугами утворюється жовтий осад  $\text{HgO}$ :



*Методика виконання.* У пробірку вносять 1 краплю розчину  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , добавляють 3—5 крапель розчину  $\text{NaOH}$ .

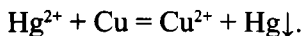
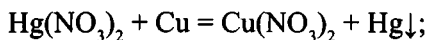
*Реакція з йодидами.* При взаємодії йонів Меркурію(II) з йодидами утворюється яскравий жовтогарячий осад, який розчиняється у надлишку реагенту з утворенням комплексної сполуки:



*Методика виконання.* У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , добавляють 1 краплю розбавленого розчину  $\text{KI}$ . Продовжують добавляти краплями розчин  $\text{KI}$  до повного розчинення осаду.

*Реакція «мідної монети».* При взаємодії солі Меркурію з поверхнею мідної монети йони Меркурію відновлюються до металічної ртуті.

*Методика виконання.* На почищену крейдою або піском поверхню мідної пластинки або монети наносять 1 краплю розчину  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . Утворюється блискуча дзеркальна пляма металічної ртуті:



## Систематичний аналіз йонів VI аналітичної групи

Попередні випробування полягають у визначенні кольору розчину та рН середовища. Йони VI аналітичної групи можна визначити дробним методом при проведенні відповідних реакцій щодо маскування йонів, які заважають визначенню. Систематичний аналіз ґрунтується

на використанні групового реагенту, а також на різній здатності йонів взаємодіяти з розчином натрій тіосульфату в кислому середовищі.

Дослід	Реагенти і техніка виконання	Аналітичний сигнал
Відокремлення йонів $\text{Hg}^{2+}$ і $\text{Cu}^{2+}$ у вигляді сульфідів	До 10—15 крапель аналізованого розчину додають 1M розчину сульфатної кислоти до pH = 2 та 5 крапель 2M розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Нагрівають до кипіння	Осад 1: містить $\text{HgS}$ , $\text{Cu}_2\text{S}$ , S. Розчин 1: містить $[\text{Cd}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{S}^{2-}$
Відокремлення йонів $\text{Cu}^{2+}$	До осаду 1 при нагріванні додають 10 крапель 3M розчину нітратної кислоти	Осад 2: містить $\text{HgS}$ , S. Розчин 2: містить $\text{Cu}^{2+}$
Визначення йонів $\text{Cu}^{2+}$	До розчину 2 додають кілька крапель $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Спостерігають утворення бурого осаду
Визначення йонів $\text{Hg}^{2+}$	Осад 2 обробляють при нагріванні сумішшю розчинів 2M $\text{HCl}$ та 3 %-го $\text{H}_2\text{O}_2$ у співвідношенні 1 : 3. З отриманим розчином проводять якісні реакції з KI	Спостерігають утворення червоного осаду
Визначення йонів $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$	Розчин 1 ділять на три частини і проводять якісні реакції:	Спостерігають:
	1) з нітритно- <i>R</i> -сіллю (на $\text{Co}^{2+}$ )	червоне забарвлення
	2) з діацетилдіоксिमом (на $\text{Ni}^{2+}$ )	червоне забарвлення
	3) із сульфід-йонами (на $\text{Cd}^{2+}$ )	осад жовтого кольору

### Систематичний хід аналізу суміші катіонів IV—VI аналітичних груп за кислотно-основною класифікацією

Навчальні аналітичні лабораторії для студентів фармацевтичних факультетів здебільшого не мають достатньої кількості центрифуг, необхідних для відокремлення осаду від рідкої фази. Тому наведено спрощену схему аналізу без використання центрифуг.

*Попередні спостереження.* Аналізований розчин може бути безбарвним або забарвленим. За забарвленням досліджуваного розчину роблять попередній висновок про наявність чи відсутність у ньому тих або інших йонів.

1. **Попередні випробування.** Насамперед приступають до виявлення в розчині катіонів  $\text{Fe}^{2+}$ , які легко окиснюються киснем повітря з утворенням  $\text{Fe}^{3+}$ . Для цього використовують реакцію з  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  при  $\text{pH} \approx 3$ . За наявності  $\text{Fe}^{2+}$  випадає осад синього кольору. Утворення осаду іншого кольору свідчить про відсутність йонів  $\text{Fe}^{2+}$ .

2. **Виявлення  $\text{Fe}^{3+}$ .** Перевіряють наявність  $\text{Fe}^{3+}$  реакцією з  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  при  $\text{pH} \approx 3$ . Йони  $\text{Fe}^{3+}$  з  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  утворюють осад  $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  темно-синього кольору. Утворення розчину синього або блакитного кольору свідчить про наявність слідів йонів  $\text{Fe}^{3+}$ , які утворюються в результаті окиснення йонів  $\text{Fe}^{2+}$ , що містяться в аналізованому розчині.

Далі виконують проби на окремі групи йонів дією групових реагентів, а також виявляють окремі катіони дробними реакціями у певній послідовності.

3. **Виявлення  $\text{Cr}^{3+}$ .** До 8—10 крапель досліджуваного розчину додають 4—5 крапель 3 %-го розчину гідроген пероксиду. Отриману суміш нагрівають і краплями додають при перемішуванні розчину 10—20 крапель  $\text{NaOH}$ ,  $c(\text{NaOH}) \approx 2$  моль/л.

Якщо при поступовому добавлянні  $\text{NaOH}$  випадає осад, який у надлишку реагенту повністю розчиняється, — роблять висновок про наявність йонів IV групи. У розчині немає катіонів V і VI аналітичних груп.

Якщо утворений осад у надлишку лугу помітно не розчиняється, то роблять висновок про можливу наявність йонів IV або VI групи. Остаточний висновок про наявність або відсутність йонів IV групи можливий тільки після проведення характерних реакцій на йони цієї групи.

Слід звернути увагу на колір осаду і розчину. На основі цих спостережень роблять висновок про можливий склад аналізованого розчину. Так, поява жовтого забарвлення розчину під дією гідроген пероксиду і надлишку лугу вказує на наявність у розчині катіонів  $\text{Cr}^{3+}$ . Для підтвердження висновку про наявність катіонів  $\text{Cr}^{3+}$  в окремій порції розчину проводять реакцію утворення надхромової кислоти.

### Дія концентрованого розчину амоніаку

**Виявлення  $\text{Cu}^{2+}$ .** До 8—10 крапель вихідного розчину додають кілька кристалів амоній хлориду або амоній нітрату. Суміш нагрівають і додають до неї краплями при перемішуванні 25 %-й розчин  $\text{NH}_3$ .

Якщо під дією  $\text{NH}_3$  осад, що спочатку виділився, повністю розчиняється в надлишку реагенту, то роблять висновок: у розчині є катіони

VI групи. Крім того, в розчині можуть бути йони  $Zn^{2+}$  або  $Mg^{2+}$ , які за наявності солей амонію осаду не утворюють. Інших іонів IV і V груп міститися не може.

Дію концентрованого розчину  $NH_3$  можна використати для виявлення  $Cu^{2+}$ , а також для попередніх висновків про наявність інших катіонів VI групи за кольором утвореного розчину. Поява інтенсивного синьо-фіолетового забарвлення свідчить про наявність іонів  $Cu^{2+}$ , поява синього (блакитного) забарвлення — про можливу наявність  $Ni^{2+}$ , поява жовтого забарвлення, що переходить у вишнево-червоне, —  $Co^{2+}$ .

**Виявлення  $Mn^{2+}$ .** Йони  $Mn^{2+}$  виявляють реакцією окиснення до перманганат-йонів, наприклад дією натрій бісмутату чи  $PbO_2$  в нітратно-кислому середовищі.

**Виявлення  $Co^{2+}$ .** За відсутності іонів  $Fe^{3+}$  і  $Cu^{2+}$  йони  $Co^{2+}$  легко виявляють реакцією з  $NH_4SCN$  або з  $KSCN$ .

**Виявлення  $Ni^{2+}$ .** За відсутності іонів  $Fe^{2+}$  і  $Fe^{3+}$  йони  $Ni^{2+}$  виявляють реакцією з діацетилглюксимом у слабколужному середовищі.

**Виявлення  $Bi^{3+}$ .** За відсутності іонів  $Sb^{3+}$  і  $Hg^{2+}$  йони  $Bi^{3+}$  легко виявляють реакцією відновлення  $Bi^{3+}$  до елементного стану дією  $SnCl_2$  в лужному середовищі.

**Виявлення  $Mg^{2+}$ .** Визначають йони  $Mg^{2+}$  реакцією з натрій гідрофосфатом.

**Виявлення  $Bi^{3+}$ .** Йони  $Bi^{3+}$  визначають реакцією з  $KI$ .

**Виявлення  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ .** В одній порції розчину визначають  $Co^{2+}$  реакцією з 1-нітрозо-2-нафтол-3,6-дисульфонатом (тривіальна назва — нітрозо-*R*-сіль) або реакцією з надлишком тіоціанат-йонів. В іншій порції розчину визначають  $Ni^{2+}$  реакцією з діацетилглюксимом. У третій порції визначають  $Cd^{2+}$ .

**Виявлення іонів Стануму.** До 8—10 крапель розчину добавляють 5—6 крапель розчину  $HCl$  і занурюють в цей розчин шматочок заліза для відновлення  $Sn(IV)$  до  $Sn^{2+}$ . Через 2—3 хвилини залізо виймають, до розчину добавляють 2—3 краплі розчину  $HgCl_2$ . У разі наявності  $SnCl_2$  утворюється білий осад, що поступово чорніє.

**Виявлення  $Zn^{2+}$ .** Проводять одну з характерних реакцій, наприклад до 8—10 крапель лужного розчину добавляють 2—3 краплі розчину  $Na_2S$ . За наявності іонів  $Zn^{2+}$  утворюється білий осад.

**Виявлення  $Al^{3+}$ .** На смужку фільтрувального паперу наносять 1 краплю аналізованого розчину, після чого відкривають йони  $Al^{3+}$  реакцією з алізарином.

## Завдання для перевірки знань

1. Чи можливий одночасний вміст у розчині йонів  $\text{Sn}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  і  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  і  $\text{Hg}^{2+}$ ? Які висновки можна зробити при визначенні одного з цих йонів?
2. Які зміни відбуваються з катіонами  $\text{Sn}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{2+}$  під час стояння розчину? Які висновки можна зробити в ході попередніх спостережень на підставі кольору розчину?
3. Які катіони IV—VI аналітичних груп можна визначити попередньо і за допомогою яких реакцій?
4. Чому йони  $\text{Fe}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$  потрібно визначати попередньо? На чому ґрунтується попереднє визначення катіонів  $\text{Bi}^{3+}$  і  $\text{Sb(III)}$ ,  $\text{Sb(V)}$ ?
5. На чому ґрунтується відокремлення катіонів IV аналітичної групи від катіонів V і VI аналітичних груп? Який вигляд мають ці йони після відокремлення?
6. Як відокремлюють катіони  $\text{Al}^{3+}$  і  $\text{Sn}^{IV}$  від інших катіонів IV аналітичної групи?
7. Як розділяють катіони V і VI аналітичних груп?
8. На чому ґрунтується відокремлення катіонів  $\text{Mg}^{2+}$  і  $\text{Mn}^{2+}$  в ході аналізу катіонів V аналітичної групи? Як змінюється ступінь окиснення Мангану в процесі аналізу, яке це має значення?
9. Чому із суміші катіонів VI аналітичної групи при добавлянні натрій тіосульфату в кислому середовищі осаджуються у вигляді сульфідів тільки катіони  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Hg}^{2+}$ ?
10. У чому розчиняються сульфідні Купруму(II) і Меркурію(II)? Як використовують в аналізі різницю в їх розчинності?

## Тестові завдання з бази даних ЛІІ «Крок 1. Фармація»

Прочитайте тестові запитання з відповідями. Обґрунтуйте правильну відповідь.

1. Яка спільна властивість сполук катіонів  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  об'єднує їх в IV аналітичну групу (кислотно-основна класифікація)?
  - A. Амфотерність гідроксидів.
  - B. Нерозчинність солей у воді.
  - C. Добра розчинність деяких солей.
  - D. Розчинність гідроксидів у кислотах.
  - E. Розчинність гідроксидів у надлишку розчину амоніаку.
2. До досліджуваного розчину добавили надлишок 6M розчину натрій гідроксиду і 3 %-го розчину гідроген пероксиду. Розчин при нагріванні забарвився в жовтий колір. Це свідчить про наявність у розчині:
  - A. Катіонів Хрому(III).
  - B. Катіонів Стануму(II).
  - C. Катіонів Алюмінію.
  - D. Катіонів Цинку.
  - E. Катіонів Плюмбуму.

3. У розчині містяться йони Цинку й Алюмінію. Вкажіть реагент, який дозволяє виявити в цьому розчині йони Цинку.
- Розчин калій гексаціаноферату(II).
  - Розчин натрій гідроксиду.
  - Кобальт нітрат  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ .
  - Надлишок 6M натрій гідроксиду за наявності гідроген пероксиду.
  - Розчин сульфатної кислоти.
4. Укажіть, для визначення якого йона IV аналітичної групи не використовують окисно-відновні реакції.
- $\text{Zn}^{2+}$ .
  - $\text{Sn}^{2+}$ .
  - $\text{Cr}^{3+}$ .
  - $\text{As}(\text{V})$ .
  - $\text{As}(\text{III})$ .
5. У якісному аналізі при дії надлишку групового реагенту NaOH на солі Алюмінію утворюється:
- Натрій гексагідроксоалюмінат.
  - Алюміній гідроксид.
  - Натрій метаалюмінат.
  - Основні солі Алюмінію.
  - Алюміній оксид.
6. У якісному аналізі за певних умов специфічним реагентом на катіони  $\text{Zn}^{2+}$  є розчин  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Утворюється білий осад складу:
- $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ .
  - $\text{K}_2\text{Na}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .
  - $\text{CuZn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .
  - $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .
  - $\text{Zn}(\text{SCN})_2$ .
7. В якісному аналізі при дії надлишку групового реагенту (розчин натрій гідроксиду) на катіони IV аналітичної групи йони Хрому(III) утворюють:
- Натрій гексагідроксохромат(III).
  - Хром(III) гідроксид.
  - Хром(III) оксид.
  - Хром(II) гідроксид.
  - Хром(II) оксид.
8. До досліджуваного розчину добавили концентрованої нітратної кислоти та кристалічний плюмбум(IV) оксид. Розчин набув малинового кольору. Про наявність якого йона свідчить цей аналітичний ефект?
- Мангану(II).
  - Бісмуту(III).
  - Феруму(III).
  - Хрому(III).
  - Стануму(II).

9. До досліджуваного розчину добавили розчин амоній тіоціанату. Розчин забарвився у червоний колір. На наявність якого йона вказує цей аналітичний ефект?
- A. Феруму(III).  
 B. Меркурію(II).  
 C. Аргентуму.  
 D. Меркурію(I).  
 E. Плюмбуму(II).
10. Укажіть, які йони містяться в розчині, якщо при нагріванні його з  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  за наявності  $\text{AgNO}_3$  розчин набуває малинового забарвлення.
- A.  $\text{Mn}^{2+}$ . B.  $\text{Fe}^{3+}$ . C.  $\text{Fe}^{2+}$ . D.  $\text{Co}^{2+}$ . E.  $\text{Cu}^{2+}$ .
11. В якісному аналізі за певних умов специфічним реагентом на катіони  $\text{Fe}^{3+}$  є  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Якого кольору утворюється осад?
- A. Синього.  
 B. Білого.  
 C. Бурого.  
 D. Червоного.  
 E. Чорного.
12. Який йон V аналітичної групи міститься в розчині, якщо під дією розчину станум(II) хлориду в лужному середовищі випадає чорний осад?
- A. Бісмут(III).  
 B. Ферум(II).  
 C. Манган(II).  
 D. Стійбій(III).  
 E. Ферум(III).
13. В якісному аналізі специфічним реагентом на йони  $\text{Fe}^{2+}$  є:
- A.  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .  
 B.  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ .  
 C.  $\text{NaOH}$ .  
 D.  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .  
 E.  $\text{NH}_3$ .
14. Аналітичним ефектом дії розчину  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  на йони Феруму(III) є:
- A. Утворення синього осаду.  
 B. Утворення білого осаду.  
 C. Утворення осаду та його розчинення в надлишку реактиву.  
 D. Виділення бульбашок газу.  
 E. Поява характерного запаху.

15. До V аналітичної групи катіонів належать йони  $Mn^{2+}$ . Якісною реакцією для цих катіонів є:
- Окиснення в кислому середовищі.
  - Взаємодія з  $Fe^{3+}$  у кислому середовищі.
  - Дія лугів.
  - Дія кислот.
  - Утворення нерозчинних комплексів.
16. Досліджуваний розчин лікарського препарату містить йони Магнію і Алюмінію. За допомогою якого реагенту можна розділити ці йони при аналізі цього препарату?
- Розчину лугу.
  - Гідроген пероксиду в кислому середовищі.
  - Розчину аргентум нітрату.
  - Гідроген пероксиду в амонійному середовищі.
  - Розчину хлоридної кислоти.
17. При дії диметилглюксиму на розчин, що містить йони VI аналітичної групи (кислотно-основна класифікація) спостерігається малинове забарвлення. Який йон зумовив цей аналітичний ефект?
- Катіон Ніколу(II).
  - Катіон Меркурію(II).
  - Катіон Купруму(II).
  - Катіон Кадмію(II).
  - Катіон Кобальту(II).
18. Які йони VI аналітичної групи (кислотно-основна класифікація) містяться в розчині, якщо при добавлянні до нього розчину амоніаку спочатку спостерігається утворення блакито-зеленого осаду, розчинного у надлишку реактиву з утворенням інтенсивно-синього розчину:
- $Cu^{2+}$ .
  - $Ni^{2+}$ .
  - $Co^{2+}$ .
  - $Hg^{2+}$ .
  - $Cd^{2+}$ .
19. В аналізованому розчині містяться  $NaCl$  і  $Ni(NO_3)_2$ . У лабораторії їх ідентифікували. На відміну від  $NaCl$  тільки  $Ni(NO_3)_2$  утворює червоний осад з:
- Розчином диметилглюксиму.
  - Розчином калій хлориду.
  - Розчином аргентум нітрату.
  - Розчином натрій нітриту.
  - Розчином калій тіоціанату.
20. Які йони з розчином калій йодиду утворюють оранжево-червоний осад, розчинний у надлишку реагенту з утворенням безбарвного розчину?
- $Hg^{2+}$ .
  - $Pb^{2+}$ .
  - $Mn^{2+}$ .
  - $Ba^{2+}$ .
  - $Ag^{+}$ .

21. До розчину, що містить йони V аналітичної групи (кислотно-основна класифікація), добавили розчин калій йодиду. Випав чорний осад, розчинний у надлишку реагенту. Які катіони містяться в розчині?  
 А.  $\text{Bi}^{3+}$ . В.  $\text{Pb}^{2+}$ . С.  $\text{Mn}^{2+}$ . D.  $\text{Ba}^{2+}$ . E.  $\text{Ag}^+$ .
22. У розчині, що містить йони Купруму(II) і Цинку, йони Купруму можна визначити за допомогою надлишку реагенту:  
 А. 6M розчину амоніаку.  
 В. 2M розчину сульфатної кислоти.  
 С. 6M розчину калій гідроксиду.  
 D. 2M розчину хлороводневої кислоти.  
 E. 2M розчину амоній карбонату.
23. Для виявлення йонів  $\text{Co}^{2+}$  за наявності  $\text{Fe}^{3+}$  для маскуванню йонів  $\text{Fe}^{3+}$  до розчину добавляють:  
 А. Фторид-йони.  
 В. Хлорид-йони.  
 С. Бромід-йони.  
 D. Нітрит-йони.  
 E. Сульфат-йони.
24. Досліджувана суміш містить катіони  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ . За допомогою якого реактиву можна виявити йон  $\text{Ni}^{2+}$  у цій суміші?  
 А. Диметилгліоксиму.  
 В. Розчину амоніаку.  
 С. 1-Нітросо-2-нафтолу.  
 D. Магnezону-1.  
 E. Алізарину.
25. В аналізованій суміші містяться йони Феруму(III) і Купруму(II). Дією якого групового реагенту можна розділити ці катіони:  
 А. Концентрованим розчином амоніаку.  
 В. Розчином натрій гідроксиду і гідроген пероксидом.  
 С. Розчином хлоридної кислоти.  
 D. Розчином натрій гідроксиду.  
 E. Розчином сульфатної кислоти.

# ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ АНІОНІВ

Класифікація аніонів (за здатністю утворювати малорозчинні сполуки, за окисно-відновними властивостями). Групові реагенти, особливість застосування групових реагентів при аналізі суміші аніонів.

В аналізі аніонів, так само як і в аналізі катіонів, використовують групові реагенти. Всі аніони за здатністю утворювати нерозчинні у воді солі Барію та Аргентуму поділяють на три групи.

*I аналітична група аніонів* — груповий реагент  $\text{BaCl}_2$  або  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . З аніонами I аналітичної групи груповий реагент утворює солі Барію, які не розчиняються у воді:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{V}_4\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{IO}_4^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  і  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , а також деякі аніони органічних кислот: тартрат-аніони  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ , цитрат-аніони  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ .

*Для II аналітичної групи аніонів* груповим реагентом є підкислений нітратною кислотою розчин  $\text{AgNO}_3$ , що утворює з аніонами II аналітичної групи солі Аргентуму, які не розчиняються не лише у воді, а й у нітратній кислоті. Це йони  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ . Аніони I аналітичної групи також утворюють осадки солей Аргентуму, які не розчиняються у воді, але ці солі розчинні у нітратній кислоті. Тому груповий реагент для II аналітичної групи (підкислений нітратною кислотою розчин  $\text{AgNO}_3$ ) осаджує лише аніони II аналітичної групи і не осаджує аніони I аналітичної групи.

*III аналітична група аніонів* взагалі не має групового реагенту. Для аніонів III аналітичної групи солі Барію та солі Аргентуму розчинні у воді. Це аніони  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ , саліцилат-аніон. Аніони III групи у розчині безбарвні.

Більшість аніонів виявляють дробним методом (не виділяючи окремо кожен аналітичну групу). Тому групові реагенти застосовують тільки для виявлення груп аніонів, що позбавляє від необхідності у разі негативної реакції з груповим реагентом шукати в розчині аніони відповідної групи.

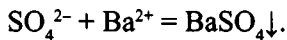
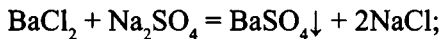
## Професійна орієнтація студентів

Лікарські засоби здебільшого є складними органічними сполуками, за природою неелектролітами. Для поліпшення розчинення, засвоєння тощо їх часто доводиться перетворювати на солі: хлориди, броміди: тіамін хлорид ( $B_1$ ), тіамін бромід, папаверину гідрохлорид, дротаверину гідрохлорид і т. ін. Кількісне визначення та ідентифікація таких засобів вимагають від аналітика знання хіміко-аналітичних властивостей ряду аніонів.

### Аніони I аналітичної групи

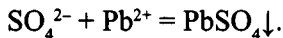
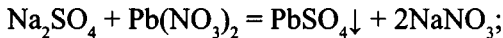
#### Реакції йонів $SO_4^{2-}$

**Дія групового реагенту.** При взаємодії сульфат-йонів із солями Барію утворюється білий осад:



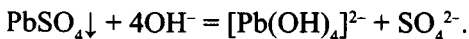
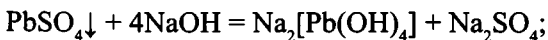
**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $Na_2SO_4$ , додають 2—3 краплі розчину  $BaCl_2$ .

**Дія солей Плюмбуму.** При взаємодії сульфат-йонів із солями Плюмбуму утворюється білий осад:



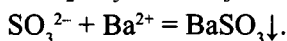
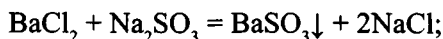
**Методика виконання.** У пробірку вносять 1—2 краплі розчину  $Na_2SO_4$ , додають 1—2 краплі  $Pb(NO_3)_2$ .

Суміш ділять на 2 пробірки: в одну пробірку додають 10—15 крапель  $HNO_3$ , у другу — 10—15 крапель розчину  $NaOH$  і розчин нагрівають. Звертають увагу, що осад  $PbSO_4$  розчиняється тільки в розчині  $NaOH$  і не розчиняється в нітратній кислоті (відмінність від інших аніонів I аналітичної групи, для яких солі Плюмбуму розчинні в нітратній кислоті):



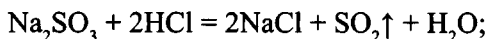
### Реакції іонів $\text{SO}_3^{2-}$

**Дія групового реагенту.** При взаємодії сульфит-іонів із солями Барію утворюється білий осад:



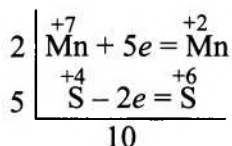
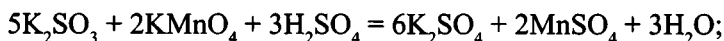
**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , додають 2—3 краплі розчину  $\text{BaCl}_2$ .

**Дія сильних кислот.** Під дією сильних кислот (хлоридної, нітратної) на сульфіти утворюється газ  $\text{SO}_2$ :



**Методика виконання.** У пробірку вносять 1—2 краплі розчину  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , додають 2—3 краплі  $\text{HCl}$ , суміш нагрівають.

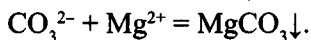
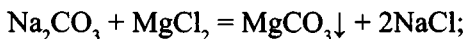
**Дія окисників.** Під дією на сульфіти сильних окисників (наприклад, калій перманганату) сульфіти окиснюються до сульфатів:



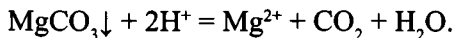
**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , додають 2—3 краплі розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і 1 краплю розчину  $\text{KMnO}_4$ . Спостерігають знебарвлення розчину.

### Реакції іонів $\text{CO}_3^{2-}$

**Дія солей Магнію.** Під дією на карбонати солей Магнію утворюється білий осад:

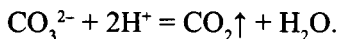
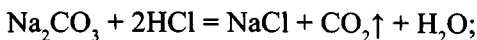


Осад розчиняється при добавлянні  $\text{HCl}$ :



**Методика виконання.** У пробірку вносять 1—2 краплі розчину  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , додають 1 краплю  $\text{MgCl}_2$ . Перевіряють розчинність осаду в  $\text{HCl}$ .

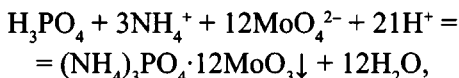
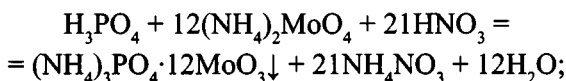
**Дія сильних кислот.** Під дією сильних кислот (хлоридної, нітратної) на карбонати утворюється газ  $\text{CO}_2$ :



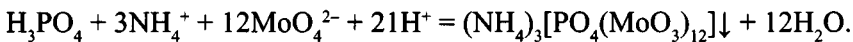
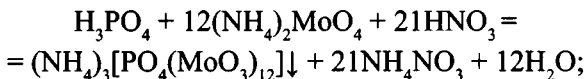
**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , додають 1—3 краплі розчину  $\text{HCl}$ . Спостерігають виділення бульбашок газу  $\text{CO}_2$ .

### Реакції йонів $\text{PO}_4^{3-}$

**Дія амоній молібдату.** Під час взаємодії фосфатів з амоній молібдатовим за наявності концентрованої сульфатної кислоти утворюється жовтий осад амоній фосфомолібдату, формулу якого різні автори записують неоднаково:  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$  або  $(\text{NH}_4)_3[\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}]$ . Відповідно і рівняння реакції дещо різняться:

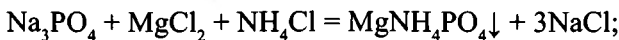


або



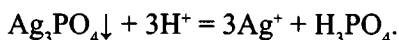
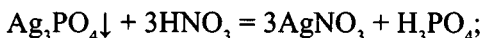
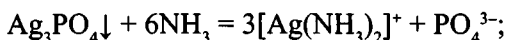
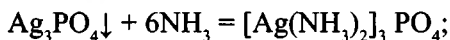
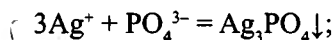
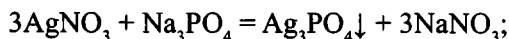
**Методика виконання.** У пробірку вносять 1—2 краплі розчину  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , додають 6—7 крапель концентрованої  $\text{HNO}_3$ , 9—10 крапель концентрованого розчину  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  і нагрівають до температури  $\approx 40$ — $50$  °C.

**Дія магnezіальної суміші.** Під час взаємодії фосфатів із солями Магнію за наявності розчину амоніаку утворюється білий осад подвійної солі:



**Методика виконання.** У пробірку вносять 1—2 краплі розчину  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , додають по 1 краплі розчинів  $\text{NH}_3$  і  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , перемішують і додають 1 краплю розчину  $\text{MgCl}_2$ .

**Дія солей Аргентуму.** Під час взаємодії солей Аргентуму із фосфатами утворюється жовтий осад, який розчиняється у нітратній кислоті та розчині амоніаку:



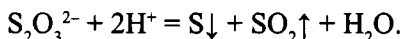
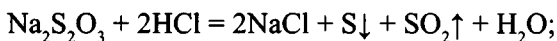
Отже, виявлення йонів  $\text{PO}_4^{3-}$  при дії реагенту  $\text{AgNO}_3$  не можна проводити в нітратнокислому середовищі, а також за наявності  $\text{NH}_3$ , оскільки жовтий осад  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  за цих умов не утворюється.

**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , додають 1—2 краплі розчину  $\text{AgNO}_3$ .

Суміш ділять на 2 пробірки: в одну краплями додають розчин  $\text{NH}_3$  до розчинення осаду, в другу — краплями додають розчин  $\text{HNO}_3$  до розчинення осаду.

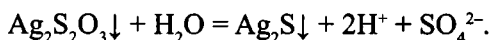
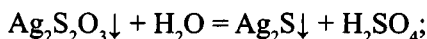
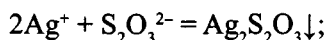
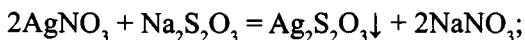
### Реакції йонів $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

**Дія сильних кислот.** Під дією сильних кислот (хлоридної, нітратної) на тіосульфати розчин мутніє і відчувається характерний запах горілої сірки:



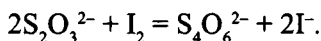
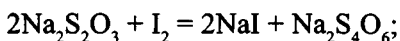
**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , додають 3—5 крапель розчину  $\text{HCl}$ , перемішують, збовтуючи пробірку.

**Дія солей Аргентуму.** Під дією на тіосульфати солей Аргентуму утворюється білий осад, який поступово чорніє:



*Методика виконання.* У пробірку вносять 1 краплю розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  і 1—2 краплі розчину  $\text{AgNO}_3$ .

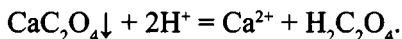
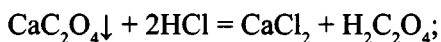
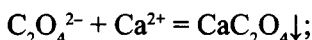
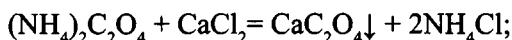
*Дія окисників.* Під дією окисників (наприклад,  $\text{I}_2$ ) тіосульфат окиснюється до тетраіонату:



*Методика виконання.* У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{I}_2$ , краплями добавляють розчин  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  до знебарвлення розчину  $\text{I}_2$ .

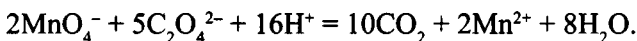
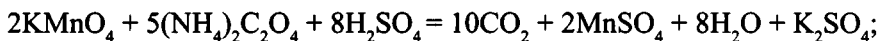
### Реакції йонів $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

Під час взаємодії оксалатів із солями Кальцію утворюється білий осад, який розчиняється у сильних кислотах (хлоридній, нітратній):



*Методика виконання.* У пробірку вносять 2—3 краплі розчину  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , добавляють 1—2 краплі розчину  $\text{CaCl}_2$ .

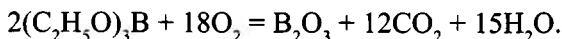
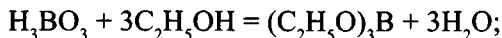
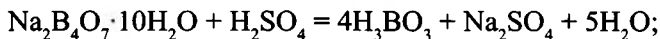
*Дія окисників.* Під дією окисників (наприклад, калій перманганату при нагріванні) оксалати окиснюються до  $\text{CO}_2$ :



*Методика виконання.* У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , добавляють 3—5 крапель розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і 1 краплю розчину  $\text{KMnO}_4$ . Звертають увагу на те, що без нагрівання реакція практично не відбувається, рожеве забарвлення  $\text{KMnO}_4$  не зникає. Розчин підігривають. Спостерігають знебарвлення розчину  $\text{KMnO}_4$ .

### Реакції йонів $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$

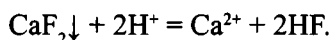
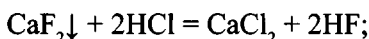
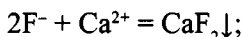
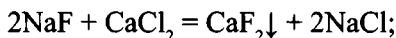
*Реакція етерифікації.* Під час взаємодії  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  з концентрованою кислотою утворюється слабка ортоборна кислота. При добавлянні до ортоборної кислоти етилового спирту за наявності концентрованої сульфатної кислоти утворюється ефір, полум'я якого має характерне зеленувате забарвлення:



*Методика виконання.* У фарфорову чашку кладуть кілька кристаліків  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , додають 5—6 крапель концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і 10—20 крапель етилового спирту. Перемішують скляною паличкою. Підпалюють спирт.

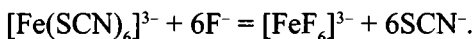
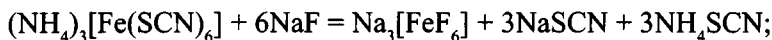
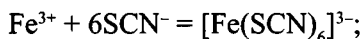
### Реакції йонів $\text{F}^-$

При взаємодії фторидів із солями Кальцію утворюється білий осад, який розчиняється в сильних кислотах:



*Методика виконання.* У пробірку вносять 2—3 краплі розчину  $\text{NaF}$ , додають 1 краплю розчину  $\text{CaCl}_2$ .

*Реакція «маскування».* Під час взаємодії фторид-йонів з червоним комплексом амоній гексатіоціанатом феруму останній руйнується внаслідок утворення більш стійкого безбарвного комплексу  $\text{Na}_3[\text{FeF}_6]$ :

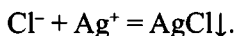
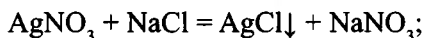


*Методика виконання.* У пробірку вносять 1 краплю розчину  $\text{FeCl}_3$  і 1 краплю розчину  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Червоний розчин розбавляють у 2—3 рази водою і краплями додають розчин  $\text{NaF}$  до знебарвлення розчину.

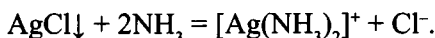
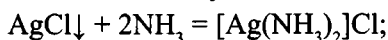
## Аніони II аналітичної групи

### Реакції йонів Cl<sup>-</sup>

*Дія групового реагенту.* При взаємодії хлоридів із солями Аргентуму утворюється білий осад AgCl, який поступово чорніє під дією світла (особливо сонячного):

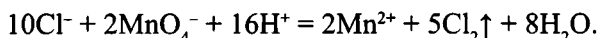
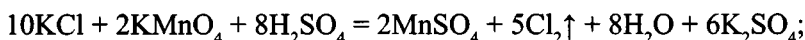


Осад розчиняється у розчині NH<sub>3</sub>:

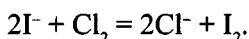
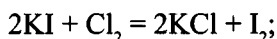


*Методика виконання.* У пробірку вносять 3—5 крапель розчину NaCl, додають 3—5 крапель розчину HNO<sub>3</sub> і 1—2 краплі розчину AgNO<sub>3</sub>.

*Дія окисників.* Під дією сильних окисників (наприклад, калій перманганату за наявності концентрованої сульфатної кислоти) на хлориди утворюється газоподібний хлор:



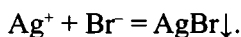
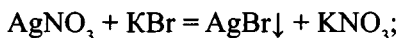
Вільний хлор можна визначити за допомогою змоченого дистильованою водою йодкрохмального папірця (папірець синіє, молекулярний йод утворює з крохмалем сполуку синього кольору):



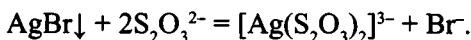
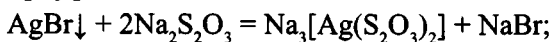
*Методика виконання.* У пробірку вносять 1—2 краплі розчину NaCl, додають 3—5 крапель концентрованої H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і 2—4 краплі розчину KMnO<sub>4</sub>. Суміш обережно нагрівають. Спостерігають знебарвлення розчину та утворення газоподібного хлору.

### Реакції йонів Br<sup>-</sup>

*Дія групового реагенту.* Під час взаємодії бромідів із солями Аргентуму утворюється жовтий осад AgBr:



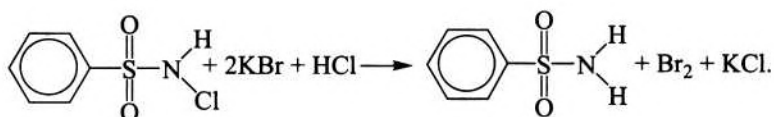
Осад розчиняється у  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  з утворенням тіосульфатного комплексу  $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ :



*Методика виконання.* У пробірку вносять 5—10 крапель розчину  $\text{KBr}$ , додавають 2—3 краплі розчину  $\text{AgNO}_3$ .

Суміш ділять на дві пробірки: в одній пробірці перевіряють розчинність осаду в  $\text{NH}_3$ , у другій — в  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Впевнюються в тому, що осад погано розчиняється в  $\text{NH}_3$  і добре в  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

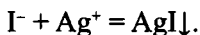
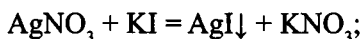
*Дія окисників.* Під дією на броміди окисників (наприклад, хлораміну) утворюється вільний бром:



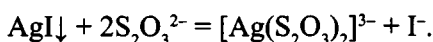
*Методика виконання.* У пробірку вносять 2—3 краплі розчину  $\text{KBr}$ , додають 2—3 краплі розчину  $\text{HCl}$  і стільки ж розчину хлораміну. До суміші доливають 5—10 крапель органічного розчинника і збовтують суміш. Спостерігають появу жовто-бурого забарвлення органічного розчинника.

### Реакції йонів $\text{I}^-$

*Дія групового реагенту.* При взаємодії йодидів із солями Аргентуму утворюється жовтий осад  $\text{AgI}$ :



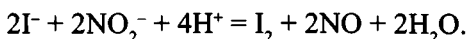
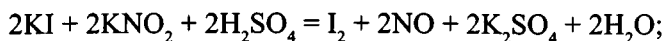
Осад розчиняється в  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ :



*Методика виконання.* У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{KI}$ , додають 1—2 краплі розчину  $\text{AgNO}_3$ .

Суміш ділять на дві пробірки: в одній пробірці перевіряють розчинність осаду в  $\text{NH}_3$ , у другій — в  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Впевнюються в тому, що в  $\text{NH}_3$  осад не розчиняється і добре розчиняється при добавлянні розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

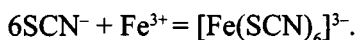
**Дія окисників.** Під дією окисників (наприклад,  $\text{KNO}_2$ ) на йодиди утворюється вільний йод:



**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{KI}$ , додають 5—10 крапель  $\text{KNO}_2$  і стільки ж розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Розчин у пробірці перемішують і додають 5—10 крапель органічного розчинника. Суміш збовтують. Спостерігають появу червоно-фіолетового забарвлення органічного розчинника.

### Реакції йонів $\text{SCN}^-$

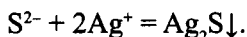
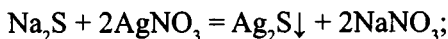
**Дія солей Феруму.** При взаємодії солей тривалентного Феруму з тиоціанатами утворюється комплекс яскраво-червоного кольору:



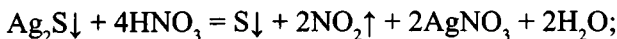
**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , додають 1 краплю розчину  $\text{FeCl}_3$ .

### Реакції йонів $\text{S}^{2-}$

**Дія солей Аргентуму.** Під час взаємодії сульфідів із солями Аргентуму утворюється чорний осад:

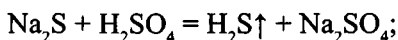


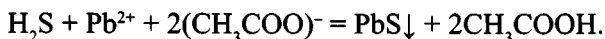
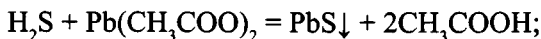
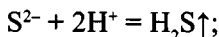
Осад розчиняється в  $\text{HNO}_3$  при нагріванні. Замість чорного осаду  $\text{Ag}_2\text{S}$  утворюється блідо-жовтий осад елементарної сірки  $\text{S}$ :



**Методика виконання.** У пробірку вносять 2—3 краплі розчину  $\text{Na}_2\text{S}$  або  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  і додають стільки ж крапель розчину  $\text{AgNO}_3$ .

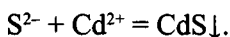
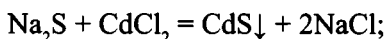
**Дія сильних кислот.** Під дією дії на сульфід сильних кислот з'являється характерний запах  $\text{H}_2\text{S}$ . При взаємодії  $\text{H}_2\text{S}$  із солями Плюмбуму спостерігається утворення чорного  $\text{PbS}$ :





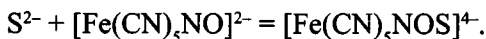
*Методика виконання.* У пробірку вносять 2—3 краплі розчину  $Na_2S$  і додають 3—4 краплі розбавленого розчину  $HCl$  або  $H_2SO_4$ . Відчувається характерний запах сірководню. До отвору пробірки підносять смужку фільтрувального паперу, просоченого розчином  $Pb(CH_3COO)_2$ .

*Дія солей Кадмію.* При взаємодії солей Кадмію із сульфідами утворюється розчин  $CdS$  жовтогарячого кольору:



*Методика виконання.* У пробірку вносять 2—3 краплі розчину  $Na_2S$  і додають стільки ж крапель розчину  $CdCl_2$ .

*Дія натрій нітрозилпентаціаноферату.* При взаємодії сульфідів з натрій нітрозилпентаціанофератом утворюється комплекс фіолетового кольору:



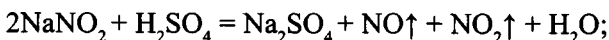
У кислому середовищі, що містить гідросульфід-йон  $HS^-$  (сірководнева вода, розчини гідросульфідів), зазначений комплекс у помітних кількостях не утворюється, фіолетове забарвлення не виникає (відмінність  $S^{2-}$  від  $HS^-$ ).

*Методика виконання.* У пробірку вносять 2—3 краплі розчину  $Na_2S$ , додають 3—5 крапель розчину  $NaOH$  і 1 краплю розчину  $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ .

### Аніони III аналітичної групи

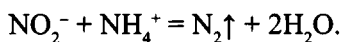
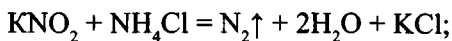
#### Реакції йонів $NO_2^-$

*Дія кислот.* Під час взаємодії нітратів із сильними кислотами утворюється нестійка нітритна кислота, яка розкладається з виділенням бурхливих газів  $NO$  і  $NO_2$ :



**Методика виконання.** У пробірку вносять 2—3 краплі розчину  $\text{NaNO}_2$  і додають 3—5 крапель розбавленої  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Дія солей амонію.** Під дією на нітрати солей амонію утворюється газ  $\text{N}_2$ :

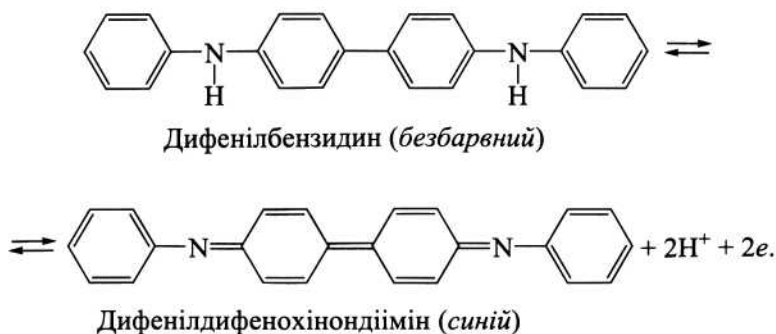


**Методика виконання.** У пробірку вносять 2—3 краплі розчину  $\text{KNO}_2$ , додають стільки ж розчину  $\text{NH}_4\text{Cl}$  і суміш нагрівають.

**Дія дифеніламіну.** Нітрит-йони (а також інші сильні окисники) реагують з розчином дифеніламіну  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—C}_6\text{H}_5$  у концентрованої сульфатній кислоті у дві стадії. Спочатку відбувається незворотне окиснення дифеніламіну в дифенілбензидин. При цьому дві молекули дифеніламіну віддають окиснику два електрони і відщеплюють два йони  $\text{H}^+$ :



Потім відбувається оборотний процес окиснення молекул дифенілбензидину з утворенням забарвленого в синій колір дифенілдіфенохінондіміну:



За цим рівнянням оборотної реакції молекула дифенілбензидину віддає окиснику два електрони і відщеплює два йони  $H^+$ . Отже, для такої рівноважної системи зміщення рівноваги (за принципом Ле Шательє) відбувається за наявності в розчині якогось відновника або окисника, а саме:

1) якщо до розчину дифенілбензидину додати відновник, який віддає електрони, то рівновага (за принципом Ле Шательє) зміщується в бік утворення безбарвної сполуки дифенілбензидину; тому розчин не має забарвлення;

2) якщо до розчину дифенілбензидину додати окисник, який приєднує електрони, то рівновага зміщується в бік утворення дифеніл-дифенохінондіміну, сполуки синього кольору, і розчин набуває синього забарвлення.

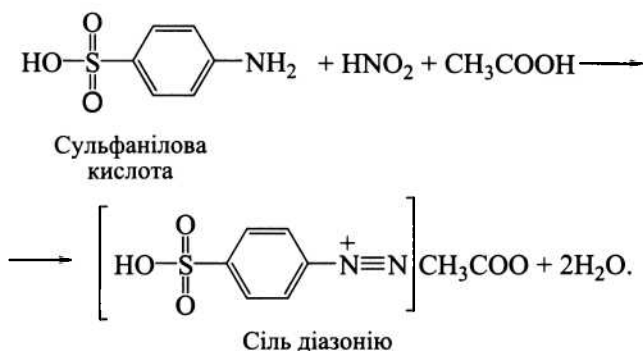
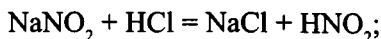
Утворений синій продукт окиснення дифеніламіну далі необоротно руйнується спочатку до продуктів реакції бурого, а потім — жовтого кольору. Природу цих продуктів реакції поки що точно не з'ясовано. Під час стояння синьої суміші її забарвлення поступово змінюється спочатку на буре, а потім — на жовте.

*Методика виконання.* У порцелянову чашку або на чисту суху скляну пластинку наносять 3—4 краплі розчину дифеніламіну в концентрованої сульфатній кислоті і краплю (або кристалик)  $NaNO_2$ . Спостерігають появу яскраво-синього забарвлення, яке через деякий час змінюється на буре, а потім — на жовте.

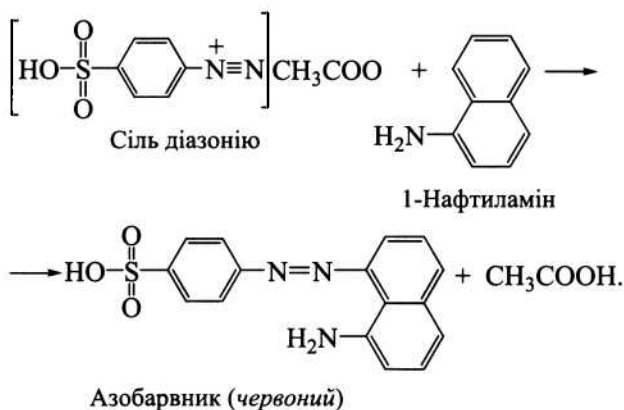
*Реакція Грісса.* Взаємодія відбувається у дві стадії: діазотування первинного аміну нітрит-йонем з утворенням солі діазонію та подальшим сполученням солі діазонію з фенолами або ароматичними амінами з утворенням забарвлених азосполук. Швидкість діазотування залежить від концентрації нітрит-йона, температури та інших факторів, а також від властивостей аміну. Це одна з найчутливіших реакцій на нітрит-йони. Слід запам'ятати, що нітрат-йони  $NO_3^-$  аналогічної реакції з реактивом Грісса не дають. Тому за допомогою реактиву Грісса можна визначати нітрит-йони за наявності решти аніонів III аналітичної групи.

*Методика виконання.* На скляну пластинку наносять 1—2 краплі розчину  $NaNO_2$ ,  $HCl$  і краплю розчину  $CH_3COOH$ , перемішують скляною паличкою. Потім додають краплю розчину сульфанілової кислоти і краплю розчину 1-нафтиламіну (реактив Грісса — Ілошва), пере-

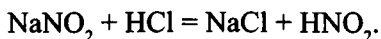
мішують скляною паличкою. Спостерігають появу яскраво-червоного забарвлення внаслідок утворення відповідного азобарвника:



Далі сіль діазонію вступає в реакцію азосполучення з 1-нафтиламином, утворюючи азобарвник червоного кольору:



**Реакція з антипірином.** При взаємодії антипірину з нітридом у кислому середовищі утворюється нітрузоантипирин смарагово-зеленого кольору:

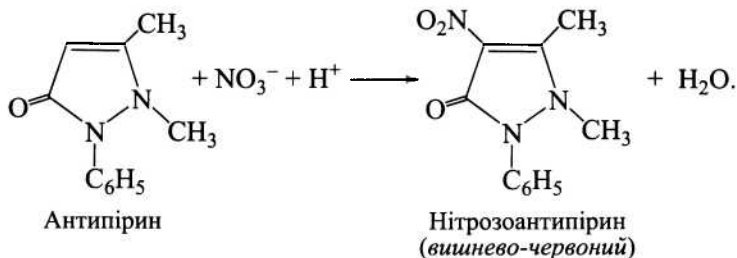


$\text{HNO}_2$ , яка утворюється з нітрит-іонів у кислому середовищі, взаємодіє з антипірином, утворюючи нітрузоантипирин, який надає розчинну смарагово-зеленого забарвлення:



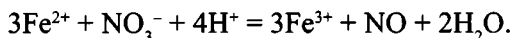
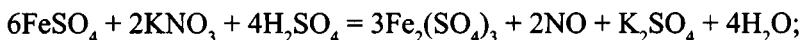
1 гранулу металічного Zn. Нагрівають. Утворюється газ  $\text{NH}_3$  з характерним різким запахом.

**Реакція з антипірином.** Під час взаємодії антипірину з нітратом у кислому середовищі утворюється нітрузоантипирин вишнево-червоного кольору:

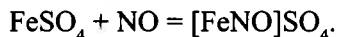


**Методика виконання.** У пробірку вносять 2—3 краплі розчину  $\text{NaNO}_3$ , 2—3 краплі розчину антипірину та обережно добавляють 12—15 крапель концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , струшуючи пробірку.

**Реакція з солями Fe(II).** Нітрат-йони з  $\text{FeSO}_4$  у середовищі концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$  утворюють сполуку  $[\text{FeNO}]\text{SO}_4$ , яка має бурий колір. Процес відбувається у дві стадії. Спочатку невелика частина ферум(II) сульфату реагує нітрат-йонами за таким рівнянням:



Утворений продукт реакції (NO) реагує з рештою ферум(II) сульфату, утворюючи буро-коричневу сполуку  $[\text{FeNO}]\text{SO}_4$  за таким рівнянням:



Реакцію з утворенням такої самої сполуки дають і нітрит-йони. Тому за наявності нітрит-йонів відкрити цієї реакцією нітрат-йони не можна.

**Методика виконання.** На поверхню скляної пластинки наносять краплю розчину  $\text{NaNO}_3$ , до якої добавляють кристалик  $\text{FeSO}_4$ , а поверх нього — краплю концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Спостерігають утворення навколо кристала бурої плями.

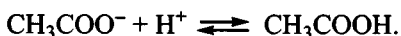
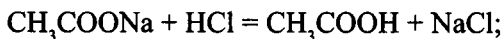
## Реакції аніонів органічних кислот

### *Професійна орієнтація студентів*

Аніони органічних кислот входять до складу численних лікарських засобів, як у активно діючій формі, так і у формі наповнювачів. Реакції тотожності лікарських засобів потребують проведення характерних реакцій на окремі функціональні групи (для речовин-неелектролітів) або на окремі йони (в тому числі аніони). Для виконання таких реакцій потрібно знати специфічні умови їх виявлення в сумішах: кислотність середовища, наявність органічних розчинників, способи виділення.

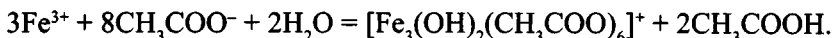
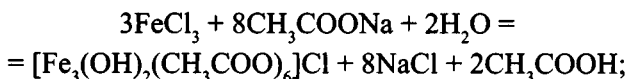
### Реакції етанат-йонів (ацетат-йонів)

**Дія сильних кислот.** Під дією сильних кислот на етанати з'являється характерний запах:

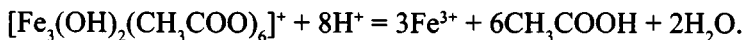
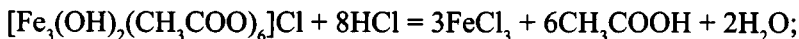


**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , додають стільки ж крапель розчину  $\text{HCl}$  і нагрівають розчин до кипіння.

**Реакція з солями Fe(III).** При взаємодії солі Феруму з етанат-йонами утворюється пластівчастий осад червоно-бурого кольору:

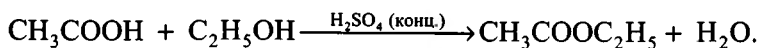


У разі добавлення розбавлених мінеральних кислот комплексні катіони руйнуються, червоно-буре забарвлення зникає, наприклад:



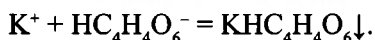
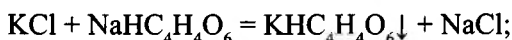
**Методика виконання.** У пробірку вносять 6—7 крапель розчину  $\text{CH}_3\text{COONa}$  і додають 2—3 краплі розчину  $\text{FeCl}_3$ . Звертають увагу на появу червоно-бурого забарвлення. Розчин обережно нагрівають до кипіння. Випадає червоно-бурий осад основного ацетату Феруму(III).

**Реакція етерифікації.** Під час взаємодії етанатів з етиловим спиртом за наявності концентрованої сульфатної кислоти утворюється етер (застаріла назва — ефір) з характерним фруктовим запахом:

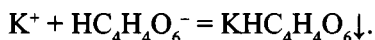
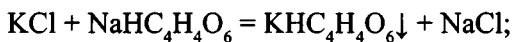


*Методика виконання.* У пробірку вносять 4—5 крапель концентрованого розчину  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , стільки ж крапель концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1—2 краплі розчину  $\text{AgNO}_3$  (каталізатор) і 4—5 крапель етилового спирту. Розчин нагрівають до кипіння. Відчувається характерний фруктовий запах етилетанату, який підсилюється при обережному нагріванні суміші.

*Реакції гідротартрат-йонів.* З йонами Калію при  $\text{pH} = 4\text{—}5$  натрій гідрогентартрат утворює білий кристалічний осад  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ :



*Методика виконання.* У пробірку вносять 4—5 крапель розчину  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ , додають стільки ж крапель розчину  $\text{KCl}$ . Охолоджують пробірку холодною водою, а стінки пробірки в середині розчину потирають скляною паличкою. Спостерігають утворення білого кристалічного осаду:



Реакція краще відбувається за наявності етанат-йонів. Для зменшення розчинності осаду до суміші додають етиловий спирт.

*Реакція з резорцином.* Взаємодія йонів гідротартрату з резорцином спричинює появу вишнево-червоного забарвлення.

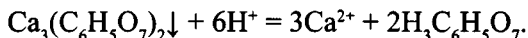
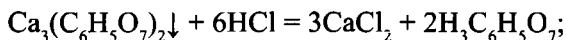
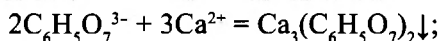
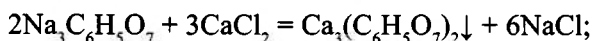
*Методика виконання.* У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  і 3—4 краплі концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , додають кілька кристаликів резорцину та обережно нагрівають пробірку. Через ~30 секунд спостерігають появу вишнево-червоного забарвлення.

*Реакція з  $\text{FeSO}_4$  за наявності  $\text{H}_2\text{O}_2$ .* Взаємодія йонів гідротартрату з  $\text{FeSO}_4$  за наявності  $\text{H}_2\text{O}_2$  зумовлює появу жовтого забарвлення.

*Методика виконання.* До 15—20 крапель водного розчину  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  додають 1—2 краплі ~1 %-го розчину  $\text{FeSO}_4$  і 1—2 краплі ~10 %-го розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Спостерігають появу жовтого забарвлення розчину, яке поступово зникає (протягом 1—5 хв). До майже безбарвного розчину краплями додають 2М розчин  $\text{NaOH}$  до появи інтенсивного блакитного забарвлення розчину.

### Реакції цитрат-йонів

**Дія солей Кальцію.** Під час взаємодії цитратів з йонами Кальцію при кип'ятінні утворюється білий осад, який розчиняється під дією сильної кислоти (наприклад, HCl):



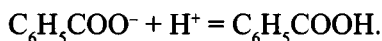
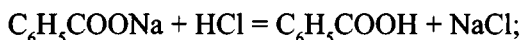
**Методика виконання.** У пробірку вносять 5—7 крапель розчину  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , додають стільки ж крапель розчину  $\text{CaCl}_2$ . Звертають увагу на те, що розчин залишається прозорим. Прозорий розчин у пробірці нагрівають до кипіння. Спостерігають помутніння розчину та утворення білого осаду, який розчиняється при добавлянні розчину HCl.

**Дія етанового (оцтового ангідриду).** Під час взаємодії оцтового ангідриду з цитрат-йонами при нагріванні з'являється червоне забарвлення.

**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—5 крапель розчину  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , додають стільки ж крапель оцтового ангідриду та обережно нагрівають суміш.

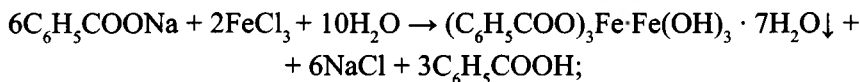
### Реакції бензоат-йонів

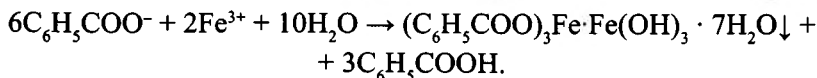
**Дія сильних кислот.** Під дією сильних кислот на бензоати утворюються нерозчинні кристали бензойної кислоти:



**Методика виконання.** У пробірку вносять 5—10 крапель розчину  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ , додають таку само кількість крапель розчину HCl. Спостерігають утворення нерозчинної бензойної кислоти, кристалики якої плавають на поверхні розчину.

**Дія солей Феруму.** Під дією на бензоат-йони солей тривалентного Феруму утворюється рожево-жовтий осад:





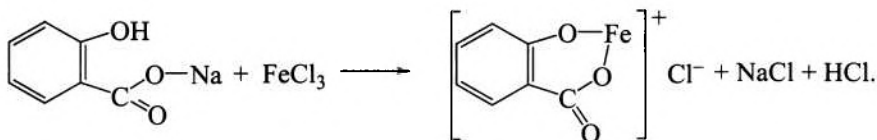
Якщо реакцію проводити у кислому середовищі, то осад не утворюється, оскільки основна сіль розчинна в кислотах, а малорозчинна бензойна кислота може випасти в осад. Якщо реакцію проводити у лужному середовищі, то з розчину випадатиме бурий осад Ферум(III) гідроксиду.

*Методика виконання.* У пробірку вносять 5—6 крапель нейтрального розчину  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$  і повільно краплями при перемішуванні додають розчин  $\text{FeCl}_3$  до утворення рожево-жовтого осаду.

### Реакції саліцилат-йонів

*Дія солей тривалентного Феруму.* Під дією на саліцилати солі тривалентного Феруму утворюється комплексна сполука, яка залежно від рН середовища може мати різне забарвлення.

*Методика виконання.* У пробірку вносять 5—6 крапель розчину, що містить саліцилат-йони, додають 1 краплю розчину  $\text{FeCl}_3$ . Спостерігають появу синьо-фіолетового (або червоно-фіолетового) забарвлення розчину:

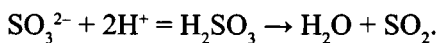


До розчину додають краплями  $\text{HCl}$  до зникнення синьо-фіолетового (або червоно-фіолетового) забарвлення.

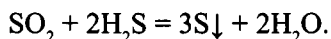
### Особливі випадки в аналізі аніонів

Серед особливих випадків у аналізі аніонів найбільш характерним є аналіз теоретично можливої суміші аніонів  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ . Для визначення  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  у разі їх спільної наявності необхідно проводити систематичний аналіз, тому що вказана вище суміш аніонів може існувати лише в лужному розчині.

Якщо до такої суміші за методиками якісного аналізу аніонів додати сильну кислоту, наприклад  $\text{HCl}$ , то відбудуться такі хімічні реакції:



Утворені  $\text{H}_2\text{S}$  і  $\text{SO}_2$  реагують між собою з утворенням дисперсної вільної сірки блідо-жовтого кольору:



Залежно від співвідношення компонентів утворюватиметься жовтуватий осад вільної сірки, а також  $\text{SO}_2$  (у разі надлишку йонів  $\text{SO}_3^{2-}$ ) або  $\text{H}_2\text{S}$  (у разі надлишку йонів  $\text{S}^{2-}$ ). Отже, якщо в суміші йонів  $\text{SO}_3^{2-}$  і  $\text{S}^{2-}$  буде надлишок йонів  $\text{SO}_3^{2-}$ , то підкислення такого розчину дасть ефект, подібний до реакції на йони  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  (осад вільної сірки і газ  $\text{SO}_2$ ), і призведе до помилкового висновку про наявність в аналізованому розчині йонів  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Якщо досліджуваний розчин міститиме суміш йонів  $\text{SO}_3^{2-}$  і  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , то при підкисленні утворюватимуться ті самі продукти, що й для йонів  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . При цьому буде допущена помилка: «недовідкриття» йонів  $\text{SO}_3^{2-}$ .

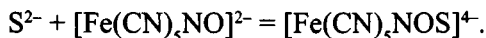
За наявності йонів  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  або  $\text{S}^{2-}$  і  $\text{SO}_3^{2-}$  важко визначити  $\text{SO}_4^{2-}$ , оскільки в ході аналізу при підкисленні розчину та дії групового реагенту  $\text{BaCl}_2$  утворюється майже білий осад сірки, подібний до осаду  $\text{BaSO}_4$ . Отже, для якісного аналізу сульфуровмісних аніонів потрібно використовувати систематичний аналіз, який передбачає певну послідовність виконання дослідів.

### Систематичний аналіз сульфуровмісних йонів

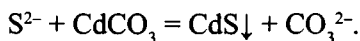


Систематичний аналіз передбачає певну послідовність аналітичних досліджень.

1. **Виявлення і відокремлення йонів  $\text{S}^{2-}$ .** До окремої порції досліджуваного розчину додають розчин  $\text{NaOH}$  і розчин натрій нітрозилпентаціаноферату. За наявності йонів  $\text{S}^{2-}$  утворюється комплексна сполука червоно-фіолетового кольору:

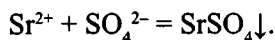
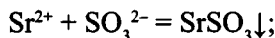


У разі позитивної реакції на йони  $\text{S}^{2-}$  з окремої порції розчину видаляють  $\text{S}^{2-}$ , додаючи суспензію щойно осадженого  $\text{CdCO}_3$ :



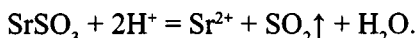
Утворений осад  $\text{CdS}$  разом з надлишком нерозчинного  $\text{CdCO}_3$  відокремлюють центрифугуванням. У центрифугаті залишаються, ймовірно, йони  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , наявність чи відсутність яких визначають у наступних дослідях.

2. **Розділення йонів  $S_2O_3^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$  та  $SO_4^{2-}$ .** До центрифугату, одержаного після відокремлення йонів  $S^{2-}$ , додавають розчин солі Стронцію. При цьому утворюються осад  $SrSO_4$  та  $SrSO_3$  (йони  $S_2O_3^{2-}$  залишаються в розчині):



Осад відокремлюють центрифугуванням, у центрифугаті визначають йони  $S_2O_3^{2-}$ .

3. **Виявлення йонів  $SO_4^{2-}$  та  $SO_3^{2-}$ .** До осаду, отриманого в результаті реакції із сіллю Стронцію, додавають 2M розчин HCl:



Неповне розчинення осаду свідчить про наявність у розчині йонів  $SO_4^{2-}$  (відомо, що  $SrSO_4$  не розчиняється в HCl). Осад відокремлюють центрифугуванням і не аналізують. Для виявлення йонів  $SO_3^{2-}$  до центрифугату, одержаного після відокремлення осаду  $SrSO_4$ , додавають розчин йоду. Якщо в ньому містяться йони  $SO_3^{2-}$ , то спостерігається знебарвлення розчину йоду.

4. **Виявлення йонів  $S_2O_3^{2-}$ .** До окремої порції центрифугату, одержаного після відокремлення осадів  $SrSO_4$  і  $SrSO_3$ , додають 2M розчин HCl. Поступове утворення жовтувато-білої каламуті (вільна сірка S) свідчить про наявність йонів  $S_2O_3^{2-}$ :



Паралельно, щоб упевнитись у наявності йонів  $S_2O_3^{2-}$ , до окремої порції центрифугату, одержаного після відокремлення  $SrSO_4$ , додають розчин йоду. Знебарвлення розчину йоду підтверджує наявність йонів  $S_2O_3^{2-}$ .

### Аналіз суміші йонів Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>

Виявлення галогенід-йонів у разі їх спільної наявності потребує систематичного ходу аналізу, оскільки ці йони однаково реагують з йонами Аргентуму. Якісний аналіз суміші йонів Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> рекомендується виконувати у певній послідовності.

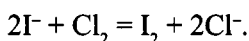
1. **Виявлення йонів Cl<sup>-</sup>.** До окремої порції вихідного розчину додають підкислений розчин HNO<sub>3</sub>. При цьому утворюються осад галогенідів Аргентуму. До осаду додають 12 %-й розчин (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, в якому розчиняється лише AgCl. Такий ефект пояснюється тим, що

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  гідролізує в розчині, утворюючи обмежену кількість  $\text{NH}_3$ , яка достатня лише для розчинення  $\text{AgCl}$ .

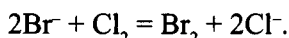
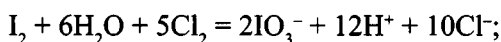
Осад решти галогенідів Аргентуму відокремлюють центрифугуванням і не аналізують.

До центрифугату додають розчин  $\text{HNO}_3$ . Утворення білого сирнистого осаду свідчить про наявність йонів  $\text{Cl}^-$ .

**2. Виявлення йонів  $\text{Br}^-$  та  $\text{I}^-$ .** До окремої порції вихідного розчину, який підкислюють  $1\text{M}$  розчином  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , додають хлороформ і краплями — хлорну воду. Червоно-фіолетове забарвлення хлороформного шару свідчить про наявність йонів Йоду. Вони є сильнішими відновниками, ніж йони Броду, тому спочатку окиснюються йони Йоду:



При подальшому додаванні хлорної води червоно-фіолетове забарвлення органічного розчинника зникає внаслідок окиснення  $\text{I}_2$  до йонів  $\text{IO}_3^-$ , які добре розчиняються у воді, а хлороформ забарвлюється вільним бромом у жовтогарячий колір:

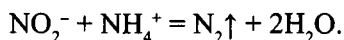


### Аналіз суміші йонів $\text{NO}_3^-$ і $\text{NO}_2^-$

Нітрит-йони заважають виявленню нітрат-йонів, оскільки в реакції з відновниками ( $\text{FeSO}_4$ , дифеніламін тощо) їх аналітичні ефекти подібні. Тому якісний аналіз розчину, який може містити йони  $\text{NO}_3^-$  і  $\text{NO}_2^-$ , рекомендується виконувати у певній послідовності.

**1. Виявлення йонів  $\text{NO}_2^-$ .** Окрему порцію вихідного розчину підкислюють розчином розбавленої  $\text{HCl}$ , додають кристалічний антипірін. Поява смарагдово-зеленого забарвлення свідчить про наявність йонів  $\text{NO}_2^-$ . Йони  $\text{NO}_3^-$  не заважають виявленню йонів  $\text{NO}_2^-$  з цим реагентом.

**2. Видалення йонів  $\text{NO}_2^-$ .** До окремої порції вихідного розчину додають кристалічний  $\text{NH}_4\text{Cl}$  і нагрівають до повного видалення  $\text{N}_2$ :



Повноту видалення йонів  $\text{NO}_2^-$  перевіряють реакцією з калій йодидом у кислому середовищі.

3. **Виявлення йонів  $\text{NO}_3^-$ .** На розчин, одержаний після видалення йонів  $\text{NO}_2^-$ , діють розчином  $\text{FeSO}_4$  за наявності концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Поява бурого кільця свідчить про наявність йонів  $\text{NO}_3^-$ .

Проведенню реакції заважають йони  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$  внаслідок окиснення їх концентрованою  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до  $\text{I}_2$  і  $\text{Br}_2$ . Тому їх попередньо вилучають дією хлорної води за наявності  $\text{HCl}$  при кип'ятінні до повного видалення.

Наведені вище приклади якісного аналізу складних сумішей у фармацевтичній практиці трапляються рідко. Під час аналізу лікарської сировини, субстанцій, лікарських форм, об'єктів судово-медичної експертизи визначають наявність лише кількох певних наперед відомих йонів, уміст яких потрібно проконтролювати. Аналізуючи лікарські засоби та субстанції, найчастіше в одному зразку визначають хлориди, сульфати та деякі інші аніони.

## Методи аналізу сумішей аніонів різних аналітичних груп

У фармацевтичному аналізі практично ніколи не потрібно відкривати всі аніони всіх трьох аналітичних груп в одному аналізованому об'єкті. Під час аналізу лікарської сировини, лікарських субстанцій, лікарських форм, об'єктів судово-медичної експертизи, аналітичного контролю різних етапів технологічних процесів приготування лікарських засобів доводиться відкривати лише невелике число аніонів, причому зазвичай буває відомо, вміст яких саме аніонів потрібно проконтролювати. Так, у фармакопейному аналізі найчастіше доводиться відкривати і визначати в одному зразку хлориди, сульфати, а також обмежену кількість інших аніонів. При цьому аніони відкривають дробним методом за допомогою тих чи інших аналітичних реакцій або фізичними і фізико-хімічними методами — оптичними, хроматографічними, електрохімічними та ін., попередньо переводячи пробу аналізованої речовини в розчин. У кожному конкретному випадку підбирають свій певний хід аналізу, залежно від того, які аніони очікуються в пробі аналізованої речовини

## Аналіз суміші аніонів дробним методом

Охарактеризуємо схему якісного аналізу сумішей аніонів різних груп у розчинах (один із можливих варіантів), які містять у якості катіонів тільки катіони Натрію і Калію.

Інші катіони попередньо мають бути вилучені методами, описаними вище, найчастіше — кип'ятінням з насиченим розчином натрій карбонату. При цьому більшість катіонів переходять в осад у вигляді малорозчинних карбонатів або гідроксидів і відокремлюються від розчину.

Загальна логічна схема аналізу суміші аніонів зазвичай охоплює такі дії:

1) спочатку проводять попередні випробування, під час яких визначають рН розчину, встановлюють за допомогою групових реагентів наявність або відсутність аніонів I та II аналітичних груп, з'ясовують наявність аніонів-окисників, аніонів-відновників, проводять пробу на виділення газів;

2) дробним методом відкривають окремі аніони в невеликих пробах аналізованого розчину.

**Попередні випробування. Визначення рН середовища.** Визначають рН аналізованого розчину зазвичай за допомогою універсального індикаторного паперу. Якщо  $\text{pH} < 2$ , то в аналізованому розчині немає аніонів нестійких кислот, що розкладаються у кислому середовищі, тобто  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ . У кислому середовищі ( $\text{pH} < 5$ ) також не можуть співіснувати аніони-відновники і аніони-окисники, наприклад  $\text{I}^-$  і  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{I}^-$  і  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  і  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  і  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  і  $\text{AsO}_4^{3-}$  тощо, оскільки вони реагують між собою.

У лужному середовищі можуть міститися всі розглянуті аніони. Якщо  $\text{pH} > 2$ , то для визначення наявності в аналізованому розчині аніонів нестійких кислот, що розкладаються в кислому середовищі, у пробірку відбирають 4—5 крапель цього розчину, додають 4—5 крапель розбавленої сульфатної кислоти й обережно нагрівають суміш, не доводячи її до кипіння. Якщо спостерігається виділення газу ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}_2$ ), то це означає, що в аналізованому розчині можлива наявність аніонів  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ . Жовто-бурий колір газів оксидів Нітрогену вказує на наявність у розчині нітрит-йонів  $\text{NO}_2^-$  поряд з можливою наявністю й інших аніонів нестійких кислот.

Помутніння розчину при його підкисленні свідчить про наявність у ньому тіосульфат-йонів  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , які розкладаються з виділенням елементарної сірки.

**Проба на наявність аніонів I аналітичної групи.** В окремій пробі аналізованого розчину встановлюють наявність або відсутність аніонів I аналітичної групи. Барієві солі цих аніонів малорозчинні у воді (при  $\text{pH} = 7—9$ ), тому при добавлянні розчину барій хлориду  $\text{BaCl}_2$  до проби

аналізованого розчину випадає білий осад цих солей у нейтральному або слабколужному середовищі, якщо в розчині є будь-які аніони I аналітичної групи. Якщо осад не випадає — отже, в аналізованому розчині зазначених аніонів немає.

У разі випадіння солей Барію отриману суміш розчину з осадом підкислюють розбавленою HCl. При цьому всі барієві солі аніонів I аналітичної групи розчиняються в кислому середовищі, за винятком барій сульфату BaSO<sub>4</sub>, який залишається в осаді. Якщо осад повністю розчинився при добавлянні розчину HCl, то це означає, що в аналізованому розчині немає сульфат-йонів SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

*Методика виконання.* У пробірку вносять 4—5 крапель аналізованого розчину, доводять (за потреби) значення рН розчину до 7—9, добавляючи краплями розчин барій гідроксиду Ba(OH)<sub>2</sub> і добавляють 4—5 крапель розчину BaCl<sub>2</sub>. Утворення білого осаду свідчить про наявність у розчині аніонів I аналітичної групи.

До суміші розчину з осадом добавляють краплями надлишок розбавленої HCl, перемішуючи. Якщо осад розчинився неповністю (залишився BaSO<sub>4</sub>), то це означає, що у вихідному аналізованому розчині містяться сульфат-йони SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Повне розчинення осаду свідчить про відсутність сульфат-йонів у розчині.

*Проба на наявність аніонів II аналітичної групи.* В окремій пробі розчину (кілька крапель) установлюють наявність або відсутність аніонів II аналітичної групи. Якщо в аналізованому розчині містяться аніони цієї групи, що утворюють малорозчинні в нітратнокислому середовищі солі Аргентуму (крім AgBrO<sub>3</sub>), то при добавлянні нітратнокислого розчину AgNO<sub>3</sub> має утворюватися осад солей Аргентуму аніонів II аналітичної групи. Якщо осад не випадає, то це означає, що аніонів II аналітичної групи в аналізованому розчині немає (можлива, однак, наявність бромат-йонів BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

*Методика виконання.* У пробірку вносять 4—5 крапель аналізованого розчину, добавляють 1—2 краплі розбавленої HNO<sub>3</sub> і 4—5 крапель розчину AgNO<sub>3</sub>. Випадання осаду свідчить про наявність у розчині аніонів II аналітичної групи. Якщо осаду немає, можна зробити висновок про їхню відсутність (за винятком можливої наявності бромат-йонів BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>) у розчині.

*Проба на наявність аніонів-окисників.* Наявність у розчині аніонів-окисників (AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) встановлюють в окремій пробі реакцією з калій йодидом у сульфатному середовищі (рН = ~1) за

наявності розчину крохмалю (або органічного екстрагенту). Окисники переводять  $\Gamma$  у вільний  $I_2$ , при утворенні якого крохмальний розчин забарвлюється в синій колір (або органічний шар екстрагенту набуває фіолетового забарвлення).

*Методика виконання.* До 5—6 крапель аналізованого розчину додають 2 краплі розбавленої  $H_2SO_4$ , 1—2 краплі свіжоприготовленого розчину крохмалю та 2—3 краплі розчину  $KI$ . Якщо розчин забарвився у синій колір, це означає, що в ньому містяться йони-окисники  $AsO_4^{3-}$ ,  $BrgO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ . Якщо синє забарвлення не з'являється — отже, аніонів-окисників у розчині немає.

*Проба на наявність аніонів-відновників.* Наявність у розчині аніонів-відновників установлюють в окремій пробі реакціями з йодом (розчин йоду знебарвлюється, оскільки йод у нейтральному або слабкокислому середовищі окиснює аніони-відновники  $S^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $AsO_3^{3-}$ ). Наявність у розчині аніонів-відновників встановлюють також пробою з розчином калій перманганату в сульфатнокислому середовищі (розчин калій перманганату знебарвлюється внаслідок відновлення аніонами-відновниками  $S^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $AsO_3^{3-}$ ,  $Cl^-$ ,  $Brg^-$ ,  $I^-$ ,  $CN^-$ ,  $SCN^-$ ,  $NO_2^-$ ).

*Методика виконання:*

1) до 5—6 крапель аналізованого розчину додають 1—2 краплі розбавленої сульфатної кислоти, 2—3 краплі розбавленого розчину калій перманганату і за потреби (якщо розчин не знебарвився) обережно нагрівають суміш. Якщо розчин знебарвлюється, це означає, що в ньому містяться аніони-відновники, зазначені вище;

2) до 3—4 крапель аналізованого розчину додають краплю розбавленої сульфатної кислоти і 2—3 краплі розчину йоду. Знебарвлення розчину свідчить про наявність у ньому аніонів  $S^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $AsO_3^{3-}$ .

**Дробне виявлення аніонів.** З урахуванням даних, отриманих у попередніх випробуваннях, роблять висновок про можливу наявність тих чи інших аніонів у аналізованому розчині. Потім відкривають окремі аніони дробним методом. При дробному виявленні аніонів деякі з них заважають відкриттю один одного. Тому аніони, що заважають, видаляють тим чи іншим способом.

Усі наведені нижче операції виконують з окремими пробами (кілька крапель) вихідного аналізованого розчину.

**Відкриття сульфат-йонів.** Йони  $SO_4^{2-}$  виявляють у попередніх випробуваннях реакцією з барій хлоридом у кислому середовищі, як

описано вище (див. «Проба на наявність аніонів I аналітичної групи»).

**Відкриття сульфід-йонів.** Йон  $S^{2-}$  виявляють, підкислюючи пробу аналізованого розчину розбавленою  $HCl$ . Якщо сульфід-йони містяться в аналізованому розчині, то при підкисненні виділяється газоподібний гідроген сульфід (сірководень)  $H_2S$ , що має характерний запах тухлих яєць. Утворення  $H_2S$  встановлюють також за почорнінням фільтрувального паперу, змоченого розчином солі Плюмбуму(II) (зазвичай розчином плюмбум етанату  $(CH_3COO)_2Pb$  або розчином комплексної солі  $Na_2[Pb(OH)_4]$ ). Підносячи смужку такого фільтрувального паперу до отвору пробірки, спостерігають утворення чорного плюмбум(II) сульфиду  $PbS$ .

#### **Відкриття карбонат-йонів:**

1) якщо в аналізованому розчині немає сульфат-йонів  $SO_4^{2-}$  і тіосульфат-йонів  $S_2O_3^{2-}$ , то карбонат-йони відкривають за виділенням газоподібного карбон(IV) оксиду  $CO_2$ , який зумовлює помутніння баритової або вапняної води (див. «Аналітичні реакції карбонат-йонів»);

2) якщо в аналізованому розчині містяться аніони  $SO_3^{2-}$  і  $S_2O_3^{2-}$ , що також розкладаються в кислому середовищі з виділенням газоподібного продукту — сульфур(IV) оксиду  $SO_2$ , який зумовлює помутніння баритової або вапняної води, то карбонат-йони відкривають одним із двох способів.

*Перший спосіб.* До проби аналізованого розчину (5—8 крапель) у пробірці додають 5—6 крапель розбавленого (3 %-го) розчину гідроген пероксиду  $H_2O_2$  і нагрівають пробірку на водяній бані. Сульфат-йони окиснюються до сульфат-йонів  $SO_4^{2-}$ , а тіосульфат-йони — до тетрагіонат-йонів  $S_4O_6^{2-}$ . Ці йони не заважають відкриттю карбонат-йонів. Можна також окиснити сульфат-йони і тіосульфат-йони розчинами калій перманганату  $KMnO_4$  або калій дихромату  $K_2Cr_2O_7$ . В отриманому розчині відкривають карбонат-йони, як описано вище.

*Другий спосіб.* Дослід проводять за допомогою приладу, що складається з трьох пробірок (1, 2 і 3) із пробками, з'єднаних газовідвідними трубками (рис. 6).

У пробірку 1 вносять 10—20 крапель аналізованого розчину, у пробірку 2 — розбавлений розчин калій перманганату, підкислений сульфатною кислотою, у пробірку 3 — свіжоприготовлену баритову або вапняну воду. Збирають прилад, як показано на рис. 6. Потім у пробірку 1 швидко додають 10 крапель розбавленого розчину  $H_2SO_4$  або

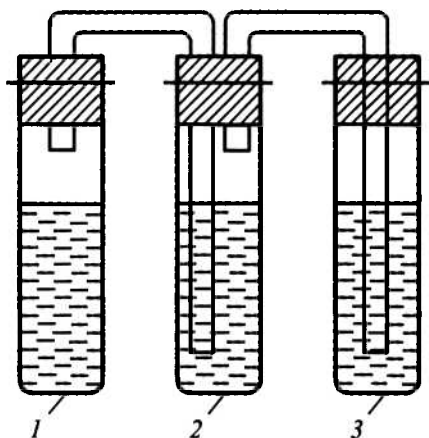
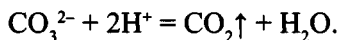
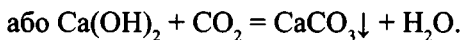
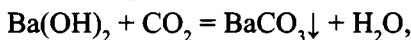


Рис. 6. Прилад для відкриття карбонат-йонів за наявності сульфит-йонів і тіосульфат-йонів

HCl і відразу ж закривають її пробкою з газовідвідною трубкою. Якщо в аналізованому розчині (пробірка 1) є карбонат-йони, то в кислому середовищі відбувається реакція

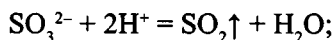


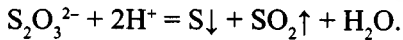
Виділяється газоподібний карбон(IV) оксид  $\text{CO}_2$ , який, проходячи через пробірку 2, потрапляє в пробірку 3 з баритовою водою  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  або вапняною водою  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  і реагує:



Утворюються нерозчинні барій карбонат  $\text{BaCO}_3$  або кальцій карбонат  $\text{CaCO}_3$ . Тому прозорий розчин у пробірці 3 мутніє. Якщо в аналізованому розчині немає карбонат-йонів, то розчин у пробірці 3 залишається прозорим.

У пробірку 2 наливають підкислений сульфатною кислотою розчин  $\text{KMnO}_4$ . Цей розчин може реагувати з газоподібним  $\text{SO}_2$  (рожевий розчин знебарвлюється) і не реагує з  $\text{CO}_2$  (зберігається рожеве забарвлення розчину в пробірці 2). Якщо в аналізованому розчині містяться йони  $\text{SO}_3^{2-}$  або  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  (або обидва разом), то вони реагують з йонами  $\text{H}^+$  у кислому середовищі:





Утворюється газоподібний сульфур(IV) оксид, який надходить у пробірку 2, реагує з підкисленим сульфатною кислотою розчином  $\text{KMnO}_4$ . Спостерігається знебарвлення розчину.

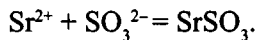
Помутніння розчину в пробірці 1 (утворення елементної сірки) свідчить про наявність тіосульфат-йонів  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  в аналізованому розчині. Якщо ж розчин у пробірці 1 не каламутніє, це означає, що тіосульфат-йонів немає в аналізованому розчині.

За допомогою такого приладу можна відкривати не тільки карбонат-йони, а й тіосульфат-йони (розчин у пробірці 1 каламутніє, а в пробірці 2 знебарвлюється), а в разі відсутності тіосульфат-йонів в аналізованому розчині — сульфід-йони (розчин у пробірці 1 залишається прозорим, а в пробірці 2 знебарвлюється).

#### **Відкриття сульфід-йонів:**

1) якщо в аналізованому розчині немає аніонів  $\text{S}^{2-}$  і  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , то сульфід-йони відкривають, підкислюючи пробу аналізованого розчину й ідентифікуючи газоподібний  $\text{SO}_2$ , що виділяється у приладі для виявлення газів, як описано вище (див. «Аналітичні реакції сульфід-йонів»);

2) якщо в аналізованому розчині містяться йони  $\text{S}^{2-}$  і  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , то сульфід-йони спочатку переводять в осад у вигляді стронцій сульфіту  $\text{SrSO}_3$ , додаваючи до аналізованої проби розчин солі Стронцію ( $\text{SrCl}_2$  або  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ):



Осад стронцій сульфіту потім відокремлюють, розчиняють у кислоті, не допускаючи надлишку кислоти (щоб уникнути виділення газоподібного  $\text{SO}_2$ ), і додають жовтий розчин йоду  $\text{I}_2$  до появи йодид-йонів  $\text{I}^-$ . За наявності сульфід-йонів розчин йоду знебарвлюється внаслідок відновлення  $\text{I}_2$  сульфід-йонами до йодид-йонів  $\text{I}^-$ .

**Методика виконання.** У пробірку вносять ~10 крапель аналізованого розчину і додають розчин стронцій хлориду  $\text{SrCl}_2$  або стронцій нітрату  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  до повного осадження стронцій сульфіту  $\text{SrSO}_3$ . Суміш центрифугують, маточник відокремлюють від осаду, який промивають 4—5 краплями води, і видаляють промивну рідину (щоб уникнути потрапляння тіосульфат-йонів в осад). До осаду додають 2—3 краплі розбавленої  $\text{H}_2\text{SO}_4$  або  $\text{HCl}$ , потім краплями розчин йоду в калій йодиді і перемішують. Осад стронцій сульфіту розчиняється, а розчин йоду знебарвлюється.

**Відкриття тіосульфат-іонів:**

1) йони  $S_2O_3^{2-}$  можна відкрити за помутнінням проби аналізованого розчину при підкисленні її сульфатною або хлоридною кислотою. У кислому середовищі тіосульфат-йони розкладаються з виділенням елементної сірки — розчин каламутніє (див. «Попередні випробування»);

2) тіосульфат-йони можна відкрити також, додаючи до аналізованої проби розбавлений розчин аргентум нітрату, випадає білий осад аргентум тіосульфату  $Ag_2S_2O_3$ , який поступово чорніє на повітрі внаслідок утворення чорного аргентум сульфід у  $Ag_2S$ .

Сульфід-йони  $S^{2-}$  заважають відкриттю, оскільки також дають чорний осад  $Ag_2S$ . Для видалення сульфід-іонів до розчину додають невелику кількість свіжоосажденного кадмій карбонату  $CdCO_3$  і суміш збовтують. Утворюється твердий  $CdS$ . Суміш  $CdCO_3$  і  $CdS$  відфільтровують, у фільтраті відкривають тіосульфат-йони реакцією з аргентум нітратом, як описано вище.

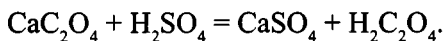
**Відкриття оксалат-іонів:**

1) за відсутності у вихідному аналізованому розчині карбонат-іонів і аніонів-відновників, що заважають виявленню оксалат-іонів, останні відкривають реакцією з калій перманганатом у сульфатному середовищі при нагріванні розчину до 60—70 °С у приладі для виявлення газів (див. вище «Аналітичні реакції оксалат-іонів  $C_2O_4^{2-}$ »). Розчин калій перманганату в пробірці 1 знебарвлюється внаслідок відновлення перманганат-іонів оксалат-іонами, а баритова або вапняна вода в пробірці-приймачі 2 каламутніє через утворення осаду барій карбонату  $BaCO_3$  або кальцій карбонату  $CaCO_3$  при взаємодії з  $CO_2$ , що виділяється під час реакції оксалат-іонів з  $KMnO_4$ .

*Методика виконання.* У пробірку 1 приладу для виявлення газів вносять 1 мл аналізованого розчину, додають 4—5 крапель розбавленої сульфатної кислоти і 5—6 крапель розбавленого розчину калій перманганату до появи забарвлення розчину в пробірці 1 у блідо-рожевий колір. Швидко закривають пробірку 1 пробкою з газовідвідною трубкою, вільний кінець якої занурений у баритову або вапняну воду, що знаходиться в пробірці-приймачі 2. Пробірку 1 обережно нагрівають до 60—70 °С. Якщо розчин у пробірці 1 знебарвлюється, а в пробірці 2 каламутніє, це означає, що аналізований розчин містить оксалат-йони;

2) якщо аналізований розчин містить карбонат-йони і аніони-відновники, що заважають, то оксалат-йони попередньо відокремлюють у

вигляді кальцій оксалату  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , діючи на аналізований розчин надлишком розчину кальцій хлориду  $\text{CaCl}_2$  в ацетатнокислому середовищі (кальцій оксалат нерозчинний в етановій кислоті) при нагріванні. Отриманий і ретельно промитий гарячою водою (для видалення можливих домішок аніонів, що заважають) осад кальцій оксалату обробляють розчином розбавленої сульфатної кислоти при нагріванні. При цьому оксалат-йони переходять у розчин:



До розчину, що утворився (який можна відокремити від осаду кальцій сульфату центрифугуванням або фільтруванням), додають розбавлений розчин калій перманганату. Якщо розчин калій перманганату знебарвлюється при нагріванні, це свідчить про наявність оксалат-йонів у вихідній аналізованій пробі.

*Методика виконання.* У пробірку вносять 10 крапель аналізованого розчину, додають краплями розбавлену етанову кислоту до  $\text{pH} = 4-5$  (за універсальним індикаторним папером),  $\sim 10$  крапель розчину кальцій хлориду (надлишок) і нагрівають пробірку на водяній бані. Випадає білий осад кальцій оксалату, який відокремлюють центрифугуванням, ретельно промивають 2—3 рази гарячою дистильованою водою, відокремлюють промивні води, до осаду (у пробірці) додають 8—10 крапель розбавленої сульфатної кислоти і протягом кількох хвилин нагрівають суміш на водяній бані. До гарячого ( $\sim 60-70^\circ\text{C}$ ) розчину (попередньо його можна відокремити від осаду кальцій сульфату центрифугуванням, хоча це й не обов'язково) додають краплями і при струшуванні пробірки розбавлений розчин калій перманганату. Якщо розчин калій перманганату знебарвлюється, це означає, що аналізований розчин містить оксалат-йони.

**Відкриття тетраборат-йонів.** Тетраборат-йони виявляють в окремі пробі аналізованого розчину (4—6 крапель) за забарвленням у зелений колір полум'я пальника естерами ортоборної кислоти (див. «Аналітичні реакції борат-йонів  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{BO}_2^-$ »).

**Відкриття ортофосфат-, арсенат- і арсеніт-йонів:**

1) за відсутності арсенат-йонів  $\text{AsO}_4^{3-}$  і арсеніт-йонів  $\text{AsO}_3^{3-}$  у вихідному аналізованому розчині ортофосфат-йони відкривають реакцією з амоній молібдатом  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  (див. «Аналітичні реакції ортофосфат-йонів»), попередньо зруйнувавши нагріванням з нітратною кислотою аніони-відновники, що заважають.

*Методика виконання.* У мікротигель вносять 5—6 крапель аналізованого розчину, додають 5—6 крапель концентрованої  $\text{HNO}_3$  й обережно випарюють суміш досуха. При цьому окиснюються аніони-відновники, що заважають. До отриманого сухого залишку додають 3 краплі концентрованої  $\text{HNO}_3$ , кристалик амоній нітрату  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (для підвищення чутливості реакції) і 9—10 крапель розчину амоній молібдату. Якщо утворюється жовтий кристалічний осад амоній фосфомолібдату  $(\text{NH}_4)_3[\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_2]$  або ж суміш забарвиться у жовтий колір, то це вказує на наявність у розчині ортофосфат-йонів;

2) у разі наявності в аналізованому розчині арсенат-йонів і арсеніт-йонів, які заважають відкриттю ортофосфат-йонів реакцією з амоній молібдатов, оскільки арсенат-йони також утворюють жовтий продукт реакції (арсеніт-йони окиснюються до арсенат-йонів, які реагують із амоній молібдатов), аналіз виконують так: спочатку осаджують фосфат-йони та арсенат-йони дією магnezіальної суміші (розчин  $\text{MgCl}_2$  і  $\text{NH}_4\text{Cl}$  у водному амоніаку при  $\text{pH} \approx 9$ ) у вигляді білого осаду, що містить суміш магнійамонійфосфату  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  і магнійамоніярсенату  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ . Цей осад відокремлюють від розчину, в якому припускають наявність арсеніт-йонів, промивають дистильованою водою і ділять на дві частини, в одній з яких відкривають фосфат-йони, а в другій — арсенат-йони.

Частину осаду розчиняють у нітратній кислоті й до отриманого розчину додають невелику кількість винної кислоти (за наявності винної кислоти арсенат-йони не утворюють жовтий продукт при реакції з амоній молібдатов) і надлишок амоній молібдату. Якщо суміш забарвилася в жовтий колір амоній фосфомолібдату, то це свідчить про наявність ортофосфат-йонів у аналізованому розчині.

Іншу частину осаду розчиняють у  $\text{HCl}$ , до одержаного розчину додають розчин калій йодиду, невелику кількість органічного розчинника (бензен, хлороформ тощо) і перемішують. Арсенат-йони окиснюють йодид-аніони до вільного йоду, який переходить в органічну фазу і забарвлює її у фіолетовий колір.

Арсеніт-йони  $\text{AsO}_3^{3-}$  відкривають у розчині, що залишився після відокремлення осаду магнійамонійфосфату та магнійамоніярсенату. Для цього використовують різні реакції. Можна, підкисливши цей розчин хлоридною кислотою, осадити при нагріванні жовтий осад Арсен(III) сульфід  $\text{As}_2\text{S}_3$  дією сірководню або сірководневої води.

Осад розчиняється у водному амоніаку, з якого він знову осаджується при підкисленні розчину.

Арсеніт-йони відкривають і реакцією з розчином  $\text{AgNO}_3$  (випадає жовтий осад аргентум арсеніту  $\text{Ag}_3\text{AsO}_3$ ), а також окиснюючи арсеніт-йони до арсенат-йонів гідроген пероксидом за наявності магнезійної суміші. Утворюється осад  $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4$ .

*Методика виконання.* У пробірку вносять 5—8 крапель аналізованого розчину і додають 6—8 крапель магнезійної суміші (або ~3 краплі розбавленого розчину  $\text{NH}_4\text{Cl}$  у водному амоніаку при  $\text{pH} \approx 9$  (за універсальним індикаторним папером) і ~5 крапель розчину  $\text{MgCl}_2$ ). Поступово (протягом 10—15 хв) випадає білий кристалічний осад, який містить суміш  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  і  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ . Для прискорення утворення осаду стінки пробірки труть скляною паличкою. Суміш центрифугують, центрифугат зливають з осаду і зберігають для подальшого виявлення арсеніт-йонів. Осад промивають 2—3 рази невеликою кількістю дистильованої води, в яку додають 2—3 краплі розчину амоніаку (для зменшення розчинення осаду), і ділять на дві приблизно рівні частини, залишаючи одну частину в пробірці для центрифугування, а іншу частину переносять в іншу пробірку. Одну частину осаду використовують для відкриття фосфат-йонів, іншу — для відкриття арсенат-йонів.

До однієї частини осаду додають краплями розбавлену  $\text{HNO}_3$  до розчинення осаду, 2—3 краплі розчину винної кислоти і краплями — розчин амоній молібдату  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ . Якщо суміш забарвилась у жовтий колір (може утворитися жовтий осад), це означає, що в аналізованому розчині містяться фосфат-йони.

До іншої частини осаду (в іншій пробірці) додають краплями розбавлену  $\text{HCl}$  до розчинення осаду, 4—5 крапель розчину калій йодиду і 3—4 краплі хлороформу або бензену. Суміш енергійно струшують. Якщо органічний шар забарвився у фіолетовий колір унаслідок утворення вільного йоду в результаті окиснення йодид-аніонів арсенат-йонами, то це вказує на наявність в аналізованому розчині арсенат-йонів.

Для виявлення арсеніт-йонів  $\text{AsO}_3^{3-}$  центрифугат, що залишився після відокремлення осадів  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  і  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ , підкислюють краплями розбавленої  $\text{HCl}$  до кислої реакції (за універсальним індикаторним папером) і додають краплями сірководневу воду. Якщо арсеніт-йони містяться в розчині, то утворюється жовтий осад арсен(III)

сульфіду  $As_2S_3$ . У цьому випадку суміш центрифугують, центрифугат зливають з осаду, а до осаду краплями додають розчин амоніаку до розчинення осаду арсен(III) сульфїду. До отриманого розчину додають розбавлену  $HCl$ . Знову випадає жовтий осад арсен(III) сульфїду.

За іншим способом виявлення *арсенїт-йонів* до центрифугату після відокремлення осадів магнійамонїйфосфату і магнійамонїйарсенату додають краплями при перемішуванні розчин гідроген пероксиду  $H_2O_2$ . Випадає білий осад магнійамонїйарсенату  $MgNH_4AsO_4$ .

**Відкриття фторид-йонів.** Фторид-йони виявляють за знебарвленням червоного розчину тіоціанатних комплексів Феруму(III), які руйнуються фторид-йонами з утворенням більш стійкого безбарвного фторидного комплексу Феруму(III)  $[FeF_6]^{3-}$  (див. «Аналітичні реакції фторид-йонів F<sup>-</sup>»).

**Методика виконання.** Готують червоний розчин тіоціанатної комплексної сполуки Феруму(III). Для цього до невеликого об'єму розчину ферум(III) хлориду  $FeCl_3$  додають краплю розбавленого розчину калій тіоціанату  $KNCS$  і 2—3 краплі розбавленої  $HCl$ .

У пробірку вносять 6—8 крапель аналізованого розчину і краплями при перемішуванні додають червоний розчин тіоціанатної комплексної сполуки Феруму(III). Якщо перші краплі червоного розчину, які додають, знебарвлюються, це свідчить про наявність фторид-йонів в аналізованому розчині.

#### **Відкриття тіоціанат-йонів:**

1) якщо в розчині немає йодид-аніонів, то тіоціанат-йони  $SCN^-$  відкривають реакцією з ферум(III) хлоридом  $FeCl_3$  у кислому середовищі ( $pH \approx 2-3$ ). Утворюються тіоціанатні комплекси Феруму(III)  $[Fe(NCS)_n(H_2O)_{6-n}]^{3-n}$ , які забарвлюють розчин у червоний колір. У кислому середовищі аніони кислот, що розкладаються в кислих розчинах, не заважають проведенню реакції, оскільки вони не можуть існувати в таких розчинах. Для прискорення розкладання цих аніонів підкислену (розчином  $HCl$ ) пробу аналізованого розчину попередньо нагрівають упродовж нетривалого часу, а потім уже відкривають у ній тіоціанат-йони.

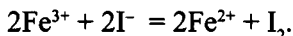
Якщо з аніонів кислот, що розкладаються в кислому середовищі і заважають визначенню, містяться тільки сульфід-йони  $S^{2-}$ , які можуть відновити Ферум(III) до Феруму(II), що не утворює червоних тіоціанатних комплексів, то сульфід-йони рекомендується попередньо видалити у вигляді білого осаду цинк сульфїду  $ZnS$ . Для цього до проби

аналізованого розчину при обережному нагріванні додають краплями розчин солі Цинку ( $ZnSO_4$  або  $(CH_3COO)_2Zn$ ) до припинення утворення білого осаду цинк сульфід, який відокремлюють фільтруванням або центрифугуванням, а в розчині виявляють тіоціанат-йони реакцією з розчином солі Феруму(III).

Реакцію можна проводити або краплинним методом на фільтрувальному папері, як було описано вище (див. «Аналітичні реакції тіоціанат-йонів  $SCN^-$ »), або безпосередньо в пробі аналізованого розчину за наведеною нижче методикою.

*Методика виконання.* У пробірку вносять 9—10 крапель аналізованого розчину, 3—5 крапель розбавленої  $HCl$ , обережно нагрівають (у витяжній шафі!) розчин майже до кипіння (3—4 хв) і охолоджують до кімнатної температури. Додають краплями розбавлений розчин ферум(III) хлориду. Якщо в розчині містяться тіоціанат-йони, то розчин забарвлюється у червоний колір внаслідок утворення червоних тіоціанатних комплексів Феруму(III);

2) якщо в аналізованому розчині містяться йодид-аніони, то вони заважають виявленню тіоціанат-йонів реакцією із солями Феруму(III), оскільки Ферум(III) окиснює йодид-аніони до вільного йоду:



Молекули  $I_2$  забарвлюють розчин у жовто-коричневий колір, що скрадає червоне забарвлення тіоціанатних комплексів Феруму(III).

Для усунення впливу йодид-аніонів до пробі аналізованого розчину додають кілька крапель органічного розчинника (наприклад, хлороформу) та енергійно струшують суміш, додаючи розчин солі Феруму(III). Органічний розчинник і водний розчин розшаровуються. Йод, що утворився, переходить в органічну фазу і забарвлює її у малиново-фіолетовий колір. Якщо в аналізованому розчині є тіоціанат-йони, то водна фаза забарвлюється тіоціанатними комплексами Феруму(III) у червоний колір.

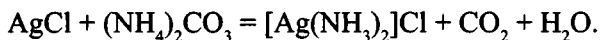
Таким способом одночасно відкривають тіоціанат-йони і йодид-аніони.

*Методика виконання.* У пробірку вносять 6—8 крапель аналізованого розчину, 2—3 краплі розбавленої  $HCl$ , 3—4 краплі хлороформу, 6—8 крапель розчину ферум(III) хлориду та енергійно струшують пробірку. Якщо в розчині одночасно містяться тіоціанат- і йодид-аніони, то водний шар забарвлюється у червоний колір, а органічний — у малиново-фіолетовий. У разі відсутності в розчині тіоціанат-йонів (а йодид-

аніони  $\epsilon$ ) водний шар набуває блідо-жовтого забарвлення (за рахунок невеликої кількості залишкового йоду), а органічний шар — малиново-фіолетового. За відсутності у розчині йодид-аніонів (а тіоціанат-йони наявні) водний шар забарвлюється у червоний колір, а органічний залишається безбарвним.

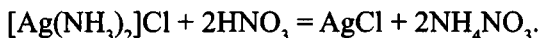
**Відкриття хлорид-йонів:**

1) якщо в розчині немає тіоціанат-йонів і ціанід-йонів, то хлорид-йони відкривають у такий спосіб. До нітратнокислої проби аналізованого розчину додають розчин аргентум нітрату  $\text{AgNO}_3$  до повного випадання осаду солей Аргентуму різних аніонів, що були в розчині, у тому числі осаду аргентум хлориду  $\text{AgCl}$ . Осад суміші солей відокремлюють та обробляють насиченим водним розчином амоній карбонату  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Аргентум хлорид розчиняється:



Солі Аргентуму інших аніонів залишаються в осаді. Аргентум бромід  $\text{AgBr}$ , що частково розчиняється у водному амоніаку, у цьому разі залишається в осаді, оскільки він практично нерозчинний у концентрованому розчині амоній карбонату.

Розчин відокремлюють від осаду і доводять наявність у ньому хлорид-йонів реакцією з  $\text{HNO}_3$ , випадає білий осад  $\text{AgCl}$ :



Проведенню реакції заважають тіоціанат-йони і ціанід-йони, оскільки осад  $\text{AgSCN}$  і  $\text{AgCN}$  також розчиняються в концентрованому розчині амоній карбонату з утворенням комплексів  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ .

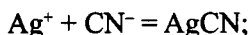
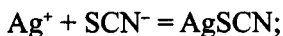
Іноді замість амоній карбонату для розчинення аргентум хлориду використовують спеціальну суміш, що містить в 1 л 0,25 моль  $\text{NH}_3$ , 0,25 моль  $\text{KNO}_3$  і 0,01 моль  $\text{AgNO}_3$  (реактив Фаургольта). Для приготування реактиву Фаургольта 1,7 г  $\text{AgNO}_3$  і 25 г  $\text{KNO}_3$  розчиняють у невеликому об'ємі дистильованої води, додають 17 мл 25 %-го розчину амоніаку та об'єм розчину доводять дистильованою водою до 1 літра. Реактив Фаургольта містить йони  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , які зміщують у бік вихідних речовин рівновагу реакції розчинення аргентум броміду в амоніаку:



Завдяки цьому знижується розчинність аргентум броміду. З осаду, який містить  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ , ця суміш переводить у розчин тільки аргентум хлорид.

*Методика виконання.* У пробірку вносять 5—10 крапель аналізованого розчину, додають ~0,5 мл розбавленої нітратної кислоти і по-вільно краплями додають розчин  $\text{AgNO}_3$  до припинення утворення осаду солей Аргентуму. Суміш центрифугують, центрифугат відокремлюють від осаду. До осаду додають 10—12 крапель насиченого розчину амоній карбонату  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Суміш ретельно перемішують, центрифугують, відокремлюють центрифугат і додають до нього краплями концентровану  $\text{HNO}_3$ . Якщо спостерігається утворення білого осаду  $\text{AgCl}$ , це свідчить про наявність хлорид-йонів в аналізованому розчині;

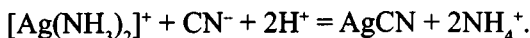
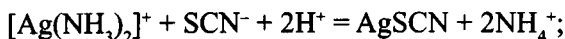
2) якщо в аналізованому розчині є тіоціанат-йони і ціанід-йони, то вони заважають виявленню хлоридів-йонів описаним вище способом, оскільки при взаємодії з катіонами Аргентуму(I) вони, як і хлориди-йони, утворюють білі осад малорозчинних солей Аргентуму:



Ці осад, так само як і аргентум хлорид, розчиняються в концентрованому розчині амоній карбонату з утворенням тих самих амоніачних комплексів Аргентуму  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ :



У разі підкислення такого розчину (дією  $\text{HNO}_3$ ) в осад випадають разом з аргентум хлоридом  $\text{AgCl}$  аргентум тіоціанат і аргентум ціанід, оскільки вони також не розчиняються в кислотах:

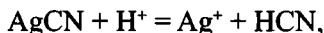


Тому при виявленні хлорид-йонів за наявності тіоціанат-йонів і ціанід-йонів аніони  $\text{SCN}^-$  і  $\text{CN}^-$  потрібно видалити, після чого вже можна відкривати хлориди-йони, як зазначено вище (див. п. 1). Для цього пробу аналізованого розчину спочатку обробляють розчином  $\text{AgNO}_3$  в нітратнокислому середовищі та отримують осад, що складається із суміші солей Аргентуму різних аніонів II аналітичної групи. Осад відок-

ремлюють, промивають водою та обробляють концентрованим розчином амоніаку. Аргентум хлорид, аргентум тіоціанат, аргентум ціанід і частково аргентум бромід розчиняються з утворенням амоніачних комплексів Аргентуму  $[Ag(NH_3)_2]^+$ . Отриманий розчин відокремлюють від осаду, що залишився, і підкислюють концентрованою  $HNO_3$ . У нітратнокислому середовищі амонійні комплекси Аргентуму руйнуються. В осад випадає суміш аргентум хлориду, аргентум броміду, аргентум тіоціанату та аргентум ціаніду. Осад відокремлюють від розчину, переносять у порцелянову чашку, додають концентровану  $HNO_3$  і нагрівають суміш на водяній бані близько години (*у витяжній шафі!*). У разі тривалого нагрівання аргентум тіоціанат руйнується:

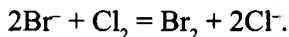


*Аргентум ціанід при тривалому нагріванні з концентрованою нітратною кислотою розкладається з утворенням ціанідної кислоти HCN:*

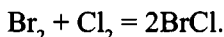


яка частково відлітає, а частково руйнується. В осаді залишаються  $AgCl$  і  $AgBr$ . Цей осад відокремлюють, промивають водою та обробляють насиченим розчином амоній карбонату або реактивом Фаургольта. Аргентум бромід залишається в осаді, а аргентум хлорид переходить у розчин у вигляді аміачного комплексу  $[Ag(NH_3)_2]Cl$ . Розчин відокремлюють від осаду аргентум броміду і підкислюють концентрованою  $HNO_3$ . Якщо при цьому утворюється білий осад аргентум хлориду, це означає, що вихідний аналізований розчин містить хлорид-йони.

В осаді аргентум броміду відкривають бромід-йони. Для цього осад аргентум броміду промивають водою і додають до нього свіжоприготовлену хлорну воду, розбавлену сульфатну кислоту і хлороформ (екстрагент для брону). Бромід-йони окиснюються хлорною водою до вільного брону  $Br_2$ :



Бром, що виділився, переходить в органічну фазу і забарвлює її в жовто-бурий колір. У разі надлишку хлорної води бром реагує з хлором, утворюючи жовту сполуку складу  $BrCl$ :



Жовто-буре забарвлення органічної фази при цьому змінюється на блідо-жовте.

У такий спосіб одночасно з хлорид-йонами відкривають і бромід-йони.

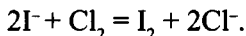
*Методика виконання.* У пробірку вносять 10 крапель аналізованого розчину, додають 5 крапель розбавленої  $\text{HNO}_3$  і 10—15 крапель розчину  $\text{AgNO}_3$ . Випадає білий осад суміші солей Аргентуму. Суміш центрифугують, центрифугат відокремлюють, осад промивають двічі невеликим об'ємом дистильованої води (щоразу видаляючи промивні води після перемішування і центрифугування суміші). До осаду додають 8—10 крапель концентрованого розчину амоніаку і перемішують. Потім суміш центрифугують і відокремлюють розчин від осаду, що залишився. До розчину, що містить амонійні комплекси Аргентуму, а також йони  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  і  $\text{CN}^-$ , додають краплями концентровану  $\text{HNO}_3$  до припинення утворення осаду, що містить аргентум хлорид, аргентум бромід, аргентум тіоціанат і аргентум ціанід. Суміш центрифугують, осад відокремлюють від центрифугату, переносять у порцелянову чашку, додають до нього 10—15 крапель концентрованої  $\text{HNO}_3$  і отриману суміш нагрівають (*у витяжній шафі!*) на водяній бані близько 1 год. До суміші, що залишилася після нагрівання, додають 5—8 крапель води, перемішують і центрифугують. Осад, який складається із суміші  $\text{AgCl}$  і  $\text{AgBr}$  відокремлюють від центрифугату, промивають 2—3 рази невеликим об'ємом води (щоразу центрифугують суміш і відкидають промивні води). До осаду додають 6—8 крапель насиченого розчину амоній карбонату  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (або реактиву Фаургольта) і перемішують. Розчин, до якого перейшов аргентум хлорид, відокремлюють від осаду аргентум броміду. Обидві фази аналізують окремо.

Розчин повільно краплями підкислюють концентрованою  $\text{HNO}_3$ . Виділення білого осаду  $\text{AgCl}$  або помутніння розчину свідчить про наявність хлорид-йонів у вихідному аналізованому розчині.

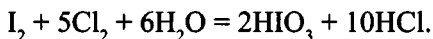
До осаду аргентум броміду додають 2—3 краплі розбавленої  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 8—10 крапель хлорної води, 3—4 краплі хлороформу та енергійно струшують суміш. Якщо у вихідному аналізованому розчині містилися бромід-йони, то хлороформний шар набуває жовто-бурого або жовтогарячого забарвлення (колір  $\text{Br}_2$ ), що переходить потім у блідо-жовте (колір  $\text{BrCl}$ ). Якщо такої зміни забарвлення (з жовто-бурого на блідо-жовте) не відбулося, то слід додати ще кілька крапель хлорної води, струшуючи суміш до зміни забарвлення органічної фази.

**Відкриття бромід-йонів і йодид-йонів.** За наявності йонів  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  бромід-йони і йодид-аніони відкривають одночасно з цими аніонами, як описано вище. Однак їх можна відкрити і в окремій пробі аналізованого розчину реакцією з окисниками — зазвичай із хлорною водою або хлораміном (див. «Аналітичні реакції йодид-йонів»).

Для цього до пробі аналізованого розчину додають свіжоприготовлену хлорну воду, розбавлену сульфатну кислоту і хлороформ. Спочатку йодид-аніони окиснюються до вільного йоду:



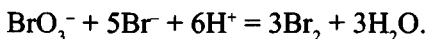
Молекулярний йод переходить в органічну фазу і забарвлює її у фіолетовий колір. У міру подальшого добавляння хлорної води йод окиснюється до безбарвних йодат-аніонів  $\text{IO}_3^-$ :



Фіолетове забарвлення органічної фази зникає. При цьому бромід-йони також окиснюються хлорною водою до бромю. Бром, що утворився, забарвлює хлороформний шар у жовто-бурий колір. У разі надлишку хлорної води утворюється жовтий  $\text{BrCl}$  і органічна фаза змінює забарвлення від жовто-бурого до блідо-жовтого, як описано раніше.

**Методика виконання.** У пробірку вносять 5—6 крапель аналізованого розчину, 1—2 краплі розбавленої  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 4—5 крапель хлороформу, 1—2 краплі свіжоприготовленої хлорної води та енергійно струшують суміш. Якщо органічний шар забарвився у фіолетовий колір, це свідчить про наявність йодид-аніонів у вихідному аналізованому розчині. Продовжують добавляти краплями хлорну воду, струшуючи суміш. Фіолетове забарвлення органічного шару зникає. Якщо після цього органічний шар забарвився в жовто-бурий, а потім у блідо-жовтий колір, це свідчить про наявність бромід-йонів у вихідному аналізованому розчині.

**Відкриття бромат-йонів.** Бромат-йони відкривають в окремій пробі аналізованого розчину за виділенням вільного бромю під час реакції з бромід-йонами в кислому середовищі (див. «Аналітичні реакції бромат-йонів  $\text{BrO}_3^-$ »):



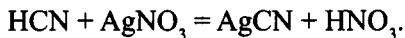
Молекулярний бром виявляють за забарвленням у жовто-бурий колір добавленого органічного екстрагенту (наприклад, хлороформу).

**Методика виконання.** У пробірку вносять 3—4 краплі аналізованого розчину, 2—3 краплі розчину  $\text{HCl}$ , 5—6 крапель хлороформу, добав-

ляють 4—5 крапель розчину калій броміду  $KBr$  і суміш струшують. Якщо після розшарування суміші органічний шар забарвився у жовто-бурий колір, це вказує на наявність бромат-йонів у вихідному аналізованому розчині.

**Відкриття ціанід-йонів.** Йони  $CN^-$  відкривають в окремих пробах аналізованого розчину двома способами.

*Перший спосіб.* Ціанідна кислота  $HCN$  — дуже слабка кислота, тому витісняється зі своїх солей уже в дуже слабкокислому середовищі, наприклад в ацетатнокислому. Газоподібну  $HCN$ , що виділяється при нагріванні розчину, ідентифікують у приладі для виявлення газів за помутнінням нітратнокислого розчину  $AgNO_3$  в пробірці-приймачі 2 (див. рис. 6) унаслідок утворення осаду аргентум ціаніду  $AgCN$ :



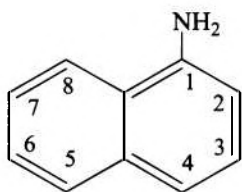
*Методика виконання.* Усі операції проводяться тільки у витяжній шафі! У пробірку 1 приладу для виявлення газів вносять 3—5 крапель аналізованого розчину, додають дуже невелику кількість твердого натрій гідрогенкарбонату  $NaHCO_3$ , 3—4 краплі 30 %-ї етанатної кислоти  $CH_3COOH$  і пробірку швидко закривають пробкою з газовідвідною трубкою, вільний кінець якої занурений у нітратнокислий розчин  $AgNO_3$  у пробірці-приймачі 2. Обережно нагрівають пробірку 1. Помутніння розчину в пробірці-приймачі 2 (внаслідок утворення нерозчинного  $AgCN$ ) свідчить про наявність ціанід-йонів у вихідному аналізованому розчині.

*Другий спосіб.* Ціанід-йони відкривають також реакцією утворення синього осаду берлінської лазурі, замінюючи тільки розчин  $KCN$  на аналізований розчин.

**Відкриття нітрит-йонів.** Нітрит-йони  $NO_2^-$  відкривають в окремих пробах аналізованого розчину такими реакціями:

- 1) з реактивом Грісса — Ілошва;
- 2) з антипірином за методиками, наведеними вище (див. «Аналітичні реакції нітрит-йонів  $NO_2^-$ »).

Реактив Грісса — Ілошва — суміш, що складається з розчину 0,5 г сульфанілової кислоти в 150 мл 30 %-ї етанатної кислоти і розчину 0,2 г  $\alpha$ -нафтиламіну в 20 мл води і 150 мл 5 %-ї етанатної кислоти. За наявності нітрит-йонів реактив Грісса — Ілошва забарвлює аналізований розчин у червоний колір:



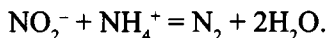
Нафтиламін



Сульфанілова кислота

Готовий реактив має дуже малий термін зберігання, тому його готують безпосередньо перед застосуванням.

Якщо нітрит-йони відкрито, їх зазвичай видаляють (руйнують), оскільки вони заважають відкриттю нітрат-іонів  $\text{NO}_3^-$ . Для видалення нітрит-іонів невеликий об'єм аналізованого розчину нагрівають із сіллю амонію (наприклад, з  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ); при цьому нітрит-йони руйнуються:



Розчин після видалення нітрит-іонів використовують для відкриття нітрат-іонів.

**Відкриття нітрат-іонів.** У пробі, отриманій після видалення нітрит-іонів, відкривають нітрат-йони  $\text{NO}_3^-$  реакціями з антипірином і дифеніламіном за методиками, наведеними вище (див. «Аналітичні реакції нітрат-іонів  $\text{NO}_3^-$ »), використовуючи аналізований розчин замість розчинів  $\text{NaNO}_3$  або  $\text{KNO}_3$ .

**Відкриття етанат-іонів.** Етанат(ацетат)-йони  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  відкривають в окремій пробі розчину реакцією утворення етанат-етилового етеру, що має характерний приємний запах.

**Методика виконання.** У пробірку вносять 6—8 крапель аналізованого розчину, 4—5 крапель концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 6—8 крапель етанолу та 1—2 краплі розчину  $\text{AgNO}_3$  (каталізатор). Обережно нагрівають суміш на водяній бані. Відчувається характерний приємний запах етанат-етилового етеру.

У разі відсутності аніонів, що заважають визначенню, етанат-йони відкривають також реакцією із ферум(III) хлоридом  $\text{FeCl}_3$  (див. «Аналітичні реакції етанат-іонів  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ »).

## Систематичний аналіз суміші аніонів

На відміну від систематичного аналізу суміші катіонів, де використовують стандартні схеми аналізу, в аналізі аніонів немає загальноприйнятої і детально відпрацьованої схеми систематичного аналізу суміші аніонів у розчині. Є різні варіанти систематичного ходу такого аналізу. У цих варіантах групі реагенти найчастіше застосовують не стільки для повного розділення груп аніонів, скільки для виявлення їх наявності в розчині та часткового розділення аніонів. Частину аніонів відкривають дробним методом в окремих пробах аналізованого розчину.

У фармацевтичному аналізі систематичний хід аналізу суміші аніонів практично ніколи не застосовують. Аніони відкривають окремими аналітичними реакціями.

Послідовність операцій при систематичному аналізі суміші аніонів у розчині загалом полягає в такому. Спочатку проводять попередні випробування, потім дробним методом в окремих пробах аналізованого розчину відкривають деякі аніони, після чого вже здійснюють розділення аніонів з використанням групових реагентів з наступним відкриттям кожного аніона в розділених осадах і розчинах.

*Попередні випробування* проводять так само, як і при аналізі суміші аніонів дробним методом (див. вище). Встановлюють наявність або відсутність аніонів нестійких кислот, що розкладаються в кислому середовищі, окисників і відновників, аніонів I і II аналітичних груп, сульфат-аніонів.

*Дробне відкриття деяких аніонів.* З урахуванням даних, отриманих за попередніми випробуваннями, окреслюють конкретний план подальшого аналізу. В окремих порціях аналізованого розчину відкривають ті аніони, виявленню яких не заважають інші аніони, що можуть міститися в розчині (або дію яких можна усунути методом маскування чи видалення). При цьому використовують аналітичні реакції і методики, описані раніше. Зазвичай на цьому етапі аналізу відкривають аніони  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ,  $(\text{BO}_2^-)$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  тощо.

*Систематичний хід аналізу.* При систематичному ході аналізу для часткового або повного відокремлення аніонів I аналітичної групи використовують насичений розчин або кальцій етанату  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , або стронцій нітрату  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , або барій нітрату  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . Для осадження аніонів II аналітичної групи застосовують розчин  $\text{AgNO}_3$  в ні-

тратному середовищі. Для одночасного відокремлення аніонів I і II аналітичних груп від аніонів III аналітичної групи діють розчином  $\text{AgNO}_3$  у нейтральному або слабколужному середовищі. При цьому осаджуються всі аніони перших двох аналітичних груп у вигляді солей Аргентуму (на відміну від кислих розчинів, у яких солі Аргентуму аніонів I аналітичної групи розчиняються). У розчині залишаються аніони III аналітичної групи.

Розглянемо коротко один з варіантів, коли осаджувачем аніонів I аналітичної групи є насичений розчин кальцій етанату в слабколужному середовищі. Нехай у вихідному аналізованому розчині містяться всі аніони всіх трьох аналітичних груп, за винятком  $\text{F}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  та  $\text{BrO}_3^-$ .

Беруть частину аналізованого розчину і за допомогою універсального індикатора визначають рН. Значення рН має бути в межах від 9 до 10. Якщо  $\text{pH} < 9$ , то краплями добавляють розчин амоніаку до досягнення  $\text{pH} \approx 9-10$ . Потім краплями добавляють насичений розчин кальцій етанату  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  до припинення утворення осаду. Отриманий білий осад (позначимо його «осад 1») може містити суміш  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ ,  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ . У розчині («розчин 1») залишаються всі інші аніони:  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

Осад 1 відокремлюють від розчину 1 центрифугуванням, промивають 2—3 рази дистильованою водою, переносять у пробірку 1 приладу для відкриття карбонат-йонів і сульфід-йонів (див. рис. 6), добавляють розбавлену  $\text{HCl}$  і закривають пробірку 1 пробкою з газовідвідною трубкою. Відкривають карбонат-йони за помутнінням вапняної або баритової води в пробірці 3. Сульфід-йони визначають за знебарвленням розчину  $\text{KMnO}_4$  у пробірці 2 (див. «Відкриття карбонат-йонів»).

В окремих пробах розчину, що залишився в пробірці 1 після розчинення осаду 1 у хлоридній кислоті, відкривають фосфат-, арсенат-, арсеніт-, борат- і оксалат-йони дробним методом, як було описано вище, або модифікуючи наведені раніше методики.

Розчин 1 після відокремлення солей Кальцію використовують для відкриття інших аніонів.

Сульфід-йони відкривають в окремій пробі розчину 1 реакцією із сіллю Цинку в амонійному середовищі. Якщо в досліджуваному розчині є йони  $\text{S}^{2-}$ , то утворюється білий осад цинк сульфід  $\text{ZnS}$ . Якщо відкрито сульфід-йони, то йони  $\text{S}^{2-}$  відокремлюють від інших аніонів у решті розчину 1 у вигляді осаду  $\text{ZnS}$ , діючи амонійним розчином солі Цинку. Осад

цинк сульфід у відокремлюють центрифугуванням. Відбирають 2—3 краплі центрифугату (розчину 2), підкислюють розбавленою HCl та обережно нагрівають на водяній бані. Якщо розчин мутніє (утворюється елементна сірка), то у вихідному розчині містяться тіосульфат-йони.

Йодид-аніони відкривають в окремій пробі розчину 2 дробним методом, як було описано вище.

Якщо йодид-аніони й тіосульфат-йони відкрито, їх видаляють з розчину 2, діючи нітратною кислотою і насиченим розчином натрій нітриту  $\text{NaNO}_2$ . Йодид- і тіосульфат-йони окиснюються. Розчин каламутніє внаслідок виділення елементної сірки і забарвлюється в буро-жовтий колір унаслідок утворення молекулярного йоду  $\text{I}_2$ .

Суміш нагрівають для видалення йоду  $\text{I}_2$  (йод при нагріванні випаровується). Повноту видалення йоду контролюють розчином крохмалю. Суміш центрифугують, осад сірки відокремлюють від центрифугату. Останній обробляють нітратнокислим розчином  $\text{AgNO}_3$  до припинення утворення осаду  $\text{AgCl}$  і  $\text{AgBr}$ . Цей осад відокремлюють центрифугуванням, промивають водою і відкривають у ньому аніони  $\text{Cl}^-$  і  $\text{Br}^-$ , як описано вище.

Для відкриття аніонів III аналітичної групи ( $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) частину вихідного аналізованого розчину (нейтрального або слабколужного) обробляють розчином аргентум нітрату  $\text{Ag}_2\text{NO}_3$ . Аніони I і II аналітичних груп переходять в осад у вигляді солей Аргентуму, нерозчинних у нейтральному або слабколужному середовищі. У розчині залишаються аніони III аналітичної групи. Розчин після відокремлення від осаду центрифугуванням аналізують на наявність у ньому йонів  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  та  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  за методиками, описаними раніше.

Вище коротко охарактеризовано як приклад лише одну з можливих схем систематичного аналізу суміші аніонів у розчині, яка дозволяє дістати уявлення про основні етапи, властиві практично будь-якому іншому (з відомих) варіанту систематичного виявлення аніонів у розчині. Конкретний хід аналізу визначають вихідними даними або припущення про те, які аніони можуть міститися у досліджуваному розчині.

На практиці іноді доводиться аналізувати об'єкти, що містять багато інших аніонів, наприклад  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{IO}_4^-$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  тощо. Ці аніони відкривають дробними методами з використанням тих чи інших характерних реакцій.

Для виявлення аніонів застосовують також фізичні і фізико-хімічні методи аналізу: оптичні, хроматографічні, електрохімічні та ін.

### Завдання для перевірки знань

1. Як поділяють аніони на групи за розчинністю солей Барію та Аргентуму?
2. Як поділяють аніони за окисно-відновними властивостями?
3. Як застосовують окисно-відновні властивості аніонів в аналізі суміші аніонів?
4. Чому пробу на аніони I аналітичної групи з  $\text{BaCl}_2$  виконують у нейтральному або слабколужному середовищі?
5. Чи свідчить негативна проба з  $\text{BaCl}_2$  про відсутність в розчині всіх аніонів I групи?
6. Які висновки можна зробити на підставі розчинності барієвих солей аніонів I групи?
7. Чому пробу на аніони II аналітичної групи з  $\text{AgNO}_3$  виконують в нітратному середовищі?
8. Які реакції, в якій послідовності та з якими зовнішніми ефектами відбуваються при добавлянні хлорної води краплями до підкисленого розчину, що містить аніони  $\text{I}^-$  та  $\text{Br}^-$ , за наявності бензену чи хлороформу?
9. Яку інформацію про наявність чи відсутність аніонів можна отримати на підставі значення pH водного розчину?
10. Наявність яких аніонів можна виключити у кислому середовищі?
11. Як визначити нітрит- і нітрат-аніони в разі їх одночасної наявності у розчині?
12. Як можна визначити йодид- і тіоціонат-аніони в разі їх одночасної наявності у розчині?
13. Чи можна визначити хлорною водою йодид- і бромід-йони в разі їх сумісній наявності в розчині? У якій послідовності відбуватиметься окиснення цих йонів?
14. Як проаналізувати такі суміші аніонів I—III аналітичних груп:  
 $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ;  
 $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ;  
 $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ;  
 $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ;  
 $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ?
15. Складіть схему аналізу і напишіть рівняння реакцій відкриття таких сумішей аніонів:  
 $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ;  
 $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ;  
 $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ;  
 $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ;  
 $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ;  
 $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ;  
 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ;  
 $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ;  
 $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ .

# АНАЛІЗ СУМІШЕЙ КАТІОНІВ І АНІОНІВ (ЯКІСНИЙ ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ РЕЧОВИНИ)

Методами якісного хімічного аналізу за допомогою аналітичних хімічних реакцій встановлюють, які катіони і аніони містяться в аналізованій речовині.

У загальному випадку хід якісного хімічного аналізу речовини охоплює такі основні етапи:

- 1) підготовка речовини до аналізу;
- 2) відбір середньої проби;
- 3) відбір аналізованої проби;
- 4) попередні спостереження і випробування;
- 5) переведення аналізованого зразка у розчин, відкриття катіонів, відкриття аніонів.

Аналізованим об'єктом може бути:

- 1) тверда речовина (індивідуальна речовина або суміш декількох твердих речовин);
- 2) водний розчин без осаду;
- 3) водний розчин з осадом;
- 4) розчин у неводному розчиннику, наприклад в етиловому спирті, ацетоні, диметилсульфоксиді (димексиді) тощо.

Якісний хімічний аналіз газів тут не розглядається.

Твердий аналізований зразок переводять у розчин, підбираючи той чи інший розчинник. Якщо придатний розчинник не знайдено, зразок перетворюють на розчинну речовину сплавлянням із натрій карбонатом або калій карбонатом, натрій гідрогенсульфатом, натрій гідроксидом або калій гідроксидом тощо. Потім аналізують отриманий розчин на наявність катіонів і аніонів.

Якщо аналізований зразок складається з розчину з осадом, то осад відокремлюють від розчину і потім розчиняють осад у відповідному розчиннику (етанова, хлоридна, нітратна, сульфатна кислоти, царська горілка, розчини амоніаку, лугів, комплексоутворювальних реагентів тощо).

Якщо розчинник не знайдено, то осад сплавляють з відповідним реагентом, наприклад з  $\text{NaHSO}_4$ . Утворені продукти розчиняють у воді або кислотах. Потім у початковому розчині, який відокремили від осаду, та отриманому розчині відкривають катіони і аніони.

## Підготовка речовини до якісного хімічного аналізу

Твердий аналізований об'єкт уважно оглядають, визначаючи його зовнішній вигляд, колір, запах, ступінь подрібненості (порошок, грубозерниста або дрібнозерниста суміш, суцільна маса тощо), наявність кристалічних або аморфних фаз. Потім зразок розглядають крізь лупу та під мікроскопом. У багатьох випадках уже такий зовнішній огляд дозволяє встановити, чи є аналізований об'єкт однорідним, чи містить він одну або кілька твердих фаз (кристалічних чи аморфних), які розміри частинок.

За забарвленням аналізованого зразка іноді можна визначити наявність або відсутність певних йонів. Так, якщо аналізований об'єкт є безбарвним прозорим або білим, це свідчить про відсутність у ньому значних кількостей забарвлених йонів, наприклад:

- Хрому(III) (синьо-фіолетовий колір);
- хромату  $\text{CrO}_4^{2-}$  (жовтий);
- дихромату  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (помаранчевий);
- Мангану(II) (світло-рожевий);
- перманганату  $\text{MnO}_4^-$  (червоно-фіолетовий);
- Феруму(III) (жовто-бурий);
- Кобальту(II) (рожевий);
- Ніколу(II) (зелений);
- Купруму(II) (блакитний).

Якщо зразок забарвлений, можна припустити наявність у ньому одного чи кількох з названих йонів.

За наявності в аналізованому об'єкті кількох різних забарвлених йонів його колір може бути проміжним між кольорами індивідуальних забарвлених йонів залежно від їх відносного вмісту та хімічної форми (сіль, комплексна сполука, оксид тощо).

Якщо аналізований об'єкт є однорідною речовиною, легкокорозчинною у воді, його відразу розчиняють у воді, не розтираючи на порошок.

Якщо ж аналізований твердий зразок неоднорідний і не дуже легко розчиняється у воді, його розтирають до однорідної маси, що складається з дрібних часточок. Дрібні часточки легше перемішуються, швидше розчиняються у воді, ніж великі часточки або монолітний шматок зразка. Аналізовану пробу у вигляді дрібних часточок зручніше зважувати на терезах, ніж пробу, що складається з великих часточок або є монолітною масою.

Після проведення ретельного огляду твердий зразок розтирають на порошок в агатовій, яшмовій, іноді у порцеляновій ступці і просівають отриманий порошок крізь сито. Більші за розміром часточки, що залишилися на ситі, знову розтирають і просівають доти, доки весь порошок не пройде крізь сито. Отриманий порошок ретельно перемішують (для досягнення максимально можливої однорідності всієї маси) і відбирають середню пробу, наприклад методом квартування.

Для проведення повного якісного хімічного мікроаналізу досить узяти середню пробу масою не більш ніж 0,1—0,3 г, а аналітичну пробу (яку відбирають із середньої проби) — зазвичай до 20—30 мг, залежно від природи аналізованого об'єкта і конкретної мети аналізу.

### Попередні спостереження і випробування

*Забарвлення полум'я газового пальника.* Платинову або ніхромову дротину з петлею на кінці попередньо очищують, занурюючи її в розбавлену HCl, потім прожарюють у полум'ї газового пальника та охолоджують до кімнатної температури. На кінчик підготовленої в такий спосіб платинової або ніхромової дротини, змоченої хлоридною кислотою, вміщують кілька крупинок аналізованої речовини і вносять у полум'я газового пальника. Дротину змочують хлоридною кислотою для того, щоб отримати в полум'ї леткі хлориди катіонів, що є у складі проби.

За забарвленням полум'я можна зробити висновок про те, які саме катіони наявні в аналізованому зразку. Жовте забарвлення полум'я свідчить про наявність катіонів Натрію, фіолетове — Калію, цегляно-червоне — Кальцію, карміново-червоне — Літію або Стронцію, зелено-жовте — Барію, зелене — Бору, Купруму або Бісмуту, блідо-синє — Плюмбуму, Стануму, Арсену, Стибію.

Якщо досліджуваний зразок містить значну кількість йонів Натрію, то інтенсивне жовте забарвлення цих йонів може маскувати менш інтенсивне забарвлення полум'я іншими катіонами. У такому разі рекомендується спостерігати полум'я через синє скло або синю індигову призму, які не пропускають жовті промені.

Якщо випробовуваний зразок є розчином, то дослідження проводять у такий спосіб. Спочатку платинову або ніхромову дротину змочують цим розчином і вносять у полум'я пальника. За досить високої концентрації розчину іноді вже за цих умов спостерігається забарвлення

полум'я. Якщо забарвлення полум'я чітко не спостерігається (можливо, через недостатньо високу концентрацію розчину), то відбирають невеликий об'єм аналізованого розчину, випарюють його досуха в порцеляновій чашці на водяній бані, а сухий залишок випробовують у полум'ї пальника, як описано вище.

*Випробування на продукти термічного розкладання.* За характером продуктів термолізу (розкладання при нагріванні) проби твердої аналізованої речовини іноді можна визначити наявність в аналізованій речовині деяких катіонів і аніонів.

Для проведення цього дослідження невелику порцію аналізованої речовини вміщують на дно тугоплавкої пробірки (завдовжки ~7 см) або запаяної з одного кінця трубки з тугоплавкого скла і нагрівають пробу в полум'ї газового пальника, закріпивши пробірку в горизонтальному положенні. Під час термічного розкладання проби виділяються газоподібні продукти термолізу, частина яких конденсується на холодному кінці пробірки.

Виділення фіолетової пари йоду та її конденсація у вигляді темних кристаликів свідчить про можливість наявності йодид-йонів чи інших йодовмісних аніонів.

Крім фіолетової пари йоду може виділятися бура пара бромиду (можлива наявність бромід-йонів та інших бромовмісних аніонів).

Жовто-бурий газ нітроген(IV) оксид, що виділяється з отвору пробірки, свідчить про можливу наявність нітритів.

Поява крапельок води на стінках холодної частини пробірки (трубки) свідчить про те, що або аналізований зразок містить кристалізаційну воду, або вода утворюється в процесі термічного розкладання проби (з виділенням води розкладаються гідроксиди, кислі й основні солі, деякі органічні сполуки). За кольором сублімату (нальоту на стінках холодної частини пробірки) можна визначити можливі продукти термолізу:

Колір сублімату	Можливі продукти термолізу
Білий	Солі амонію, $Hg_2Cl_2$ , $HgCl_2$ , $As_2O_3$ , $Sb_2O_3$
Жовтий	$HgI_2$ , $As_2S_3$ , S
Дзеркальний металічний наліт	Арсен або ртуть

*Випробування на забарвлення фосфатних і боратних перлів.* Передню інформацію про можливу наявність деяких катіонів в аналізованому зразку можна отримати, порівнюючи забарвлення фосфатних або боратних перлів (скелець), що утворюються під час взаємодії в полум'ї газового пальника плаву (продукту плавлення) натрійамоній гідрогенфосфату  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$  або натрій тетраборату  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  з аналізованою речовиною.

Для проведення цього дослідження невелику кількість  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$  або  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  вносять у петлю або у вушко платинової дротини та прожарюють у полум'ї газового пальника до припинення спучування маси та утворення прозорого склоподібного плаву — перлу. Цим же гарячим перлом захоплюють невелику кількість твердої аналізованої речовини, знову вносять у полум'я пальника і прожарюють пробу. У результаті отримують прозорий або забарвлений склоподібний перл, колір якого залежить від того, які саме катіони містяться в аналізованому зразку.

При нагріванні у полум'ї газового пальника натрійамоній гідрогенфосфату  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$  відбувається термічне розкладання з утворенням плаву натрій метафосфату  $\text{NaPO}_3$ :



Плав натрій метафосфату, взаємодіючи за високої температури зі сполуками металів, що містяться в аналізованому зразку, утворює безбарвні або забарвлені фосфатні перли.

При нагріванні бури  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  утворений плав, взаємодіючи за високої температури зі сполуками металів, що входять до складу аналізованого зразка, утворює безбарвні або забарвлені склоподібні метаборатні перли, що містять, наприклад,  $\text{Cu}(\text{BO}_2)_2$ ,  $\text{Cr}(\text{BO}_2)_3$ ,  $\text{Ni}(\text{BO}_2)_2$  тощо.

Колір фосфатних чи боратних перлів, що утворюються, не залежить від природи вихідного плаву-основи (фосфат чи бора). Колір визначається природою катіона, температурою, а також тим, у якій саме частині полум'я газового пальника отримано перл:

- 1) в окисній частині газового пальника (верхня частина полум'я);
- 2) у відновній частині газового пальника (середня внутрішня частина полум'я).

У гарячому стані перл може мати одне забарвлення, а при охолодженні — інше.

Дані про забарвлення фосфатних і боратних перлів для сполук деяких елементів як в окисному, так і у відновному полум'ї газового пальника наведено в табл. 6.

Таблиця 6

Забарвлення фосфатних і боратних перлів для сполук деяких елементів

Елемент	Перл в окисному полум'ї газового пальника		Перл у відновному полум'ї газового пальника	
	Забарвлення гарячого перлу	Забарвлення перлу після охолодження	Забарвлення гарячого перлу	Забарвлення перлу після охолодження
Cu	Зелене	Синьо-блакитне	Безбарвне або червонувате	Червоне або червоно-буре
Ag	Жовтувате	Мутно-сіре	Світло-сіре	Світло-сіре
Sb, Bi	Жовте	Безбарвне	Сіре	Сіре
Ti	Безбарвне	Безбарвне	Жовте	Фіолетове
V	Буро-червоне	Жовтогаряче	Бурувато-зелене	Бурувато-зелене
Cr	Зелене	Зелене	Зелене	Зелене
Mo	Безбарвне	Безбарвне	Темно-буре	Зелене
W	Безбарвне	Безбарвне	Синє	Синє
U	Жовте	Жовто-зелене	Зелене	Зелене
Mn	Фіолетове	Фіолетове	Безбарвне	Безбарвне (мутнувате)
Fe	Жовто-буре	Жовто-буре або червоно-жовте	Жовто-зелене	Зелене
Co	Ясно-синє	Ясно-синє	Ясно-синє	Ясно-синє
Ni	Червоно-буре	Жовто-червоне	Сіре (каламутне)	Сіре (каламутне)

Якщо перл, отриманий як в окисному, так і у відновному полум'ї газового пальника, прозорий і безбарвний у нагрітому та охолодженому стані, це вказує на відсутність у вихідному аналізованому зразку катіонів, що утворюють забарвлені перли: Купруму, Аргентуму, Стибію, Бісмуту, Титану, Ванадію, Хрому, Молібдену, Вольфраму, Урану,

Мангану, Феруму, Кобальту, Ніколу. Можлива наявність катіонів лужних металів, Кальцію, Магнію, Цинку, Кадмію, Алюмінію, Плюмбуму, Стануму.

Якщо охолоджені перли білого кольору (мають вигляд білої емалі), то можлива наявність у вихідному аналізованому зразку невеликих кількостей Стронцію або Барію.

У разі одночасної наявності в аналізованому зразку кількох катіонів, що забарвлюють перли у різні кольори, забарвлення перлу буде змішаним, проміжним між кольорами перлів окремих катіонів, що заважає однозначному їх відкриттю.

*Дія розбавленої та концентрованої сульфатної кислоти.* Розбавлена сульфатна кислота витісняє слабкі кислоти з карбонатів, сульфідів, тіосульфатів, сульфідів, ціанідів, нітритів, етанатів.

Слабкі кислоти, що утворюються, леткі або нестійкі у кислому середовищі, або розкладаються з утворенням газоподібних продуктів. Деякі з цих продуктів мають характерний колір або запах:

- 1) сульфіти і тіосульфати розкладаються з утворенням сульфур(IV) оксиду  $\text{SO}_2$  із запахом сірки;
- 2) сульфідиди утворюють сірководень  $\text{H}_2\text{S}$  із запахом тухлих яєць;
- 3) ціаніди розкладаються з утворенням гідрогену ціаніду  $\text{HCN}$ , що має запах гірко мигдалю;
- 4) нітрити утворюють бурий газ  $\text{NO}_2$ ;
- 5) етанати утворюють пару етанатної кислоти  $\text{CH}_3\text{COOH}$  із запахом оцту;
- 6) карбонати виділяють карбон(IV) оксид  $\text{CO}_2$  (безбарвний газ без запаху).

Для проведення дослідів аналізовану пробу масою близько 0,010 г переносять у пробірку і краплями добавляють до неї розбавлену сульфатну кислоту. Виділення газів свідчить про наявність в аналізованій пробі вказаних вище аніонів слабких, нестійких у кислому середовищі кислот.

Концентрована сульфатна кислота при нагріванні з аналізованою речовиною може виділяти газоподібні продукти за наявності:

- 1) фторидів (флуоридів) — виділяється газоподібний фтороводень  $\text{HF}$ ;
- 2) хлоридів — виділяється газоподібний хлороводень  $\text{HCl}$ ;
- 3) бромідів — виділяється жовта пара молекулярного бромиду  $\text{Br}_2$ ;
- 4) йодидів — виділяється фіолетова пара йоду  $\text{I}_2$ ;
- 5) тіоціанатів — виділяється газоподібний сульфур(IV) оксид  $\text{SO}_2$ ;

б) оксалатів — утворюються безбарвні газоподібні карбон(II) оксид і карбон(IV) оксид;

7) нітратів — виділяється пара  $\text{HNO}_3$  і бурий газ  $\text{NO}_2$ .

Можливий і такий варіант проведення досліду з концентрованою сульфатною кислотою. У пробірку, в якій проводили випробування з розбавленою сульфатною кислотою, після закінчення газовиділення обережно добавляють краплями концентровану сульфатну кислоту. Якщо після добавляння кількох крапель концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$  знову спостерігається виділення газів і парів, це свідчить про можливу наявність у вихідній пробі фторидів, хлоридів, бромідів, йодидів, тіоціанатів, оксалатів, нітратів.

### Переведення аналізованого зразка у розчин

Попередні спостереження і випробування дають змогу зробити більш-менш аргументовані припущення і висновки про наявність тих чи інших йонів в аналізованому зразку. Подальше підтвердження цих припущень і висновків, а також прямі докази наявності певних катіонів і аніонів отримують при проведенні дробного або систематичного аналізу. Для цього аналізований твердий зразок спочатку переводять у розчин, добираючи придатний розчинник.

Розчинність аналізованої речовини у різних розчинниках досліджують, відбираючи невеликі порції речовини (2—5 мг).

*Розчинення у воді.* Спочатку перевіряють розчинність речовини у воді за кімнатної температури і (якщо буде потреба) при нагріванні. Для цього 2—3 мг аналізованої речовини вносять у пробірку, добавляють близько 1,5 мл дистильованої води і перемішують суміш деякий час. Якщо речовина при цьому повністю розчинилася у воді, то більшу частину речовини, відібрану для аналізу, розчиняють у можливо мінімальному об'ємі дистильованої води та отриманий розчин аналізують далі. Невелику частину вихідної твердої аналізованої проби залишають для проведення повторних або перевірних дослідів, якщо це виявиться необхідним.

Аналізована речовина може розчинятися у воді не повністю. Для з'ясування того, чи відбулося часткове розчинення проби у воді, суміш аналізованої речовини (2—3 мг) з водою в пробірці ретельно перемішують, центрифугують, відбирають 2—3 краплі центрифугату, наносять на годинникове або предметне скло і випарюють досуха. Якщо

після випарювання на склі утворився наліт твердої речовини, це означає, що частина твердої проби розчинилася у воді. У такому разі до більшої частини вихідної проби додають дистильовану воду, суміш ретельно перемішують, центрифугують і відокремлюють центрифугат від осаду. Осад промивають 3—4 рази невеликим об'ємом дистильованої води, приєднуючи промивні води до центрифугату. Промивні води і центрифугат, що являють собою водну витяжку частини, яка розчинилася, аналізують далі. Осад випробовують на розчинність у кислотах.

*Розчинення в кислотах.* Розчинність у кислотах перевіряють у тому разі, якщо аналізована речовина нерозчинна або частково розчинна у воді. У першому випадку перевіряють розчинність у кислотах проби (2—3 мг) вихідної твердої аналізованої речовини, у другому — розчинність проби (2—3 мг) осаду, що залишився після відокремлення водної витяжки.

Окремо у різних пробірках випробовують розчинність проб у розбавленій етановій кислоті, розбавлених і концентрованих  $\text{HCl}$  і  $\text{HNO}_3$ , за потреби також у царській горілці (за кімнатної температури або при нагріванні).

Для проведення дослідів (*під витяжкою!*) у пробірки вносять по 2—3 мг аналізованої твердої фази і додають кілька крапель відповідної кислоти (розбавленої або концентрованої), спостерігаючи за тим, виділяються чи ні газоподібні продукти реакцій ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}_2$ ). Якщо речовина не розчиняється у кислоті за кімнатної температури, то перевіряють її розчинність при нагріванні.

У разі повного розчинення проби в кислоті для подальшого аналізу використовують отриманий розчин.

У випадку розчинення проби як у розчині  $\text{HCl}$ , так і в розчині  $\text{HNO}_3$ , для наступного аналізу відбирають отриманий нітратнокислий розчин, оскільки нітрати менш леткі, ніж хлориди, які частково можуть бути втрачені на подальших стадіях аналізу.

Якщо проба частково розчиняється в етановій кислоті, то аналізований зразок обробляють етановою кислотою, відокремлюють центрифугуванням ацетатнокислий розчин від залишку, що не розчинився, та аналізують окремо. Осад випробовують на розчинність у  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ , у царській горілці, щоразу відбираючи для подальшого аналізу відповідний розчин у разі часткового розчинення проби в тій чи іншій кислоті.

У такий спосіб можна отримати кілька розчинів (водна витяжка, розчини в різних кислотах). У кожному з цих розчинів потрібно від-

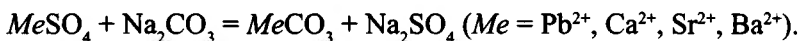
крити катіони та аніони. Це в цілому полегшує хід аналізу, оскільки вже на етапі розчинення відбувається часткове розділення деяких катіонів і аніонів, які можуть заважати відкриттю один одного, якщо вони одночасно містяться в тому самому розчині.

Якщо аналізований зразок містить сульфати катіонів III аналітичної групи і Плюмбуму, які не розчиняються в кислотах, то їх можна перевести в розчинні в кислотах карбонати кип'ятінням з насиченим водним розчином соди  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  і поташу  $\text{K}_2\text{CO}_3$  або сплавленням із сумішшю  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  і  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

Слід врахувати, що плюмбум сульфат частково розчиняється в концентрованій сульфатній кислоті з утворенням плюмбум гідрогенсульфату  $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$ . Кальцій сульфат також частково розчинний у концентрованій сульфатній кислоті. Тому при обробці вихідного твердого аналізованого зразка концентрованою сульфатною кислотою (див. вище) деяка кількість катіонів Плюмбуму і Кальцію переходить у сульфатнокислий розчин.

**Переведення сульфатів Плюмбуму, Кальцію, Стронцію, Барію в карбонати:**

1) кип'ятіння із содою і поташем. До суміші сульфатів  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$  (можлива наявність в осаді не всіх чотирьох сульфатів, а тільки деяких із них), додають надлишок насиченого розчину  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  або  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (або обох солей) і нагрівають суміш на киплячій водній бані впродовж 10—15 хвилин при постійному перемішуванні склянкою паличкою. Сульфати перетворюються на карбонати:



Натрій сульфат переходить у розчин, а карбонати Плюмбуму, Кальцію, Стронцію і Барію залишаються в осаді. Суміш центрифугують, центрифугат зливають з осаду. Одноразове нагрівання осаду сульфатів з насиченим карбонатним розчином буває недостатнім для повного перетворення сульфатів на карбонати. Тому операцію повторюють 2—3 рази. Щоразу відокремлюють розчин від осаду, який ретельно промивають дистильованою водою і перевіряють наявність сульфат-іонів у промивних водах реакцією з барій хлоридом  $\text{BaCl}_2$ .

Отриману в такий спосіб суміш карбонатів розчиняють у розбавленій (2 моль/л) етановій кислоті. Ацетатнокислий розчин, що утворився, аналізують далі на наявність у ньому катіонів  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ;

2) сплавлення із сумішшю соди і поташу. Осад сульфатів уміщують у платиновий як порцеляновий тигель, додають приблизно десяти-

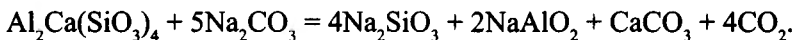
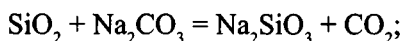
разовий надлишок (за масою) суміші твердих натрій карбонату (соди) і калій карбонату (поташу). Сплавляють усю масу. При сплавленні сульфати перетворюються на карбонати. Отриманий плав кілька раз повторно кип'ятять із дистильованою водою, вимиваючи із плаву розчинні у воді солі ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). Після кожного кип'ятіння розчин відокремлюють від осаду.

Вилуговування кип'ятінням з дистильованою водою повторюють доти, доки в рідині, відокремленій від залишку плаву, не спостерігатиметься утворення білої каламуті  $\text{BaSO}_4$  після добавляння до неї розчину барій хлориду (негативна реакція на сульфат-йони).

Отриманий промитий водою залишок плаву, що складається з карбонатів Плюмбуму, Кальцію, Стронцію, Барію, розчиняють у розбавленій етановій кислоті. Потім аналізують ацетатнокислий розчин на наявність катіонів  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ .

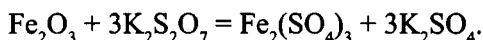
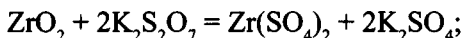
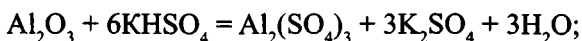
*Сплавляння твердої речовини з реагентами.* Для переведення твердого аналізованого зразка, нерозчинного у воді та кислотах, у продукти реакції, що розчиняються у воді чи кислотах, його сплавляють з натрій карбонатом  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  або калій карбонатом  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , а за потреби — з іншими реагентами: лугами, калій гідрогенсульфатом  $\text{KHSO}_4$ , калій піросульфатом  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , сумішами соди з окисниками ( $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaBiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) та з деякими іншими реагентами (сірка, калій ціанід  $\text{KCN}$  тощо). При такому сплавленні компоненти твердого аналізованого зразка, нерозчинні у воді та в кислотах, перетворюються на продукти реакцій, що розчиняються в кислотах.

Так, силіцій(IV) оксид і нерозчинні силікати при сплавленні в платиновому тиглі із сумішшю соди й поташу перетворюються на розчинні силікати та алюмінати Натрію або Калію і відповідні карбонати металів:

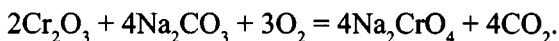
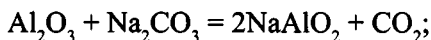


Після охолодження плав обробляють водою. Натрій силікат і натрій алюмінат переходять у розчин, а нерозчинні у воді карбонати залишаються в залишку, який обробляють розчином  $\text{HCl}$ . Карбонати металів розчиняються. У залишку міститься невелика кількість силікатної кислоти (у вигляді драглистої маси), яку можна видалити нагріванням з концентрованою  $\text{HCl}$  (повторним випарюванням). Кремнієва кислота при цьому зневоднюється і переходить у нерозчинний  $\text{SiO}_2$ , який відокремлюють від розчину. Розчин аналізують на наявність катіонів.

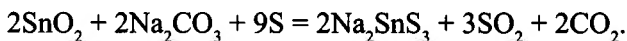
Нерозчинні оксиди Алюмінію  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Феруму(III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Титану(IV)  $\text{TiO}_2$ , Цирконію(IV)  $\text{ZrO}_2$ , Хрому(III)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  тощо можна перетворити на розчинні продукти реакції сплавленням з  $\text{KHSO}_4$  або  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , наприклад:



Деякі оксиди металів перетворюються на розчинні солі також при сплавленні із содою, наприклад:



Станум(IV) оксид сплавають із сумішшю соди із сіркою:



При цьому утворюється розчинна тіосіль  $\text{Na}_2\text{SnS}_3$ .

**Відкриття катіонів.** Після розчинення вихідного аналізованого зразка отримують один або кілька розчинів, у яких відкривають катіони, проводячи дробний або систематичний аналіз катіонів методами, описаними вище. При цьому враховують дані попередніх спостережень і випробувань.

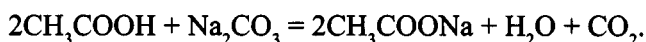
**Відкриття аніонів.** Аніони відкривають у розчинах, отриманих при розчиненні вихідного аналізованого об'єкта, методами, описаними вище. Зазвичай систематичний аналіз аніонів не проводять, а використовують дробний метод їх виявлення з урахуванням відомостей попередніх спостережень і випробувань, а також даних, отриманих при відкритті катіонів.

Якщо розчин містить йони Гідрогену і тільки катіони Натрію й Калію (інших катіонів немає), то такий розчин аналізують лише на наявність аніонів.

Якщо ж у розчинах містяться катіони II—VI аналітичних груп, то їх попередньо відокремлюють, оскільки вони можуть перешкодити відкриттю деяких аніонів. Видалення катіонів II—VI аналітичних груп можна досягти або обробкою розчином соди чи поташу, переводячи ці катіони (а також йон Літію  $\text{Li}^+$ ) у нерозчинні карбонати чи гідроксиди, або методом йонообмінної хроматографії.

## Переведення катіонів II—VI аналітичних груп у малорозчинні карбонати або гідроксиди

Попередньо в окремих порціях аналізованого розчину відкривають карбонат-йони і етанат-йони. Потім до проби аналізованого розчину (~30 крапель) обережно краплями додають розбавлений розчин соди для нейтралізації розчину до слабколужної реакції, після чого додають ще ~30 крапель розчину соди. Суміш нагрівають до кипіння і кип'яють близько 5 хвилин, періодично додаючи краплями дистильовану воду в міру випарювання розчину, підтримуючи об'єм рідкої фази приблизно однаковим. Потім суміш центрифугують, центрифугат відокремлюють від осаду (який зберігають для подальшого аналізу, якщо буде потреба). До більшої частини центрифугату обережно, при перемішуванні, краплями додають розбавлену етанову кислоту до рН = ~7 для видалення надлишку карбонат-йонів:



Отриманий розчин аналізують далі на наявність аніонів.

Меншу частину центрифугату також обережно нейтралізують розбавленою  $\text{HNO}_3$  або  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і додатково аналізують отриманий розчин на наявність етанат-йонів (якщо ці аніони не було відкрито раніше).

Переведення у карбонати катіонів II—VI аналітичних груп і Літію можна здійснити, обробляючи содою не тільки розчин, а й вихідний твердий аналізований зразок. Для цього відбирають ~0,2—0,3 г твердого зразка, вмішують у тигель або стакан з тугоплавкого скла, додають до нього ~1 г соди  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  і ~5 мл дистильованої води. Суміш нагрівають перемішуючи (скляною паличкою) до кипіння і кип'яють близько 5 хвилин, додаючи краплями дистильовану воду в міру упарювання рідкої фази (підтримуючи об'єм рідкої фази приблизно сталим). Потім розчин відокремлюють від осаду центрифугуванням і обробляють етановою кислотою, як описано вище.

## Відокремлення катіонів методом йонообмінної хроматографії

Суть методу полягає у такому. Аналізований розчин доводять до рН = ~1,5—2, додаючи, залежно від його кислотності, або розбавлену  $\text{HCl}$ , або розбавлений розчин  $\text{NaOH}$ . Потім цей розчин пропускають через йонообмінну колонку, заповнену катіонітом у  $\text{H}^+$ -формі. При проходженні розчину через йонообмінну колонку з катіонітом катіони, що

містилися в розчині, обмінюються з  $H^+$ -йонами і залишаються на катіоніті.  $H^+$ -йони переходять у розчин і разом із розчином витікають з йонообмінної колонки. Розчин, що витікає з йонообмінної колонки (елюат), уже не містить жодних катіонів, крім катіонів Гідрогену, тобто є розчином суміші кислот тих аніонів, які були в аналізованому розчині. Отже, всі катіони залишилися на катіоніті. Колонку промивають дистильованою водою для повного вимивання аніонів, що містилися у вихідному розчині. Промивання проводять до нейтральної реакції за індикатором метилоранжем. Елюат і промивні води об'єднують, обережно упарюють до необхідного об'єму й аналізують отриманий кислий розчин на наявність аніонів.

За описаним способом з розчину вилучаються всі катіони, крім йонів Гідрогену. Розчин виходить кислим. Отже, він уже не може містити аніони кислот, нестійких у кислому середовищі. Ці аніони мають бути відкриті в окремих пробах вихідного аналізованого розчину до пропускання розчину через колонку з катіонітом.

Після проведення йонного обміну катіоніти переводять у розчин. Для цього через колонку пропускають близько 20 мл розчину  $HCl$  ( $c(HCl) = 6$  моль/л), а потім промивають колонку дистильованою водою до нейтральної реакції за метилоранжем. Елюат і промивні води об'єднують і додатково аналізують на вміст катіонів.

### Аналіз суміші катіонів і аніонів

*Перевірка розчинності у воді.* У пробірку вносять кілька кристаликів солі, додають  $\approx 1$ —2 мл дистильованої води. Суміш акуратно перемішують скляною паличкою і спостерігають, чи розчиняються кристали. Якщо в холодній воді кристали не розчиняються, пробірку підігривають. За результатами такої перевірки можливі два варіанти:

1) сіль розчиняється у воді (див. далі «Аналіз речовини, що розчинилася у воді»);

2) сіль у воді не розчиняється. Тоді перевіряють розчинність солі у розчині  $CH_3COOH$  і, якщо сіль не розчиняється, то наступну порцію солі (1—2 кристалики) пробують розчинити у  $HCl$ . Якщо розчинення не відбувається, то беруть концентровані кислоти, розчин  $NaOH$ , розчин амоніаку тощо.

*Аналіз речовини, що розчинилася у воді.* У пробірку вносять приблизно 0,1 г солі, додають 4—5 мл дистильованої води і збовтують до повного розчинення речовини. Звертають увагу на колір утвореного роз-

чину (забарвлені розчини можуть містити катіони Купруму, Феруму, Ніколу, Хрому, Кобальту, аніони перманганату, хромату, дихромату тощо).

Перевіряють за допомогою універсального індикатора, яке середовище має розчин. Якщо реакція середовища кисла, то припускають, що сіль містить у складі катіони слабкої основи та аніони сильної кислоти. Внаслідок гідролізу такої солі розчин має кислу реакцію.

Якщо реакція середовища лужна, то роблять припущення, що сіль містить у своєму складі катіони сильної основи та аніони слабкої кислоти. Внаслідок гідролізу такої солі розчин має лужну реакцію.

Нейтральне середовище розчину можливе у двох випадках:

1) сіль містить катіони сильної основи, аніони сильної кислоти, наприклад  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{BaBr}_2$ ;

2) сіль містить катіони слабкої основи і аніони слабкої кислоти, наприклад  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ .

*Визначення катіонів.* У пробірку вносять 2—3 краплі розчину, що аналізується, і стільки ж розчину  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Якщо осад утворився, то послідовно перевіряють наявність йонів II, III, IV, V чи VI групи (див. наступні підрозділи).

Якщо осад не утворився, то роблять такий висновок: сіль не містить катіонів, які утворюють осад з  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (катіони II, III, IV, V та VI групи). Можуть бути лише катіони I аналітичної групи. У такому разі спочатку в окремій пробі розчину перевіряють наявність йонів амонію (добавляють розчин  $\text{NaOH}$ , нагрівають і за запахом пересвідчуються в наявності чи відсутності йонів  $\text{NH}_4^+$ ). Якщо йонів амонію немає, то в окремих порціях розчину відомими характерними реакціями перевіряють наявність йонів Калію або Натрію.

*Перевірка наявності катіонів II аналітичної групи.* Якщо під дією  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  утворюється осад, то в чисту пробірку наливають 3—5 крапель аналізованого розчину і добавляють 1—2 краплі розчину  $\text{HCl}$ . Якщо утворюється осад, роблять висновок про наявність катіонів II аналітичної групи. Ці катіони визначають за допомогою відповідних характерних аналітичних реакцій.

*Перевірка наявності катіонів III аналітичної групи.* Якщо попередні проби показали відсутність у розчині катіонів I та II аналітичних груп, то проводять групову реакцію на катіони III аналітичної групи. Для цього до 3—5 крапель розчину, що аналізується, добавляють стільки ж крапель розчину сульфатної кислоти і етилового спирту. Утворення осаду свідчить про наявність катіонів III аналітичної групи, які ви-

значають за допомогою відповідних характерних реакцій. Спочатку за допомогою натрій родизонату визначають наявність йонів Барію чи Стронцію. Якщо ці йони не знайдено, то визначають йони Кальцію: відсутність осаду при дії калій хромату, утворення осаду під дією  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

*Перевірка наявності катіонів IV аналітичної групи.* Якщо результати попередніх дослідів негативні, то у пробірку вносять 3—5 крапель аналізованого розчину, добавляють краплями при перемішуванні розчин NaOH. Якщо спочатку утворюється осад, який розчиняється в надлишку NaOH, роблять висновок про наявність катіонів IV аналітичної групи.

Після цього за допомогою відповідних аналітичних реакцій визначають можливий катіон IV аналітичної групи.

*Перевірка наявності катіонів V чи VI аналітичних груп.* Якщо у надлишку NaOH осад не розчиняється, роблять висновок про наявність катіонів V чи VI аналітичної групи. Тоді в окремій пробірці перевіряють дію розчину амоніаку на розчин солі. Якщо в надлишку  $\text{NH}_3$  осад розчиняється, отже, він містить катіони VI групи катіонів. Після цього за допомогою відповідних аналітичних реакцій визначають можливий катіон VI аналітичної групи. Якщо в надлишку  $\text{NH}_3$  осад не розчиняється, отже, він містить катіони V групи катіонів. Після цього в окремих порціях розчину, який аналізують, за допомогою відповідних аналітичних реакцій визначають можливий катіон V аналітичної групи.

*Перевірка наявності аніонів.* Проведені спочатку визначення катіонів полегшують пошук аніона. Для цього за допомогою таблиці розчинності визначають, які саме солі знайденого катіона розчинні у воді: наприклад, якщо було знайдено катіони Цинку, то розчинними солями можуть бути  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Крім того, слід враховувати інформацію, отриману при визначенні реакцій середовища.

*Проба на аніони I, II чи III аналітичної групи.* До 2—3 крапель нейтрального або слабколужного розчину добавляють 1—2 краплі розчину  $\text{BaCl}_2$ . Наявність осаду свідчить про наявність у розчині аніонів I аналітичної групи. Якщо така проба дала негативний результат, шукають аніони II аналітичної групи (реакція з  $\text{AgNO}_3$ ). Негативна реакція на аніони II групи вказує на можливу наявність аніонів III аналітичної групи.

Після цього в окремих порціях розчину, що аналізується, за допомогою відповідних аналітичних реакцій визначають можливий аніон.

### Завдання для перевірки знань

1. Яку інформацію про склад зразка можна отримати на підставі дослідження його однорідності, форми та кольору кристалів окремих компонентів?
2. Які катіони й аніони можна виключити, якщо визначається речовина не має кольору?
3. Як вибрати розчинник для переведення твердого зразка в розчин?
4. Як можна встановити часткову розчинність речовини у воді?
5. Яка речовина міститься в суміші сухих солей, якщо вона не розчиняється у воді, у  $2M$   $CH_3COOH$ ,  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ , але розчиняється: а) у концентрованому розчині  $NH_3$ ; б) у 30 %-му розчині  $CH_3COONH_4$ ?
6. У якій послідовності проводять вибір необхідної кислоти для розчинення суміші сухих солей?
7. Якщо суміш сухих солей розчиняється тільки в  $HCl$ , чи можлива наявність у ній катіонів I аналітичної групи?
8. Про наявність яких катіонів можна судити, якщо суміш сухих солей розчиняється в  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ?
9. Як проводять аналіз розчину на наявність катіонів?
10. Як визначають аніони в досліджуваному розчині?
11. На підставі чого можна зробити висновок про несумісність катіонів і аніонів у досліджуваному розчині?
12. Які аніони мають бути відсутні в розчині, якщо в ньому визначено: катіони  $Ba^{2+}$ ; катіони  $Ag^+$ ?
13. Які аніони можуть міститися в розчині, якщо середовище: а) кисле; б) лужне; в) нейтральне?
14. Який аніон міститься в суміші сухих солей, якщо при дії  $1M$  розчину  $H_2SO_4$  виділяється: а) газ без запаху; б) газ із запахом палаючої сірки; в) газ рудого кольору?
15. Що таке «содова витяжка»? У яких випадках її готують? Як нейтралізують? Чи можливо в ній відкривати аніон  $CO_3^{2-}$ ?
16. Як на підставі результатів проведеного дослідження роблять висновок про склад аналізованого зразка?

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- Харитонов Ю.Я.* Аналитическая химия (аналитика) : в 2 кн. — Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ / Ю.А. Харитонов. — М. : ГЭОТАР-Медиа, 2014. — 688 с.
- Харитонов Ю.Я.* Аналитическая химия (аналитика) : в 2 кн. — Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы / Ю.А. Харитонов. — М. : ГЭОТАР-Медиа, 2014. — 656 с.
- Пилипенко А.Т.* Аналитическая химия : в 2 кн. / А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий. — М. : Химия, 1990. — 846 с.
- Васильев В.П.* Аналитическая химия : в 2 кн. — Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа / В.П. Васильев. — М. : Дрофа, 2003. — 368 с.
- Васильев В.П.* Аналитическая химия : в 2 кн. — Кн. 2. Физико-химические методы анализа / В.П. Васильев. — М. : Дрофа, 2003. — 384 с.
- Алексеев В.Н.* Курс качественного химического полумикроанализа / В.Н. Алексеев. — М. : Химия. 1973.
- Алексеев В.Н.* Количественный анализ / В.Н. Алексеев. — М. : Химия, 1972. — 504 с.
- Практикум по аналитической химии / под ред. В.Д. Пономарева, Л.И. Ивановой. — М. : Высш. школа, 1983. — 288 с.
- Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. — М. : Химия, 1989. — 448 с.
- Державна Фармакопея України. — 1-ше вид. — Харків : РІРЕГ, 2001. — 556 с.
- Державна Фармакопея України. — 1-ше вид. — Харків : РІРЕГ, 2001. — Доповнення 1. — 2004. — 520 с.
- Аналітична хімія : навч. посіб. / О.М. Гайдукевич, В.В. Болотов, Ю.В. Сич та ін. — Х. : Основа : Вид-во НФАУ, 2000. — 432 с.
- Практикум з аналітичної хімії : навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / В.В. Болотов, Ю.В. Сич, О.М. Свечнікова та ін. ; за заг. ред. В.В. Болотова. — Х. : Вид-во НФАУ : Золоті сторінки, 2003. — 240 с.
- Аналитическая химия в схемах и таблицах : справочник для студ. фармац. 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.
- Кількісний аналіз. Титриметричні методи аналізу / В.В. Петренко, Л.М. Стрілець, С.О. Васюк та ін. — Запоріжжя, 2006. — 215 с.
- Аналитическая химия. Проблемы и подходы (лучший зарубежный учебник) / под ред. Р. Кельнер, Ж.-М. Мерме, М. Отто, Г.М. Видмер ; под общ. ред. акад. Ю.А. Золотова. — М. : Мир : «АСТ», 2004. — Т. 1. — 608 с.; Т. 2. — 728 с.

Пономарев В.Д. Аналитическая химия : в 2 ч. — Ч. 1. Теоретические основы. Качественный анализ / В.Д. Пономарев. — М. : Высш. школа, 1982. — 288 с.

Пономарев В.Д. Аналитическая химия : в 2 ч. — Ч. 2. Количественный анализ / В.Д. Пономарев. — М. : Высш. школа, 1982. — 288 с.

Крешков А.П. Основы аналитической химии. Химия. — Т. 1, 2, 3 / А.П. Крешков. — М. : Химия, 1980.

Основы аналитической химии : в 2 кн. — Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др. ; под ред. Ю.А. Золотова. — 2-е изд. — М. : Высш. школа, 1999. — 351 с.

Основы аналитической химии : в 2 кн. — Кн. 2. Методы химического анализа / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др. ; под ред. Ю.А. Золотова. — 2-е изд. — М. : Высш. шк., 1999. — 494 с.

Дорохова Е.Н. Задачи и вопросы по аналитической химии / Е.Н. Дорохова, Г.В. Прохорова. — М. : Мир, 2001. — 267 с.

Основы аналитической химии : практическое руководство / В.И. Фадеева, Т.Н. Шеховцова, В.М. Иванов и др. ; под ред. Ю.А. Золотова. — М. : Высш. шк., 2001. — 463 с.

Кунце У. Основы качественного и количественного анализа / У. Кунце, Г. Шведт. — М. : Мир, 1997. — 424 с.

Фритц Дж. Количественный анализ / Дж. Фритц, Г. Шенк. — М. : Мир, 1978. — 557 с.

Аналитическая химия : сборник вопросов, упражнений и задач / В.П. Васильев, Л.А. Кочергина, Т.Д. Орлова ; под ред. В.П. Васильева. — 2-е изд. — М. : Дрофа, 2003. — 320 с.

Практикум по аналитической химии / В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина ; под ред. В.П. Васильева. — М. : Химия, 2000. — 328 с.

Коваленко С.І. Комплексиметрія у фармацевтичному аналізі / С.І. Коваленко, С.О. Васюк, О.О. Портна. — Вінниця : Нова книга, 2008. — 184 с.

Аналитическая химия. Химические методы анализа : учеб. пособие / А.И. Жебентяев, А.К. Жерносек, И.Е. Талубь. — М. : Новое знание, 2010. — 542 с.

Навчальне видання

*РЕВА Тетяна Дмитрівна*  
*ЧХАЛО Оксана Миколаївна*  
*ЗАЙЦЕВА Галина Миколаївна*  
*СЛІПЧУК Валентина Леонідівна*  
*КАЛІБАБЧУК Валентина Олександрівна*

## **АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ**

Навчально-методичний посібник

Підписано до друку 04.08.2017.  
Формат 60×90/16. Папір офсет.  
Гарн. Times New Roman. Друк офсет.  
Ум. друк. арк. 17,5.  
Зам. 488.

**Всеукраїнське спеціалізоване видавництво «Медицина»**

01030, м. Київ, вул. Стрілецька, 28.

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру видавців,  
виготівників і розповсюджувачів книжкової продукції

ДК № 3595 від 05.10.2009.

Тел.: (044) 581-15-67, 537-63-62.

E-mail: [med@society.kiev.ua](mailto:med@society.kiev.ua)

<https://www.medpublish.com.ua>