

М.В. Шевряков,
М.В. Повстяний,
Б.В. Яковенко,
Т.А. Попович

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

**ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ЯКІСНОГО
ТА КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ**

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
як навчально-методичний посібник
для студентів університетів напряму підготовки «Хімія*»

Херсон, "Айлант" – 2011

УДК 543
ББК 24.4 я 73
А 64

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
(лист № 1/11-11246 від 09.12.10)

Рецензенти:

О.М. Федоренко, доктор хім. наук, професор кафедри фізичної та аналітичної хімії Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського;

Є.І. Широкий, канд. хім. наук., доцент кафедри технічної хімії та харчових технологій Херсонського національного технічного університету;

С.В. Грузнова, канд. хім. наук, доцент кафедри хімії Чернігівського державного педагогічного університету ім. Т.Г. Шевченка

Шевряков М.В., Повстяний М.В., Яковенко Б.В., Попович Т.А.

А 64 Аналітична хімія: Навч.-метод. посібник для студентів університетів
напряму підготовки «Хімія*». – Херсон: Айлант, 2011. – 404 с.
ISBN 978-966-630-024-2

Навчальний посібник включає теоретичні основи якісного та кількісного аналізу. Розглядається закон діючих мас та його застосування до процесів в аналітичній хімії, роль буферних систем в аналізі, будова та застосування в аналітичній практиці комплексних сполук.

Кількісний аналіз представлений гравіметрією, хімічними титриметричними методами аналізу. Серед фізико-хімічних методів розглядаються теоретичні основи оптичних, електрохімічних, хроматографічних методів аналізу. У посібнику до кожного розділу наводяться запитання до самоперевірки знань студентів, контрольні запитання, контрольні розрахункові задачі та приклади розв'язування окремих типів задач.

Для студентів вищих навчальних закладів.

УДК 543
ББК 24.4 я 73

ISBN 978-966-630-024-2

© Шевряков М.В., 2011
© Повстяний М.В., 2011
© Яковенко Б.В., 2011
© Попович Т.А., 2011

Зміст

Передмова	7
Вступ. Предмет і значення аналітичної хімії	9
Частина I. Теоретичні основи аналітичної хімії	13
Розділ 1. Закон діючих мас та його застосування в аналітичній хімії	14
§ 1. Закон діючих мас	14
§ 2. Застосування закону діючих мас до процесу дисоціації води.	16
§ 3. Застосування закону діючих мас до рівноважних систем “розчин-осад”. Добуток розчинності	17
§ 4. Вплив однойменних і інших йонів на розчинність малорозчинних електролітів	18
§ 5. Вплив сольового ефекту на розчинність малорозчинного електроліту	19
§ 6. Розчинність малорозчинного осаду сильного електроліту за рахунок пептизації	21
§ 7. Гідроліз солей	23
§ 8. Буферні системи	31
Розділ 2. Характеристика розчинів електролітів та колоїдних систем	35
§ 9. Способи вираження концентрації розчинів	35
§ 10. Електролітична дисоціація. Сильні і слабкі електроліти	40
§ 11. Колоїдні системи в аналітичній хімії	47
Розділ 3. Координаційні або комплексні сполуки	59
§ 12. Загальна характеристика комплексних сполук	59
§ 13. Розвиток теоретичних уявлень про будову комплексних сполук	60
§ 14. Типи найбільш поширених комплексів	63
§ 15. Ізомерія комплексних сполук	65
§ 16. Положення елемента в періодичній системі та його здатність до комплексоутворення	69
§ 17. Контрольні запитання з теоретичних основ аналітичної хімії	73

Частина II. Якісний аналіз	77
Розділ 4. Загальні положення якісного аналізу.....	78
§ 18. Методи якісного аналізу	78
§ 19. Системи якісного аналізу катіонів.....	80
§ 20. Класифікація аніонів	83
§ 21. Систематичний і дробний хід аналізу	83
§ 22. Умови проведення якісних реакцій	85
§ 23. Чутливість аналітичних реакцій	85
Розділ 5. Задачі з якісного аналізу.....	87
§ 24. Приклади розв'язування задач	87
§ 25. Контрольні задачі	102
Частина III. Кількісний аналіз	117
Завдання і методи кількісного аналізу	118
Розділ 6. Гравіметричний аналіз.....	120
§ 26. Класифікація методів гравіметричного аналізу	120
§ 27. Вимоги до осадів.....	127
§ 28. Умови осадження кристалічних осадів.....	131
§ 29. Умови осадження аморфних осадів.....	131
§ 30. Розрахунки у гравіметричному аналізі	131
Розділ 7. Задачі з гравіметричного аналізу	135
§ 31. Приклади розв'язування задач	135
§ 32. Запитання для самоперевірки.....	141
§ 33. Контрольні задачі	142
Розділ 8. Хімічні титриметричні методи аналізу	146
§ 34. Основні поняття титриметричного аналізу	146
§ 35. Класифікація методів титриметричного аналізу.....	147
§ 36. Прийоми титрування	148
§ 37. Стандартні розчини	148
§ 38. Точка еквівалентності і кінцева точка титрування.....	150
§ 39. Індикатори	151
Розділ 9. Кисотно-основне титрування. Метод нейтралізації	153
§ 40. Титранти, їх приготування та стандартизація	153
§ 41. Визначення кінцевої точки титрування. Кисотно – основні індикатори	154
§ 42. Вибір індикатора при титруванні	158
§ 43. Криві титрування	160
§ 44. Розрахунки та побудова кривих титрування	160

§ 45. Розрахунки індикаторних помилок титрування.....	169
Розділ 10. Осаджувальне титрування.....	173
§ 46. Побудова та аналіз кривих титрування.....	173
§ 47. Індикатори осаджувального титрування.....	174
§ 48. Аргентометрія.....	176
§ 49. Меркурометрія.....	179
Розділ 11. Комплексометричне та комплексонометричне титрування.....	181
§ 50. Титрування розчинами комплексоутворюючих речовин.....	181
§ 51. Амінополікарбоніві кислоти як ліганди в комплексоутворенні.....	182
§ 52. Утворення і стійкість комплексонів.....	185
§ 53. Індикатори для комплексонометричних титрувань.....	186
§ 54. Способи комплексонометричного титрування.....	199
§ 55. Підвищення вибірковості визначень у комплексонометричному титруванні.....	201
§ 56. Меркуриметрія.....	203
Розділ 12. Окисно-відновне титрування (Редоксиметрія).....	206
§ 57. Перманганатометрія.....	209
§ 58. Броматометрія.....	213
§ 59. Хроматометрія.....	214
§ 60. Нітритометрія.....	214
§ 61. Цериметрія.....	215
§ 62. Йодхлориметрія.....	217
§ 63. Йодометрія.....	218
§ 64. Аскорбінометрія.....	221
Розділ 13. Запитання і вправи з титриметричних методів аналізу ..	223
§ 65. Запитання для самоперевірки.....	223
§ 66. Розрахунки в титриметричному аналізі.....	226
§ 67. Задачі з титриметричних методів аналізу.....	232
Частина IV. Фізико-хімічні методи аналізу.....	249
Розділ 14. Оптичні методи аналізу.....	250
§ 68. Фотоколориметрія.....	253
§ 69. Спектрофотометрія.....	254
§ 70. Люмінесцентний аналіз.....	256
§ 71. Рефрактометричний аналіз.....	259

§ 72. Поляриметричний аналіз	260
§ 73. Інтерферометрія	262
§ 74. Емісійний спектральний аналіз.....	264
§ 75. Атомно-абсорбційний спектральний аналіз	268
§ 76. Нефелометричний та турбідиметричний методи аналізу.....	271
§ 77. Запитання для самоперевірки та контрольні запитання з оптичних методів аналізу	273
Розділ 15. Електрохімічні методи аналізу	277
§ 78. Кондуктометрія.....	277
§ 79. Потенціометричні методи аналізу	282
§ 80. Полярографія.....	287
§ 81. Амперометричне титрування	290
§ 82. Кулонометричний аналіз	291
§ 83. Електрофоретичні методи аналізу	293
§ 84. Запитання для самоперевірки та контрольні запитання з електрохімічних методів аналізу.....	304
Розділ 16. Хроматографічні методи аналізу.....	307
§ 85. Адсорбційна хроматографія	309
§ 86. Розподільна хроматографія	313
§ 87. Газова хроматографія.....	319
§ 88. Йонообмінна хроматографія	336
§ 89. Молекулярно-ситова хроматографія	346
§ 90. Запитання для самоперевірки та контрольні запитання з хроматографічних методів аналізу	349
Додатки	352
Список використаної літератури	403

ПЕРЕДМОВА

Аналітична хімія як наука про методи хімічного аналізу та їх застосування в різних галузях діяльності людини тісно зв'язана перш за все з усіма хімічними дисциплінами, а також із суміжними: біологією, медициною, фармацією, геологією, екологією, сільськогосподарськими дисциплінами та іншими. Вона необхідна і для викладачів хімії навчальних закладів.

Виходячи з того, що знання методів хімічного аналізу необхідні практично у всіх сферах діяльності, предмет аналітичної хімії у тому, чи іншому об'ємі має місце в навчальному процесі на різних факультетах університетів.

Пропонований навчально-методичний посібник з аналітичної хімії по суті є конспектом лекцій з основних питань якісного та кількісного аналізу, що вивчаються в університетах у тому числі на факультетах напряму підготовки «Хімія*».

Кожна структурна частина посібника містить питання для самоперевірки знань студентів, вправи і контрольні задачі. Для успішного розв'язання контрольних задач пропонуються приклади розв'язування певних типів задач. До кожної задачі надаються відповіді з результатом. Задачі є концентрованим вираженням теоретичних питань з даної теми, спонукають до логічного мислення, вміння аналізувати і порівнювати різні закономірності хімічних процесів. Без глибокого усвідомлення теоретичного матеріалу розв'язати задачу практично неможливо.

У пропонований навчально-методичний посібник включені питання якісного і кількісного хімічного аналізу і деякі методи фізико-хімічного аналізу.

Так, у розділах якісного аналізу розглядаються методи цього аналізу, системи якісного аналізу катіонів і аніонів, умови проведення

якісних реакцій, чутливість аналітичних реакцій. Наводяться приклади розв'язування задач з якісного аналізу і контрольні задачі.

Окремий розділ складають теоретичні основи аналітичної хімії, де розглядається закон діючих мас та його застосування до процесів дисоціації води, рівноважних систем “розчин-осад”, гідролізу солей, буферних систем. Розглядаються досить детально комплексні сполуки та їх значення для аналітичної хімії.

У розділах кількісного аналізу розглядається гравіметричний аналіз, хімічні титриметричні методи аналізу. Наводиться класифікація методів титриметричного аналізу, прийоми титрування, розрахунки та приготування стандартних розчинів та індикатори, що застосовуються в титриметричних методах аналізу.

Окремі розділи присвячені методам кислотно-основного титрування, осаджувального титрування. Серед останніх розглядаються методи аргентометрії та меркуриметрії.

Комплексонометричне титрування представлено трилонометрією та меркуриметрією.

Серед методів окисно-відновного титрування пропонується перманганометрія, йодометрія, броматометрія, хроматометрія, нітридометрія, цериметрія, йодхлориметрія та аскорбінометрія.

Наводяться приклади розрахунків у титриметричному аналізі, запитання, вправи і задачі з титриметричних методів аналізу.

У посібнику розглядаються деякі фізико-хімічні і фізичні методи аналізу.

Так, серед оптичних методів представлені фотоколориметрія і спектрофотометрія, люмінесцентний аналіз, рефрактометрія, поляриметрія, інтерферометрія, емісійний спектральний аналіз, атомно-абсорбційний спектральний аналіз, нефелометрія і турбідиметрія.

З електрохімічних методів аналізу даються основи кондуктометрії, потенціометрії, полярографії, амперометричного титрування, кулонометричного аналізу.

Досить детально у посібнику подано адсорбційну і розподільну хроматографію, представлено поняття про газову та йонообмінну хроматографію.

Викладений у конспективному плані матеріал допоможе студенту краще зорієнтуватися в питаннях аналітичної хімії і буде першоосновою для подальшого глибокого вивчення предмету.

У навчально-методичному посібнику застосована сучасна міжнародна система фізичних величин та їх одиниць, номенклатура і класифікація хімічних речовин.

ВСТУП

ПРЕДМЕТ І ЗНАЧЕННЯ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

Аналітична хімія – наука про методи визначення якісного і кількісного складу речовини та її структури.

Предметом аналітичної хімії є дослідження теоретичних основ методів аналізу, розробка аналітичних методів і практичне виконання аналізів. Аналітична хімія вивчає форми існування речовини і її складових частин у різних середовищах і агрегатних станах, проводить визначення оптичних, електрохімічних і інших характеристик речовини за її участі в хімічних реакціях, досліджує швидкості хімічних реакцій, розробляє нові методи аналізу на основі досягнень у різних сферах знань.

Дослідження складу речовини може бути виражено масовою часткою елементів, їх оксидів чи інших сполук, а також вмістом реально присутніх у пробі індивідуальних хімічних сполук чи фаз. Фазовий аналіз визначає вміст у пробі індивідуальних хімічних речовин і форм, у яких присутній той чи інший елемент у досліджуваному об'єкті.

За характером об'єктів дослідження аналіз поділяється на неорганічний, органічний. В органічному аналізі поряд з визначенням елементного складу речовини встановлюється молекулярна структура цієї речовини, визначається наявність і кількість різних функціональних груп. На основі аналізу синтезованої нової речовини пропонується структурна формула.

За допомогою методів хімічного аналізу були відкриті найважливіші закони – закон постійності складу, закон кратних відношень (Д. Дальтон). А.Л. Лавуазьє визначив склад повітря, води і інших речовин, розробив кисневу теорію горіння і дихання.

Спираючись на методи аналізу, Ж.Л. Гей-Люссак і А. Авогадро сформулювали газові закони.

Як вже зазначалось, завданням аналітичної хімії є розробка нових методів аналізу. Дослідження у цьому плані сприяли і сприяють подальшому розвитку не тільки хімічної науки, але і взагалі прогресу знань. Багато видатних вчених працювали над розробкою нових методів аналізу. Т.Є. Ловіц запровадив мікрокристалоскопічний аналіз – метод якісного аналізу солей за формою їх кристалів, В.М. Севергін розробив колориметричний аналіз, заснований на залежності інтенсивності забарвлення розчину від концентрації у ньому речовини, Ж.Л. Гей-Люссак розробив титриметричний метод аналізу.

Працями багатьох вчених – Т.У. Бергмана, Л.Ж. Тенара, К.К. Клауса, К.Р. Фразеніуса і інших був створений систематичний якісний аналіз. Р.В. Бунзен, Г.Р. Кірхгоф розробили основи спектрального аналізу, який став одним із основних методів аналітичної хімії.

М.В. Курнаков дослідженнями в області металографії і термографічного аналізу започаткував фізико-хімічний аналіз, який вперше відкрив можливість систематичного вивчення складних багатокомпонентних систем – металічних сплавів, силікатів, сольових розчинів. Дослідження М.В. Курнакова комплексних сполук створили умови для створення промислових методів отримання благородних металів і їх сполук.

Велике значення для аналітичної хімії мали дослідження Л.О. Чугаєва, М.О. Ільїнського про утворення комплексних сполук металів з органічними речовинами. На цій основі були розроблені чутливі методи виявлення Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} .

М.В. Цвет ввів у науку хроматографічний аналіз – ефективний спосіб розділення близьких за хімічними властивостями сполук, заснований на адсорбційних властивостях речовини. Пізніше хроматографія розширилась, застосовуючи інші принципи розділення речовин – закон розподілення речовини між двома рідкими фазами, що не змішуються, – розподільна хроматографія, йонообмінна хроматографія, газова хроматографія і інші.

Я. Гейровський розробив полярографічний аналіз. Досліджуючи електроліз на ртутно-крапельному електроді, встановив залежність між потенціалами відновлення і окиснення речовин і їх природою, а також між величиною дифузного струму і концентрацією речовин в

електроліті. На основі його робіт було створено полярографічні методи визначення всіх хімічних елементів, у тому числі лантанідів і актинідів.

Аналітична хімія тісно пов'язана з різними областями науки і виробництва. Жодна галузь не обходиться без хімічного аналізу.

Аналіз необхідний для контролю якості сировини і готової продукції.

У технологічних процесах аналіз застосовується для контролю за їх перебігом і для корекції процесу.

В медицині має велике значення виявлення і кількісне визначення окремих елементів, які входять до складу тканин живих організмів і зумовлюють нормальні процеси життєдіяльності. Аналіз відхилень від норми у фізіологічних процесах лежить в основі лікування хворих.

Аналітичний контроль за станом рослин, тварин і ґрунтів є запорукою успішного розвитку сільськогосподарського виробництва.

Аналіз є обов'язковою умовою в металургійному виробництві, хімічній промисловості, харчовій і переробній, текстильному виробництві.

Особливого значення набув аналітичний контроль за станом довкілля. Впроваджено постійний моніторинг за якістю водних ресурсів – морів і океанів, озер і річок, питної води, за хімічним станом атмосфери, ґрунтів. Встановлено жорсткі гранично допустимі концентрації шкідливих речовин у біосфері.

Розробляються нові методи виявлення мікрокількостей елементів.

Фізичні і хімічні властивості матеріалів часто визначаються саме наявністю в них мікрокомпонентів.

Дистанційні методи аналізу необхідні для виявлення якісного і кількісного складу високоагресивних, високотемпературних, підземних, глибоководних і космічних об'єктів.

У відповідності до завдань установа хімічного складу розрізняють два види аналізу – якісний і кількісний. Завдання якісного аналізу виявити, які саме складові частини – атоми, йони, молекули, функціональні групи речовини мають місце у досліджуваному об'єкті. При дослідженні складу речовини якісний аналіз передуює кількісному, оскільки вибір методів кількісного аналізу залежить від результатів якісного аналізу.

Завданням кількісного аналізу є визначення кількісних відношень складових частин досліджуваної речовини – атомів, йонів, молекул, функціональних груп (переважно в молекулах органічних речовин).

Методи як якісного, так і кількісного аналізу поділяють на хімічні, фізико-хімічні, фізичні. Застосування того, чи іншого методу в якісному і кількісному аналізах суттєвих відмінностей не має. Часто якісний і кількісний аналіз проводяться одночасно, особливо при застосуванні фізико-хімічних методів аналізу.

ЧАСТИНА І

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ

АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

РОЗДІЛ 1

ЗАКОН ДІЮЧИХ МАС ТА ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ

§ 1. Закон діючих мас

Закон діючих мас є основним законом хімічної рівноваги. Його відкрили у 1864-67рр. норвезькі фізико-хімік і математик К.М. Гульдберг і фізико-хімік П. Вааге.

Цей закон має таке формулювання:

Швидкість хімічної реакції пропорційна добутку молярних концентрацій реагуючих речовин.

Закон справедливий тільки для рівноважних систем. Його можна сформулювати ще так:

У стані рівноваги відношення добутку концентрацій (точніше активностей) продуктів реакції до добутку концентрацій (активностей) реагуючих речовин є величина стала.

Хоча рівновага визначається не масами речовин, що беруть участь у реакції, а їх концентраціями, а ще точніше – активностями речовин у розчині, закон зберіг історичну назву.

Для реакції $mA+nB \rightleftharpoons pC+qD$ швидкість прямої реакції $V_1=K_1 \cdot c^m(A) \cdot c^n(B)$, а швидкість зворотної реакції $V_2=K_2 \cdot c^p(C) \cdot c^q(D)$. За умов хімічної рівноваги $V_1=V_2$. Тоді $K_1 \cdot c^m(A) \cdot c^n(B)=K_2 \cdot c^p(C) \cdot c^q(D)$. K_1 і K_2 – константи швидкостей прямої і зворотної реакцій.

Константа швидкості реакції – швидкість реакції при концентраціях реагуючих речовин по 1 моль/дм^3 .

Відношення константи швидкості прямої реакції до константи швидкості зворотної реакції є константа рівноваги хімічної реакції:

$$\frac{K_1}{K_2} = K_p;$$

$$K_p = \frac{c^p(C) \cdot c^q(D)}{c^m(A) \cdot c^n(B)};$$

Отже, константа рівноваги хімічної реакції є відношення добутку молярних концентрацій продуктів реакції до добутку молярних концентрацій вихідних речовин у степенях, що відповідають стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні реакції.

Константа хімічної рівноваги є характерною для кожної хімічної реакції величиною, яка не залежить від концентрацій реагуючих речовин.

Константу рівноваги можна виразити більш точно, якщо замість концентрацій c у рівняння ввести величину a – активність компонентів рівноважної системи. Це необхідно для того, щоб наблизити реальний розчин до ідеального, який описується законом Рауля і іншими законами, що випливають із закону Рауля. Ідеальними називаються такі розчини, коли розчинення відбувається без зміни об'єму, тоді теплота розчинення дорівнює нулю.

Для розведених розчинів відхилення від закону Рауля настільки незначне, що ним можна знехтувати. Величина a відповідає законам ідеальних розчинів і зв'язана з концентрацією співвідношенням:

$$a = f \cdot c, \text{ де } f - \text{ коефіцієнт активності.}$$

Числові значення a і коефіцієнтів активності f залежать від одиниць, в яких виражена концентрація c .

$$K_p = \frac{a^p(C) \cdot a^q(D)}{a^m(A) \cdot a^n(B)};$$

Якщо концентрація виражена в моль/дм^3 , то константа рівноваги позначається K_c .

Рівноважні концентрації, отже і константа K , змінюється з температурою, тому завжди необхідно вказувати температуру, при якій вимірювались рівноважні концентрації.

Закон діючих мас встановлює взаємозв'язок між концентраціями (активностями) реагуючих речовин і продуктів реакції при досягненні стану рівноваги. Незалежно від кількості вихідних речовин, а також від того, чи були присутні продукти реакції у вихідній реакційній суміші, рівноважні концентрації взаємозв'язані таким чином, що вираження константи рівноваги завжди виконується. Якщо відомі константа рівноваги будь-якої реакції при певній температурі і початкові концентрації компонентів системи, то можна розрахувати

концентрації всіх компонентів системи, яка знаходиться у стані рівноваги при даній температурі.

Константа хімічної рівноваги є відношення констант швидкостей прямої і зворотної реакцій і показує, у скільки разів пряма реакція йде швидше зворотної за даних умов і за даного добутку концентрацій реагуючих речовин, що дорівнює одиниці. Якщо $K_p > 1$, то швидше йде пряма реакція, якщо $K_p < 1$, то швидше йде зворотна реакція.

§ 2. Застосування закону діючих мас до процесу дисоціації води.

Йонний добуток води

Вода є типовим амфолітом. Вона дисоціює і як кислота з утворенням йона H^+ (H_3O^+), і як основа з утворенням йона OH^- :



з константою дисоціації $K_d = \frac{c(H^+) \cdot c(OH^-)}{c(H_2O)} = 1,8 \cdot 10^{-16}$.

Як видно з величини константи дисоціації, вода є надзвичайно слабким електролітом і тільки дуже незначна кількість молекул розпадається на йони. Тому практично можна прийняти, що концентрація недисоційованих молекул води дорівнює загальній концентрації води – кількості молів води в 1 дм^3 води. Приймаючи густина води за одиницю, маємо: $1 \text{ дм}^3 = 1000 \text{ г}$. Тоді

$$c(H_2O) = \frac{1000 \text{ г}}{18 \text{ г}} = 55,56 \text{ моль} / \text{дм}^3.$$

Підставимо значення K_d і $c(H_2O)$ у рівняння константи дисоціації:

$$1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = c(H^+) \cdot c(OH^-) = 1 \cdot 10^{-14} = K_w$$

K_w – йонний добуток води. $K_w = c(H^+) \cdot c(OH^-)$. Тоді

$$c(H^+) = c(OH^-) = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль} / \text{дм}^3.$$

Йонний добуток води справедливий не лише для чистої води, але і взагалі для всіх водних розчинів (кислих і лужних). У будь-якому водному розчині завжди є і H^+ , і OH^- , причому у певних співвідношеннях. Якщо відома концентрація одного із йонів води, то легко розрахувати концентрацію іншого йона. Тому будь-яку ступінь кислотності чи лужності можна виразити через концентрацію одного із йонів води, наприклад через $c(H^+)$. Так як концентрація йонів H^+ і OH^- у розчині залежить від температури, то і йонний добуток води K_w теж дуже залежить від температури.

Концентрація йонів H^+ і OH^- у водних розчинах у слабкокислих і слабколужних середовищах виражаються малими величинами, незручними для користування у вираженні 10 у від'ємних степенях. Тому в 1907р. датський фізико-хімік і біохімік Сьорен Сьоренсен запропонував замість $c(H^+)$ користуватися так званим водневим показником pH :

$$pH = -\lg c(H^+),$$

тобто pH – це десятковий логарифм концентрації гідроген-іонів, вираженої в моль/дм³, взятий з протилежним знаком. Відповідно pOH – гідроксидний показник.

$$K_w = c(H^+) \cdot c(OH^-) = 1 \cdot 10^{-14};$$

$$\lg(H^+) + \lg(OH^-) = -14;$$

$$-\lg(H^+) - \lg(OH^-) = 14;$$

$$pH + pOH = 14;$$

$$pH = pOH = 7 \text{ (середовище нейтральне).}$$

Коли $pH < 7$ – середовище кисле; $pH > 7$ – середовище лужне.

§ 3. Застосування закону діючих мас до рівноважних систем “розчин-осад”. Добуток розчинності

Добуток концентрацій (активностей) йонів малорозчинного електроліту у його насиченому розчині при сталій температурі є величина стала і називається добутком розчинності (ДР).



$$a(Ba^{2+}) \cdot a(SO_4^{2-}) = ДР(BaSO_4) = 1,08 \cdot 10^{-10}.$$

Якщо якийсь малорозчинний електроліт дисоціює з утворенням двох чи декількох однакових йонів, наприклад:



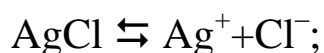
де m і n – відповідно число катіонів і аніонів, утворених з однієї частинки електроліту; $a+$ і $b-$ — заряди катіона і аніона, то

$$ДР(Kt_m An_n) = a_{Kt^{a+}}^m \cdot a_{An^{b-}}^n$$

Тобто, при розрахунках добутку розчинності активність кожного з йонів повинна бути піднесена до степеня, що дорівнює числу однакових йонів, що утворилися при розпаді однієї частинки.

Слід зазначити, що концентрація твердої фази у стані рівноваги „розчин-осад” приймається за одиницю.

До рівноваги між йонами в розчині і осадом малорозчинного електроліту можна застосувати закон діючих мас. Наприклад:



$$\text{Константа рівноваги } K_p = \frac{a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{Cl}^-)}{c(\text{AgCl})};$$

$$K_p \cdot c(\text{AgCl}) = DP = a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{Cl}^-).$$

У випадку, коли коефіцієнт активності йонів наближається до одиниці у дуже розведеному розчині, можна вважати, що

$$DP(\text{AgCl}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-).$$

Як би не змінювалась концентрація йонів, з яких утворюється малорозчинний електроліт, добуток молярних концентрацій цих йонів при $T = \text{const}$ є величина стала для насиченого розчину даної малорозчинної речовини.

Слід розрізняти поняття „малорозчинна” і „слабкодисоційована” речовина. Речовина може бути малорозчинною, але сильним електролітом, тобто осад є йонною сполукою. З іншого боку, добре розчинна речовина може бути слабким електролітом.

Для того, щоб відбулося осадження малорозчинного електроліту, необхідно, щоб добуток молярних концентрацій йона, який осаджується, і йона-осаджувача був більшим ніж добуток розчинності малорозчинного електроліту, що утворюється, тобто речовина починає випадати в осад з пересиченого при даній температурі розчину; йона-осаджувача повинен бути надлишок. Однак при додаванні великого надлишку реактива-осаджувача може відбутися часткове чи повне розчинення утвореного осаду в результаті комплексоутворення, амфотерності, утворення колоїдних систем та ін.

§ 4. Вплив однойменних і інших йонів на розчинність малорозчинних електролітів

Відповідно до правила добутку розчинності між осадом і розчином встановлюється рівновага: осадження \rightleftharpoons розчинення осаду, тобто швидкість осадження йонів стає рівною швидкості розчинення. Отримується насичений розчин, у якому добуток концентрацій йонів малорозчинного електроліту у розчині дорівнює добутку розчинності цього електроліту.

Якщо до насиченого розчину малорозчинного електроліту додати розчин іншого електроліту, що містить загальний, або однойменний йон, то добуток концентрацій йонів у розчині перевищить величину добутку розчинності, розчин стане перенасиченим і тоді частина йонів малорозчинного електроліту перейде з розчину в осад. Тому розчинність малорозчинного електроліту у розчині, в який введено однойменний з даним електролітом йон, буде меншою, ніж у чистій воді. Отже, розчинність електролітів знижується при введенні в їх насичений розчин будь-яких сильних електролітів з однойменним йоном.

§ 5. Вплив сольового ефекту на розчинність малорозчинного електроліту

Сольовим ефектом називається підвищення розчинності солей в системі «осад-розчин» при додаванні до системи інших сильних електролітів.

Сольовий ефект не можна пояснити тільки з точки зору поняття про добуток розчинності. Проте цей ефект можна пояснити виходячи з уявлень про активність йонів і йонну силу розчину. При додаванні до насиченого розчину малорозчинного електроліту розчину іншого сильного електроліту, що не має з малорозчинним електролітом однойменних йонів, йонна сила розчину підвищується, оскільки вона визначається концентраціями і зарядами всіх присутніх у розчині йонів:

$$\mu = \frac{1}{2}([Kt_1] \cdot I^2(Kt_1) + [An_1] \cdot I^2(An_1) + [Kt_2] \cdot I^2(Kt_2) + [An_2] \cdot I^2(An_2) + \dots + [Kt_n] \cdot I^2(Kt_n) + [An_n] \cdot I^2(An_n))$$

Так як величина йонної сили розчину залежить не тільки від концентрацій йонів, а також і від величини їх зарядів, то різні електроліти, додані в однакових кількостях, будуть створювати різний сольовий ефект.

Виходячи з йонної сили розчину, визначають коефіцієнти активностей йонів малорозчинного електроліту. Активність йона пропорційна його фактичній концентрації:

$$a = f \cdot c ,$$

де a – активність йона;

f – коефіцієнт активності цього йона;

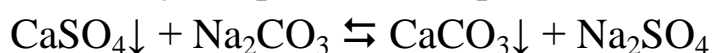
c – концентрація даного йона в розчині в моль/дм³.

Осадження малорозчинних сполук спільним реагентом відбувається ступінчасто. Спочатку осаджується найбільш малорозчинна сполука, добуток розчинності якої досягається при найменшій концентрації осаджувачого реагента, а потім осаджуються інші сполуки у порядку збільшення їх добутоків розчинності або підвищення концентрації осаджувачого реагента.

Коли осаджувані речовини мають дуже близькі значення добутоків розчинності, порядок їх осадження буде залежати не тільки від величини їх добутоків розчинності, а також і від вихідних концентрацій цих йонів у розчині.

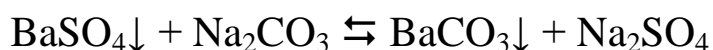
Добуток розчинності дозволяє за концентраціями реагуючих речовин розраховувати можливість утворення і розчинення осадів при перебігу реакцій обміну, а також розраховувати повноту осадження досліджуваних йонів.

В якісному аналізі часто буває необхідно перетворювати одні малорозчинні сполуки в інші. Такі процеси перетворень цілком зрозумілі виходячи з поняття про добуток розчинності малорозчинного електроліту. Так, наприклад, практичне значення має розчинення малорозчинних осадів, зокрема сульфатів Барію, Стронцію, Кальцію. Ці сульфати нерозчинні ні в кислотах, ні в лугах. Щоб їх розчинити, спочатку перетворюють сульфати в карбонати дією концентрованого розчину натрій карбонату при нагріванні. При цьому відбувається наступна реакція, наприклад:



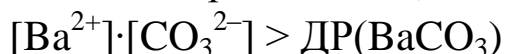
Ця реакція йде легко і практично до кінця зліва праворуч, так як $\text{ДР}(\text{CaCO}_3)=4,8\cdot 10^{-9}$, що майже в 5000 разів менше $\text{ДР}(\text{CaSO}_4)=2,37\cdot 10^{-5}$.

Якщо порівняти величину $\text{ДР}(\text{BaSO}_4)=1,1\cdot 10^{-10}$ та $\text{ДР}(\text{BaCO}_3)=5,1\cdot 10^{-9}$, то здається, що перетворити барій сульфат у барій карбонат неможливо. Дійсно, реакція:



сама по собі не йде. Але якщо врахувати закон діючих мас і діяти на осад барій сульфату великим надлишком натрій карбонату, то можна змістити рівновагу реакції праворуч і отримати осад барій карбонату.

Осад барій карбонату утворюється тоді, коли добуток розчинності його виявляється перевищеним, тобто:



У цій нерівності концентрація Ba^{2+} -іонів визначається розчинністю BaSO_4 і дорівнює:

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{\text{ДР}(\text{BaSO}_4)}{[\text{SO}_4^{2-}]}$$

Отже, можна тільки збільшувати концентрацію карбонат-іонів і добиватися, щоб відношення

$$\frac{\text{ДР}(\text{BaCO}_3)}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

стало менше відношення

$$\frac{\text{ДР}(\text{BaSO}_4)}{[\text{SO}_4^{2-}]}$$

тобто, щоб

$$\frac{\text{ДР}(\text{BaSO}_4)}{[\text{SO}_4^{2-}]} > \frac{\text{ДР}(\text{BaCO}_3)}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

Перетворивши отриману нерівність, можна записати:

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]} > \frac{\text{ДР}(\text{BaCO}_3)}{\text{ДР}(\text{BaSO}_4)}$$

Підставивши у цю нерівність числові значення добутоків розчинності BaSO_4 та BaCO_3 , отримуємо:

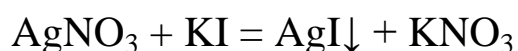
$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]} > \frac{5,1 \cdot 10^{-9}}{1,1 \cdot 10^{-10}} \approx 46,4 \text{ рази}$$

Отже, для того, щоб перетворити BaSO_4 в BaCO_3 необхідно, щоб концентрація CO_3^{2-} -іонів у розчині за рахунок Na_2CO_3 була в 46,4 рази вищою, ніж рівноважна концентрація SO_4^{2-} -іонів у насиченому розчині BaSO_4 .

§ 6. Розчинність малорозчинного осаду сильного електроліту за рахунок пептизації

Утворений осад малорозчинного електроліту при додаванні надлишку осаджувача може розчинятися в результаті утворення колоїдної системи. Розглянемо це явище на прикладі розчинення осаду AgI при додаванні до системи «осад-розчин» надлишку йодиду.

Аргентум йодид утворюється при взаємодії аргентум нітрату з калій йодидом:

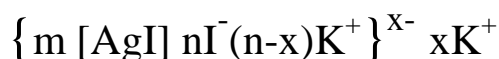


Якщо до розчину KI додавати краплинами розчин AgNO_3 , то на поверхні ядра колоїдної частинки, що складається з m молекул AgI , будуть адсорбуватися вибірково тільки йодид-іони, яких в даний момент у розчині надлишок, і частинка набуде від'ємного заряду. Колоїдна частинка є не просто дисперсною частинкою у вигляді полімолекулярного агрегату колоїдних розмірів з деякими фізичними властивостями (кінетичною рухливістю, електричним зарядом і ін.), а являє собою складне новоутворення, у якому речовина дисперсної фази (ядро частинки) знаходиться в певному фізико-хімічному зв'язку з навколишнім середовищем через стабілізуючий подвійний електричний шар йонів і через щільну сольватну оболонку з молекул розчинника. Таке новоутворення називається міцелою. Як найменша кількість колоїдної речовини, міцела здатна існувати самотійно у вигляді відокремленої частинки та визначає всі основні властивості колоїдної системи.

До складу міцели входять:

- ядро кристалічної структури чи аморфної будови;
- подвійний електричний шар із сольватованих йонів;
- дифузна частина подвійного шару з протиіонів.

Розглянемо схему будови міцели золя аргентум йодиду, утвореної за умови надлишку йодид-іонів у розчині та розподілення потенціалів у подвійному електричному шарі:



Умовні позначення:

- m – число молекул в ядрі частинки (ядро заключено в квадратні дужки);
- n – число йонів, міцно адсорбованих на поверхні ядра. Вони називаються потенціалвизначальними;
- x – число протиіонів, що утворюють зовнішній, так званий дифузний шар йонів;
- $(n-x)$ – частина протиіонів, що входять в адсорбційний шар і до складу частинки (частинка заключена у фігурні дужки).

У безпосередній близькості до поверхні ядра, від'ємно зарядженої потенціалвизначальними адсорбованими йонами $n\Gamma^-$, на відстані, що дорівнює середньою йонному радіусу, розташований

перший шар протиіонів $(n-x)K^+$. Ці йони входять до складу адсорбційного шару і в звичайних умовах вони нерухомі, а переміщуються разом з ядром частинки. Далі від адсорбційного шару йонів – у навколишньому розчині – дифузно розподілений залишок загального заряду у вигляді безперервного об'ємного заряду, що знижується асимптотично до нуля в міру віддалення від стінки в глибину розчину. Це дифузна частина шару із йонів, що залишились, – xK^+ . Товщина дифузної частини подвійного шару, в залежності від концентрації електроліту, може змінюватись у широких межах.

Колоїдні частинки мають дуже малі розміри. Їх діаметри знаходяться в межах 1-150 нм, але більші за молекули розчинника. Оскільки діаметри колоїдних частинок менші від довжини хвиль світла видимої області спектра, то світло від таких частинок не відбивається, а лише має місце дифракція світлових променів. Тому колоїдні частинки невидимі навіть у потужні світлові мікроскопи.

Процес переходу речовини із стану осаду в колоїдний стан під впливом введених у систему «осад-розчин» розчинів сильних електролітів називається *пептизацією*. На швидкість розчинення малорозчинних осадів за рахунок пептизації впливають концентрація і хімічні властивості електроліту, що викликає пептизацію, кількість і стан осаду, температура, перемішування і ін.

З пептизацією мають справу в практиці хімічного аналізу при інтенсивному промиванні осадів.

§ 7. Гідроліз солей

Реакції нейтралізації – взаємодія кислот з основами з утворенням солей і води.

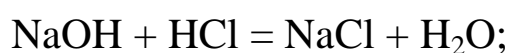
Реакції нейтралізації бувають незворотні і зворотні.

Оскільки солі у водних розчинах знаходяться у вигляді йонів, що перебувають у русі і контактують з молекулами і йонами води, то для випадків зворотних реакцій нейтралізації взаємодія йонів солі з йонами води називається *гідролізом солей*.

Реакції нейтралізації між сильними кислотами і сильними основами є незворотними і можуть бути представлені одним рівнянням реакції:



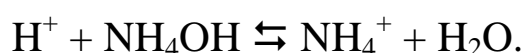
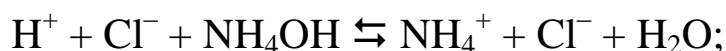
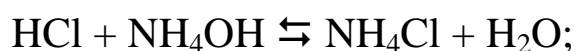
Наприклад:





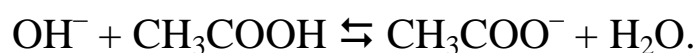
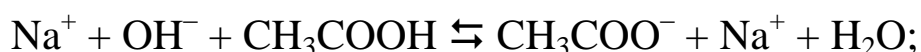
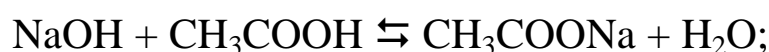
Взаємодії води з йонами Na^+ і Cl^- з утворенням вихідних речовин відбуватися не може. Реакції завжди йдуть у бік утворення малодисоційованої речовини.

Реакції нейтралізації між сильною кислотою і слабкою основою є зворотними:



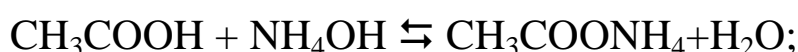
У даному випадку відбувається гідроліз солі NH_4Cl за катіоном NH_4^+ .

Реакції нейтралізації між сильною основою і слабкою кислотою теж є зворотними:



У цьому випадку відбувається гідроліз солі CH_3COONa за аніоном CH_3COO^- .

Зворотними є і реакції нейтралізації між слабкою кислотою і слабкою основою:



Відбувається гідроліз солі $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ і за катіоном NH_4^+ , і за аніоном CH_3COO^- .

До реакцій гідролізу солей можна застосувати закон діючих мас.

Для реакції: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$ константа рівноваги

$$K_p = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}.$$

Концентрація води $c(\text{H}_2\text{O})$ практично постійна.

$K_p \cdot c(\text{H}_2\text{O}) = K_2$ (константа гідролізу).

$$K_2 = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}.$$

Дисоціація CH_3COOH :



Константа дисоціації кислоти $K_{\text{кисл.}} = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$.

Підставимо значення $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{K_{\text{кисл.}}}$ у

рівняння константи гідролізу:

$$K_2 = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{K_{\text{кисл.}} \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = \frac{K_w}{K_{\text{кисл.}}}$$

Таким чином, константа гідролізу гідролітично лужної солі дорівнює відношенню йонного добутку води до константи дисоціації слабкої кислоти, утвореної в результаті гідролізу аніона солі.

Виходячи з наведеного:

$$K_2 = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = \frac{K_w}{K_{\text{кисл.}}}$$

Оскільки при гідролізі CH_3COO^- утворюється рівна кількість молекул CH_3COOH і йонів OH^- , тобто $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{OH}^-)$, рівняння константи гідролізу можна переписати так:

$$\frac{K_w}{K_{\text{кисл.}}} = \frac{c^2(\text{OH}^-)}{c}$$

де c – аналітична концентрація солі.

З рівняння йонного добутку води $K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$ можна записати:

$$c(\text{OH}^-) = \frac{K_w}{c(\text{H}^+)}$$

Підставляючи цей вираз у рівняння $\frac{K_w}{K_{\text{кисл.}}} = \frac{c^2(\text{OH}^-)}{c}$, маємо:

$$\frac{K_w}{K_{\text{кисл.}}} = \frac{K_w^2}{c^2(\text{H}^+) \cdot c}; \quad c^2(\text{H}^+) \cdot c \cdot K_w = K_w^2 \cdot K_{\text{кисл.}};$$

$$c^2(\text{H}^+) = \frac{K_w^2 \cdot K_{\text{кисл.}}}{K_w \cdot c}; \quad c^2(\text{H}^+) = \frac{K_w \cdot K_{\text{кисл.}}}{c};$$

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{\text{кисл.}}}{c}}$$

Логарифмуючи цей вираз і змінюючи знаки на протилежні, отримаємо рівняння для розрахунку рН розчину гідролітично лужної солі:

$$-\lg(\text{H}^+) = -\frac{1}{2}\lg K_w - \frac{1}{2}\lg K_{\text{кисл.}} + \frac{1}{2}\lg c.$$

Враховуючи, що $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$ і $-\lg K_{\text{кисл.}} = \text{p}K$, отримуємо:

$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{p}K_{\text{кисл.}} + \frac{1}{2}\lg c$; c – аналітична концентрація солі (моль/дм³).

Ступінь гідролізу h солі є відношення кількості солі, яка вступила в реакцію гідролізу до всієї кількості розчиненої солі.

У момент рівноваги $c(\text{OH}^-) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c \cdot h$, а $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c - ch$ – загальній концентрації солі, так як солі даного типу гідролізуються відносно мало, тобто $c \gg c \cdot h$.

Підставляючи ці концентрації у формулу

$$K_2 = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}, \text{ отримуємо:}$$

$$K_2 = \frac{c^2 \cdot h^2}{c}; h^2 = \frac{K_2}{c}; h = \sqrt{\frac{K_2}{c}}$$

$$\text{Враховуючи, що } K_2 = \frac{K_w}{K_{\text{кисл.}}}, h = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{кисл.}} \cdot c}}.$$

Для реакції $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$ константа рівноваги

$$K_p = \frac{c(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{H}_2\text{O})};$$

$$K_p \cdot c(\text{H}_2\text{O}) = K_2;$$

$$K_2 = \frac{c(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{NH}_4^+)}$$

Дисоціація NH_4OH :



Константа дисоціації NH_4OH :

$$K_{\text{осн.}} = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_4\text{OH})}.$$

$$\text{Звідси: } c(\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{K_{\text{осн.}}}$$

Підставимо значення $c(\text{NH}_4\text{OH})$ у рівняння константи гідролізу:

$$K_2 = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{K_{\text{осн.}} \cdot c(\text{NH}_4^+)}; K_2 = \frac{K_w}{K_{\text{осн.}}}$$

Отже, константа гідролізу гідролітично кислої солі є відношення йонного добутку води до константи дисоціації слабкої основи, яка утворюється в результаті гідролізу катіона солі.

$$\frac{K_w}{K_{\text{осн.}}} = \frac{c(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{NH}_4^+)}$$

У стані рівноваги $c(\text{NH}_4\text{OH}) = c(\text{H}^+)$. Тоді можна записати:

$$\frac{K_w}{K_{\text{осн.}}} = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c}$$

де c – аналітична концентрація солі.

З цієї формули $c^2(\text{H}^+) \cdot K_{\text{осн.}} = K_w \cdot c_{\text{солі}}$; $c^2(\text{H}^+) = \frac{K_w \cdot c}{K_{\text{осн.}}}$;

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{K_w \cdot c}{K_{\text{осн.}}}}$$

Логарифмуючи останній вираз і змінюючи знаки на протилежні, отримаємо:

$$-\lg c(\text{H}^+) = -\frac{1}{2} \lg K_w - \frac{1}{2} \lg c_{\text{солі}} + \frac{1}{2} \lg K_{\text{осн.}}$$

$$K_w = 1 \cdot 10^{-14}, -\lg K_{\text{осн.}} = pK_{\text{осн.}}$$

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

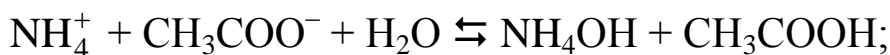
У момент рівноваги $c(\text{NH}_4\text{OH}) = c(\text{H}^+) = c \cdot h$

Тоді рівняння константи гідролізу можна записати:

$$K_2 = \frac{c^2 \cdot h^2}{c_{\text{солі}}}; K_2 = h^2 \cdot c; h^2 = \frac{K_2}{c_{\text{солі}}};$$

$$K_2 = \frac{K_w}{K_{\text{осн.}}}; h = \sqrt{\frac{K_2}{c_{\text{солі}}}}; h = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{осн.}} \cdot c_{\text{солі}}}}$$

Для реакції гідролізу солі, що гідролізується і за катіоном, і за аніоном,



константа рівноваги:

$$K_p = \frac{c(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}.$$

Концентрація води $c(\text{H}_2\text{O})$ є постійною. Тоді можна записати:

$$K_p \cdot c(\text{H}_2\text{O}) = K_2 = \frac{c(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}.$$

Дисоціація NH_4OH : $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$. Константа дисоціації основи:

$$K_{\text{осн.}} = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_4\text{OH})}.$$

Звідси:

$$c(\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{K_{\text{осн.}}}.$$

Дисоціація CH_3COOH : $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$.

$$\text{Константа дисоціації кислоти: } K_{\text{кисл.}} = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}.$$

$$\text{Звідси: } c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{K_{\text{кисл.}}}.$$

Підставимо значення $c(\text{NH}_4\text{OH})$ і $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ у момент рівноваги у формулу константи гідролізу:

$$K_2 = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{K_{\text{осн.}} \cdot K_{\text{кисл.}} \cdot c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = \frac{K_w}{K_{\text{осн.}} \cdot K_{\text{кисл.}}};$$

$$K_2 = \frac{K_w}{K_{\text{осн.}} \cdot K_{\text{кисл.}}}.$$

У момент рівноваги $c(\text{NH}_4\text{OH}) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c \cdot h$.

$$c(\text{NH}_4^+) = c - c \cdot h; \quad c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c - c \cdot h.$$

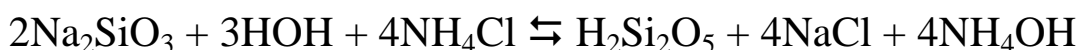
$$K_2 = \frac{c^2 \cdot h^2}{c^2(1-h)^2}; \quad \frac{K_w}{K_{\text{осн.}} \cdot K_{\text{кисл.}}} = \frac{h^2}{(1-h)^2}; \quad \frac{h}{1-h} = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{осн.}} \cdot K_{\text{кисл.}}}};$$

$$h = \frac{\sqrt{\frac{K_w}{K_{осн.} \cdot K_{кисл.}}}}{1 + \sqrt{\frac{K_w}{K_{осн.} \cdot K_{кисл.}}}}$$

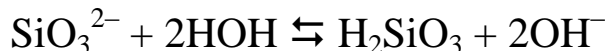
Отже, *гідроліз солей* – це взаємодія йонів солі з йонами води, що супроводжується порушенням рівноваги електролітичної дисоціації води і утворенням малодисоційованих продуктів, що призводить до накопичення йонів H^+ або OH^- , тобто до виникнення кислоти чи лужної реакції розчину.

Значення гідролізу в якісному аналізі

Реакції гідролізу широко розповсюдженні при виконанні якісного аналізу. Вони використовуються як характерні реакції виявлення деяких катіонів і аніонів. Так, наприклад, розчинна сіль $Bi(NO_3)_3$, зазнаючи гідролізу, утворює важкорозчинні основні солі $Bi(OH)(NO_3)_2$, $Bi(OH)_2NO_3$. Реакцією гідролізу відкривають катіони Алюмінію, аніони SiO_3^{2-} , CH_3COO^- та інші:



У даному випадку має місце гідроліз силікат-аніона, в результаті чого утворюється метакремнієва кислота:



Гідролітичне розщеплення силікатів супроводжується утворенням колоїдів поліметакремнієвих кислот, зокрема діметакремнієвої кислоти $H_2Si_2O_5$. Гідроліз натрій силікату гальмується тим, що середовище накопичує гідроксид-іони. Для підсилення гідролізу додають у розчин кислоту та амоній хлорид для зв'язування гідроксид-іонів:

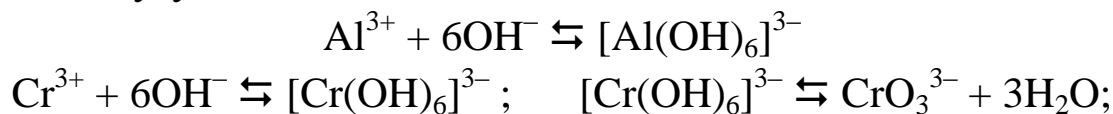


При нагріванні гідроліз силікатів покращується. При цьому відбувається часткова дегідратація метакремнієвої кислоти:

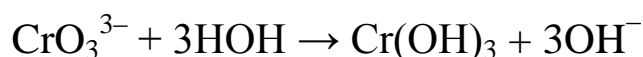


а амоній гідроксид при нагріванні (точніше $NH_3 \cdot H_2O$) розщеплюється з видаленням з розчину амоніаку, що призводить до посилення процесу гідролізу силікату.

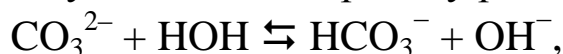
Реакції гідролізу використовуються і для розділення йонів. Так, для розділення йонів Al^{3+} та Cr^{3+} до досліджуваного розчину додають надлишок луку:



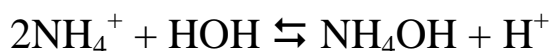
При кип'ятінні такої суміші $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ гідролізується і в осад випадає $\text{Cr}(\text{OH})_3$:



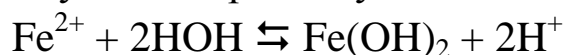
Реакції гідролізу використовуються і для регулювання рН досліджуваного середовища. Наприклад, для підвищення рН середовища до розчину додають сіль, яка гідролізується за аніоном, в результаті чого підвищується концентрація у розчині гідроксид-іонів:



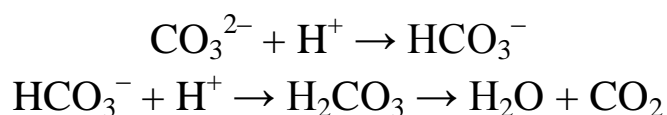
а для зниження рН середовища до нього додають сіль, яка гідролізується за катіоном:



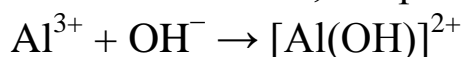
Іноколи буває необхідно пригнічувати гідроліз солей, коли він заважає проведенню аналізу. Якщо сіль гідролізується за аніоном, то для пригнічення її гідролізу у розчин необхідно ввести луг і тоді, згідно із законом діючих мас, рівновага реакції гідролізу солі буде зміщена ліворуч, а коли сіль гідролізується за катіоном, то для пригнічення її гідролізу слід до розчину додати кислоту. Наприклад:



Для посилення гідролізу солей треба зв'язувати чи йони гідроксонію, чи гідроксид-іони в залежності від того, за яким йоном гідролізується сіль. Для зв'язування йонів гідроксонію чи гідроген-іонів можна застосувати не тільки розчини кислот чи основ, а також розчини солей сильних основ і слабких кислот, наприклад: Na_2CO_3 , Na_2HPO_4 , CH_3COONa і ін. Ці солі зв'язують йони гідроксонію з утворенням гідрогенаніонів HCO_3^- , H_2PO_4^- або нейтральних молекул слабких кислот:



Гідроксид-іони можна зв'язувати в комплексні йони, діючи солями слабких основ і сильних кислот, наприклад:





Ступінь гідролізу солей збільшується при нагріванні, так як при цьому збільшується швидкість прямої реакції гідролізу, а крім того, збільшується і константа дисоціації води. Ступінь гідролізу залежить від концентрації солі в розчині: чим менша концентрація солі, тим більший ступінь її гідролізу.

§ 8. Буферні системи

Системи, здатні зберігати $p\text{H}$ у деяких визначених вузьких межах при додаванні до них кислоти або лугу або при їх розведенні, називаються *буферними*.

Буферні системи складаються переважно з двох компонентів, кожен з яких відіграє певну роль у збереженні $p\text{H}$ середовища приблизно на одному рівні. Здебільшого буферні системи складаються із суміші слабких кислот або слабких основ з їх солями. Наприклад:

- $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$;
- $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$;
- $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$;
- $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$;
- $\text{HCOOH} + \text{HCOONa}$;
- цитрат + Na-цитрат;
- цитрат + CH_3COONa ;
- $\text{HCOOH} + \text{NaOH}$;
- $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

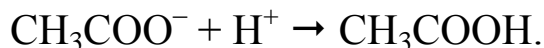
Буферну дію можуть проявляти системи, до складу яких входять аніони різних слабких кислот, наприклад фосфат-цитратний буфер Na_2HPO_4 + цитрат.

Суть буферної дії. Приклад ацетатного буфера.



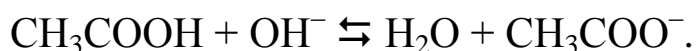
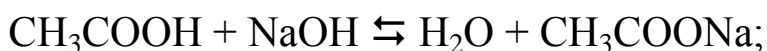
Оскільки дисоціація кислоти незначна, у розчині переважають недисоційовані молекули. Натрій ацетат є сильним електролітом, дисоціює повністю на йони. Наявність у розчині великої кількості йонів CH_3COO^- із солі зміщує рівновагу дисоціації оцтової кислоти в бік утворення її молекул. Дисоціація оцтової кислоти може бути настільки пригнічена, що кислоту можна вважати практично недисоційованою. В результаті цього активність йонів H^+ дуже мала.

Додавання кислоти чи лугу до ацетатної суміші не викликає суттєвої зміни концентрації йонів H^+ у розчині:



Сильна кислота в результаті цієї реакції заміщується еквівалентною кількістю слабкої кислоти. У відповідності із законом розведення Оствальда, збільшення концентрації оцтової кислоти знижує ступінь її дисоціації, в результаті чого концентрація йонів H^+ у буферному розчині збільшується від додавання сильної кислоти в незначній мірі.

У такій же незначній мірі змінюється $p\text{H}$ буферного розчину при додаванні до нього невеликої кількості лугу:



У цьому випадку луг, що додається, заміщується еквівалентною кількістю гідролітично слабкоосновної солі, яка впливає на реакцію середовища в меншій мірі, ніж NaOH .

З іншого боку, зменшення концентрації йонів H^+ кислоти зміщує рівновагу дисоціації



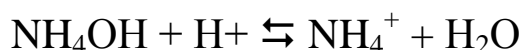
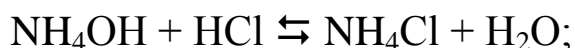
в бік розпаду на йони нових молекул кислоти і $p\text{H}$ розчину при додаванні сильної основи збільшується в дуже незначній мірі.

Приклад амонійного буфера:



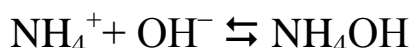
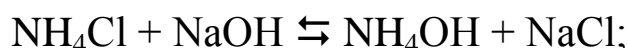
Велика концентрація йонів NH_4^+ із солі, яка є сильним електролітом і існує у розчині у вигляді вільних йонів, зміщує рівновагу дисоціації NH_4OH вліво, пригнічуючи цю дисоціацію.

При додаванні до амонійного буферного розчину сильної кислоти



сильна кислота заміщується гідролітично слабкокислотою сіллю, $p\text{H}$ при цьому зменшується в незначній мірі. Крім того, зв'язування OH^- у H_2O призводить до зміщення рівноваги дисоціації NH_4OH праворуч.

При додаванні до амонійного буферного розчину невеликої кількості лугу:



сильна основа заміщується еквівалентною кількістю слабкодисоційованого NH_4OH , $p\text{H}$ розчину при цьому зростає у незначній мірі.

Розрахунки $p\text{H}$ буферних систем.

Приклад ацетатного буферного розчину.



$$K_{\text{д}} = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}; \quad c(\text{H}^+) = K_{\text{д}} \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}.$$

У присутності в розчині CH_3COONa велика концентрація йонів CH_3COO^- із солі пригнічує дисоціацію оцтової кислоти, внаслідок чого концентрацію недисоційованих молекул кислоти можна прийняти за загальну концентрацію кислоти.

Враховуючи те, що сіль CH_3COONa є сильний електроліт і у водному розчині йонізована повністю, можна прийняти, що загальна концентрація CH_3COO^- практично дорівнює аналітичній концентрації солі в даній буферній системі, тобто $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c(\text{солі})$. Відповідно концентрація недисоційованих молекул кислоти дорівнює загальній концентрації кислоти: $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{кислоти})$. Тоді:

$$c(\text{H}^+) = K_{\text{кисл.}} \frac{c(\text{кислоти})}{c(\text{солі})}.$$

Логарифмуючи цей вираз, маємо:

$$\lg c(\text{H}^+) = \lg K_{\text{кисл.}} + \lg c(\text{кислоти}) - \lg c(\text{солі})$$

Замінюємо знаки на протилежні:

$$-\lg c(\text{H}^+) = -\lg K_{\text{кисл.}} + \lg c(\text{солі}) - \lg c(\text{кислоти});$$

$$-\lg c(\text{H}^+) = p\text{H}; \quad -\lg K_{\text{кисл.}} = pK_{\text{кисл.}};$$

$$p\text{H} = pK_{\text{кисл.}} - \lg c(\text{кислоти}) + \lg c(\text{солі}).$$

Аналогічно для буферного розчину $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$:

$$p\text{H} = 14 - pK_{\text{осн.}} + \lg c(\text{основи}) - \lg c(\text{солі}).$$

Межа, в якій проявляється буферна дія, називається *буферною ємністю*.

Буферна ємність виражається кількістю речовини еквівалента сильної кислоти чи сильної основи, яку слід додати до 1 м^3 буферного розчину, щоб змістити pH на одиницю:

$$V = \frac{c^{(1/z)}}{pH_1 - pH_0},$$

де V – буферна ємність;

$c^{(1/z)}$ – молярна концентрація еквівалента сильної кислоти чи сильної основи, кмоль/м^3 ;

pH_0 – до додавання розчину сильної кислоти чи сильної основи;

pH_1 – після додавання розчину сильної кислоти чи лугу.

Для отримання буферних систем із заданим значенням pH необхідно взяти розчин слабких кислот чи основ з відповідними значеннями констант дисоціації, а також підібрати певні співвідношення компонентів. Оскільки константа електролітичної дисоціації K за даних умов стала, pH буферного розчину буде залежати тільки від співвідношення концентрацій кислоти (або основи) і солі, взятих для приготування буферного розчину, і не залежить від абсолютних значень цих концентрацій. Тому при розведенні буферних розчинів pH змінюється у дуже незначній мірі, навіть при розведенні в 10-20 разів.

Величина буферної ємності залежить від концентрації компонентів буферної системи і співвідношення між цими концентраціями.

РОЗДІЛ 2

ХАРАКТЕРИСТИКА РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ ТА КОЛОЇДНИХ СИСТЕМ

§ 9. Способи вираження концентрації розчинів

Концентрація розчину – відношення кількості розчиненої речовини до об'єму розчину $\left(c(X) = \frac{n(X)}{V} \right)$, відношення кількості

речовини еквівалента до об'єму розчину $(c^{1/z}(x)) = \frac{n^{1/z}(x)}{V}$, відношення маси розчиненої речовини до об'єму розчину. В останньому випадку концентрація розчиненої речовини у розчині виражається його титром:

$$T = \frac{m}{V} \text{ г/см}^3.$$

Титр розчину показує, яка маса розчиненої речовини, виражена в грамах, міститься в 1 см^3 розчину.

В аналітичній хімії корисним є вираження титру робочого розчину (титранту) за речовиною, що визначається. Цей титр показує, якій масі (в грамах) речовини, що визначається, еквівалентний 1 см^3 розчину титранту певної молярної концентрації еквівалента.

$$\text{Наприклад: } T_{\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{V(\text{KMnO}_4(p))} \text{ г/см}^3.$$

Оскільки в 1 см^3 розчину міститься дуже мало розчиненої речовини, то для того, щоб виразити концентрацію розчину через

титр з великою точністю, значення титру слід подати з точністю до $0,00001\text{г/см}^3$ або $0,000001\text{г/см}^3$.

Основна одиниця вимірювання кількості речовини – *моль* відноситься до будь-яких видів частинок або певних груп частинок (атоми, молекули, йони, електрони, радикали тощо). Кількість речовини X позначається символом n і записується як $n(X)$.

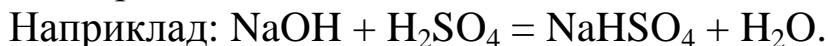
Молярна концентрація речовини X у розчині позначається символом c – є відношення кількості речовини X , що міститься в розчині, до об'єму цього розчину V :

$$c(X) = \frac{n(X)}{V} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V} \text{ моль/дм}^3.$$

Молярна концентрація речовини у розчині змінюється із зміною температури.

Речовини взаємодіють між собою в еквівалентних кількостях. У кислотно-основних реакціях еквівалент кислоти чи основи – це така частинка цієї речовини, яка в даній кислотно-основній реакції звільняє один гідроген-іон або сполучається з ним, або іншим способом відповідна йому.

Еквівалент кислоти чи основи залежить від реакції, у якій бере участь ця речовина.

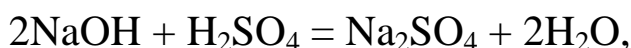


У даній реакції одна молекула натрій гідроксиду взаємодіє з одним гідроген-іоном сульфатної кислоти або один моль натрій гідроксиду взаємодіє з одним молем сульфатної кислоти: $n(\text{NaOH}) = n(\text{H}_2\text{SO}_4)$.

Число, яке показує, яка частка реальної частинки речовини X еквівалентна одному гідроген-іону в даній кислотно-основній реакції, називається *фактором еквівалентності речовини X* . Фактор еквівалентності є величиною безрозмірною і позначається $f_{\text{екв}}(X)$, а форма запису еквівалента речовини X буде такою: $f_{\text{екв}}(X)X$. Величина $f_{\text{екв}}(X)X$ називається *еквівалентом* речовини X . У даній реакції фактор еквівалентності сульфатної кислоти дорівнює 1: $f_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4)=1$, а форма запису еквівалента цієї речовини у цій реакції буде:



Якщо натрій гідроксид взаємодіє з сульфатною кислотою за реакцією:



то на кожен частинку сульфатної кислоти припадає дві частинки натрій гідроксиду або на 1 моль сульфатної кислоти припадає 2 моль натрій гідроксиду, отже, з 1 моль NaOH взаємодіє $\frac{1}{2}$ моль H_2SO_4 .

У даній реакції фактор еквівалентності H_2SO_4 дорівнює $\frac{1}{2}$: $f_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}$, а еквівалент сульфатної кислоти у цій реакції – $f_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4)\text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$.

$$n(\text{NaOH}) = n(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4).$$

Отже, фактор еквівалентності речовини X розраховують на основі стехіометричних коефіцієнтів у рівнянні реакції. Тому при визначенні еквівалента речовини обов'язково слід вказати в якій реакції бере участь ця речовина.

Фактор еквівалентності речовини може бути рівним одиниці або меншим одиниці.

Молярна маса речовини еквівалента – це маса 1 моль речовини еквівалента $f_{\text{екв}}(X)X$, що дорівнює добутку фактора еквівалентності на молярну масу речовини X . Молярна маса речовини еквівалента $f_{\text{екв}}(X)X$ записується $M(f_{\text{екв}}(X)X) = f_{\text{екв}}(X) \cdot M(X)$.

Наприклад: у реакції $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ молярна маса еквівалента сульфатної кислоти визначається:

$$M(f_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4)\text{H}_2\text{SO}_4) = f_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}M(\text{H}_2\text{SO}_4);$$

$$M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \cdot 98 \text{ г/моль} = 49 \text{ г/моль}.$$

Одиницею кількості речовини еквівалента є моль: $n(f_{\text{екв}}(X)X)$.

В реакціях обміну, що супроводжуються утворенням осаду, молярні маси еквівалентів реагуючих речовин теж визначаються за рівняннями реакцій.



У цій реакції 1 моль хлорид-іонів еквівалентний $\frac{1}{2}$ моль речовини цинк хлориду. Але 1 моль хлорид-іонів еквівалентний 1 моль гідроген-іонів.

Таким чином, $\frac{1}{2}$ моль ZnCl_2 еквівалентний 1 моль гідроген-іонів.

Фактор еквівалентності $f_{\text{екв}}(\text{ZnCl}_2) = \frac{1}{2}$; фактор еквівалентності $f_{\text{екв}}(\text{AgNO}_3) = 1$.

$$M(f_{\text{екв}}(\text{ZnCl}_2)\text{ZnCl}_2) = f_{\text{екв}}(\text{ZnCl}_2) \cdot M(\text{ZnCl}_2);$$

$$M(\frac{1}{2}\text{ZnCl}_2) = \frac{1}{2}M(\text{ZnCl}_2);$$

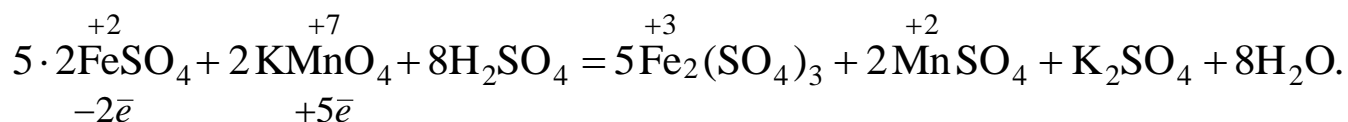
$$M(\frac{1}{2}\text{ZnCl}_2) = \frac{1}{2} \cdot 65,4 \text{ г/моль} = 32,7 \text{ г/моль}.$$

Аналогічно розраховуються молярні маси еквівалентів інших учасників реакції.

Розрахунки еквівалентів речовин в окисно-відновних реакціях.

Еквівалент речовини, що бере участь в окисно-відновній реакції, визначається як та її частинка, яка може приєднати один електрон або звільнити його чи іншим способом може бути еквівалентна одному електрону.

Наприклад, окиснення ферум(II) сульфату калій перманганатом у середовищі сульфатної кислоти відбувається за рівнянням:



Фактор еквівалентності відновника (Fe^{2+}) чи окисника ($\overset{7+}{\text{MnO}_4^-}$) визначається на основі зміни ступеня окиснення атома елемента. Зміна ступеня окиснення (ΔZ) відновника ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$) становить 1, а окисника ($\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$) дорівнює 5, тоді фактор еквівалентності FeSO_4 дорівнює 1 ($f_{\text{екв}}(\text{FeSO}_4)=1$), а $\text{KMnO}_4 - \frac{1}{5}$. ($f_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4)=\frac{1}{5}$).

Еквівалент KMnO_4 у цій окисно-відновній реакції виражається:

$$f_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4)\text{KMnO}_4 = \frac{1}{5} \text{KMnO}_4.$$

Молярна маса речовини еквівалента має величину:

$$M(f_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4)\text{KMnO}_4) = f_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4) \cdot M(\text{KMnO}_4)$$

$$M(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) = \frac{1}{5} M(\text{KMnO}_4);$$

$$M(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) = \frac{1}{5} \cdot 158 \text{ г/моль} = 31,6 \text{ г/моль}.$$

Кількість речовини еквівалента $n(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) = 1 \text{ моль}$.

Розрахунки еквівалентів речовин у реакціях комплексоутворення.

Еквівалент речовини у реакціях комплексоутворення, як і в інших випадках, визначають за реакцією комплексоутворення.



1 моль 12 моль

або 1 молекула 12 молекул

1 молекула 12 OH^- -іонів

$\frac{1}{12}$ моль 1 моль OH^- -іонів

У цій реакції 1 моль гідроксид-іонів еквівалентний $\frac{1}{12}$ моль речовини алюміній сульфату. Але один гідроксид-іон еквівалентний

одному гідроген-іону. Отже, $\frac{1}{12}$ моль алюміній сульфату еквівалентна 1 моль гідроген-іонів.

Фактор еквівалентності $f_{екв}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{1}{12}$. Еквівалент $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ визначається так: $f_{екв}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = \frac{1}{12} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Молярна маса речовини еквівалента дорівнює:

$$M(f_{екв}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = f_{екв}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) \cdot M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3);$$

$$M(\frac{1}{12}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{1}{12} \cdot 437,96 \text{ г/моль};$$

$$M(\frac{1}{12}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 36,5 \text{ г/моль}$$

для наведеної вище реакції комплексоутворення.

Молярна концентрація речовини еквівалента у розчині є відношення кількості речовини еквівалента $n(f_{екв}(X)X)$ у розчині до об'єму цього розчину речовини.

Молярна концентрація речовини еквівалента виражається:

$$c(f_{екв}(X)X) = \frac{n(f_{екв}(X)X)}{V} \text{ моль/дм}^3;$$

Наприклад: $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5 \text{ моль/дм}^3$.

Якщо 1 моль речовини еквівалента міститься в 1 дм^3 розчину, то такий розчин можна назвати нормальним.

Концентрацію розчинів не слід плутати зі складом розчинів. Склад розчину не відображає концентрацію розчиненої речовини, а є співвідношення між компонентами системи, кількості яких виміряні в однакових одиницях. Таким чином, склад розчину є безрозмірною величиною.

Розрізняють такі способи вираження складу розчинів:

1. *Масова частка* – відношення маси розчиненої речовини до маси розчину:

$$w = \frac{m_1}{m_2};$$

2. *Об'ємна частка* – відношення об'єму розчиненої речовини до об'єму розчину:

$$\varphi = \frac{V_1}{V_2};$$

3. *Мольна частка* – відношення числа молів розчиненої речовини до суми молів розчиненої речовини і розчинника:

$$\chi = \frac{n_i}{\sum n_i};$$

4. *Мольне відношення* – відношення числа молів компонента на один моль розчинника:

$$r = \frac{n_i}{n_1};$$

5. *Мольна частка* – відношення числа молів розчиненої речовини до 1000г розчинника:

$$b = \frac{n}{1000g}.$$

Якщо розчинник – вода, то 1000г – це $1000/18 = 55,56$ моль води.

Тоді $b = \frac{n \text{ моль}}{55,56 \text{ моль}}$, тобто це є відношення кількості молів розчиненої речовини, що припадає на 1 моль розчинника.

§ 10. Електролітична дисоціація. Сильні і слабкі електроліти

Речовини, які проводять електричний струм у водних розчинах, називаються електролітами. Це перш за все солі, кислоти, основи.

Кількісні дослідження залежності властивостей розведених розчинів від концентрації розчиненої речовини показали, що пониження тиску пари над розчином, підвищення температури кипіння, пониження температури кристалізації, осмотичний тиск розчинів описуються одним і тим же законом розведених розчинів Рауля—Вант-Гоффа (1886р.):

Властивості розведених розчинів змінюються прямо пропорційно відносно числа розчинених частинок, тобто молекулярній концентрації розчиненої речовини.

Проте ці закономірності виявились неприйнятними до водних розчинів солей, кислот, основ. У даному випадку зазначені вище показники були завжди вищими, ніж розраховані теоретично на основі закону Рауля—Вант-Гоффа. Це наводило на думку про те, що при розчиненні у воді солей, кислот, основ їх молекули розпадаються на більш дрібні частинки і в результаті з'являється більше частинок, ніж було розчинено молекул. Підвищення температури кипіння, пониження температури плавлення і осмотичний тиск розчинів залежать тільки від числа частинок в розчині і не залежать від їх природи.

На основі вивчення результатів електропровідності розчинів було виявлено, що саме солі, кислоти, основи у водних розчинах добре

проводять електричний струм, тобто саме ті речовини, для яких спостерігаються відхилення від закону розведених розчинів.

У 1887 році С. Арреніус запропонував гіпотезу йонізації, яка зв'язала ці особливості солей, кислот, основ з їх електропровідністю в розчинах.

Суть гіпотези йонізації була у тому, що молекули солей, кислот, основ у водному розчині частково розпадаються на самостійні йони. Чим більше таких йонів, тим більша електропровідність розчину. У міру розпаду молекул на йони зростає і загальне число розчинених частинок, так як при цьому з одної частинки утворюється дві чи більше. Отже, закон розведених розчинів справедливий і для водних розчинів солей, кислот, основ, якщо враховувати як самостійні частинки не тільки молекули, але йони, які утворюються при розпаді молекул.

С. Арреніус був прихильником „фізичної” теорії розчинів і не враховував взаємодію розчиненої речовини з розчинником. Він вважав, що молекули розпадаються на вільні йони, які хаотично рухаються у розчині як і молекули газів у газових сумішах.

І.О. Каблуков був переконаний, що у водних розчинах містяться не вільні, а гідратовані йони, причому саме гідратація є основною причиною йонізації молекул.

Гіпотеза йонізації після її експериментального підтвердження отримала назву теорії електролітичної дисоціації.

Уявлення про хаотичне розподілення йонів у розчині не відповідає дійсності, так як не враховує електростатичну взаємодію між йонами. Електростатична взаємодія проявляється на відносно великих відстанях і в розчинах сильних електролітів, які націло розпалися на йони, концентрація йонів значна, відстані між ними невеликі. Тому електростатична взаємодія між йонами впливає на їх розподілення у розчині. Виникає впорядковане розподілення аналогічне розподіленню йонів у йонних кристалах, де кожен йон оточений йонами протилежного знаку заряду.

Таким чином, розподілення йонів буде визначатися співвідношенням електростатичної енергії і енергії хаотичного руху йонів.

Електростатичні сили прагнуть створити таке розподілення, при якому кожний йон оточений тільки йонами протилежного знаку заряду, але цьому протидіє хаотичний рух йонів, що призводить до безладного розподілення. Наслідком цього є те, що навколо кожного

йона утворюється своєрідна йонна атмосфера, в якій переважають йони протилежного у порівнянні з центральним йоном знаку заряду.

У 1923р. голландський фізик П. Дебай і німецький хімік-теоретик Е. Гюккель розробили теорію сильних електролітів. За цією теорією йони розподілені в об'ємі розчину (в кожний даний момент) не хаотично, а у відповідності із законом їх кулонівської взаємодії. З цього положення методом статистичної фізики знайдено розподілення йонів різних знаків заряду навколо кожного окремого йона. Таким чином, відкрито існування йонної атмосфери, яка є навколо кожного йона і яка складається з йонів протилежного центральному йону знаку заряду.

Це статистично нерівномірне розподілення у просторі електричних зарядів різних знаків зв'язано з потенціальною енергією їх взаємного тяжіння, яка входить як складова частина у величину ізобарного потенціалу розчину. Розрахувавши енергію взаємного притягіння йонів, можна краще зрозуміти всі термодинамічні властивості електролітів і визначити ряд властивостей розведених розчинів електролітів.

Виходячи з теорії електролітичної дисоціації, солі можна визначити як сполуки, що у водних розчинах дають йони металу і кислотного залишку; кислоти – сполуки, що дають у водних розчинах гідроген-іони (точніше йони гідроксонію H_3O^+); основи – сполуки, що дають у водних розчинах гідроксид-іони. Сполуки, молекули яких при одних і тих же умовах здатні відщеплювати і гідроген-іони, і гідроксид-іони, називаються амфотерними.

Слід зазначити, що крім води йони утворюються при розчиненні речовин в спиртах, оцтовій кислоті, рідкому амоніаку.

Електролітична дисоціація є процес зворотний. У кожний момент за рахунок дисоціації молекул утворюються йони, а в результаті зіткнення йонів – молекули:

дисоціація \rightleftharpoons моляризація.

У результаті встановлюється рівновага між недисоційованими молекулами електролітів і йонами, що утворилися при їх дисоціації.

Зміна концентрації розчину відбивається на процесах дисоціації і моляризації. Розведення розчину суттєво не збільшує швидкість дисоціації, а швидкість моляризації при цьому зменшується внаслідок того, що вона залежить від числа зіткнень між різнойменними йонами, яких при розведенні розчину в одиниці об'єму стає менше. В

результаті рівновага зміщується і ступінь дисоціації електроліту при розведенні розчину зростає.

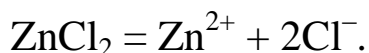
Теорія дисоціації прийнятна лише для слабких електролітів, які являють собою нейонізовані сполуки, що утворюють йони лише при розчиненні. Сильні електроліти, серед яких більшість солей, складаються із йонів у всіх агрегатних станах. При їх розчиненні чи розплавленні відбувається тільки розділення йонів – йонізація, а не дисоціація, оскільки вони не складаються з молекул. Кристал солі, наприклад NaCl, можна розглядати як одну молекулу, у вузлах кристалічної ґратки якого розміщені йони Na^+ і Cl^- . Формула NaCl відображає тільки найпростіше співвідношення між йонами в натрій хлориді.

Йони протилежних знаків заряду, які складають йонну кристалічну ґратку, зв'язані між собою великими електростатичними силами. При переході йонів у розчин енергія електростатичної взаємодії між йонами в кристалічній ґратці протиставляється енергії взаємодії йонів з дипольними молекулами розчинника, який витягує йони з ґратки в розчин. При цьому йони оточуються молекулами розчинника, які утворюють навколо йона сольватну (якщо розчинник вода – гідратну) оболонку.

Якщо енергія взаємодії йонів з розчинником стає порівняльною з енергією йонів, що коливаються біля стану рівноваги у кристалічній ґратці, то відбувається розчинення з йонізацією.

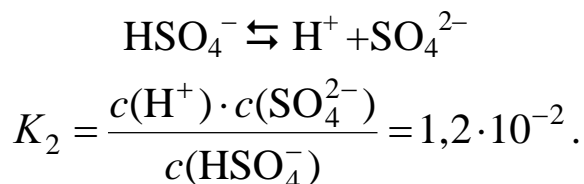
Взаємодія дипольних молекул розчинника з елементами кристалічної ґратки може призвести до утворення електроліту навіть при розчиненні речовин, що мають молекулярну кристалічну ґратку або ґратку проміжного типу. При цьому відбувається розчинення з дисоціацією.

До розчинів сильних електролітів не можна застосовувати правило константи рівноваги. Отже, йонізація сильних електролітів є не рівноважний процес і її, на відміну від дисоціації слабких електролітів, треба виражати з допомогою рівнянь незворотної реакції:



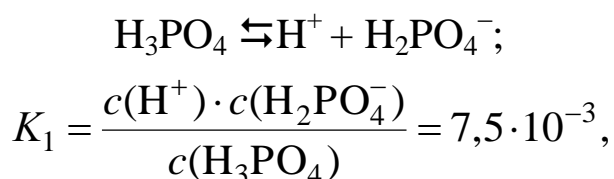
Багатоосновні кислоти, як правило, дисоціюють ступінчасто. Перший гідроген-іон відривається завжди легше, ніж наступні. Тому

константи дисоціації другої і третьої стадії дисоціації значно менші, ніж першої. Наприклад, сульфатна кислота у першій стадії дисоціації виступає як сильний електроліт, а в другій – як електроліт середньої сили:

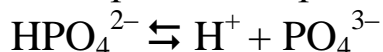


Саме через це сульфатна кислота порівняно легко утворює кислі солі.

Фосфатна кислота є електролітом середньої сили. У водному розчині навіть перша константа дисоціації цієї кислоти є мала:



а наступні константи дисоціації ще менші: $K_2=6,2 \cdot 10^{-8}$; $K_3=2,2 \cdot 10^{-13}$. Отже, у водному розчині фосфатної кислоти йонів PO_4^{3-} міститься надзвичайно мало, практично за третьою стадією фосфатна кислота майже не дисоціює. Зміщення рівноваги реакції дисоціації



у бік утворення йонів PO_4^{3-} відбувається лише за умови зв'язування йона H^+ у лужному середовищі.

До слабких електролітів відносяться оцтова кислота ($K=1,75 \cdot 10^{-5}$), ціанідна ($K=7,2 \cdot 10^{-10}$), карбонатна ($K_1=4 \cdot 10^{-7}$), боратна ($K_1=5,3 \cdot 10^{-10}$), сульфідна ($K_1=8,7 \cdot 10^{-8}$) та ін.

З розчинних у воді основ сильними є LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, які виступають як сильні електроліти. Амоній гідроксид є слабким електролітом ($K=7,2 \cdot 10^{-7}$). Слабким електролітом є також AgOH ($K=1,1 \cdot 10^{-4}$).

У вільному стані кислоти не йонізовані і не проводять електричний струм. Так, рідкий HBr погано проводить електричний струм, але його водний розчин проводить електричний струм добре. Розчин сухого газоподібного HCl у бензені не проводить електричний струм і не реагує з металічним цинком. Отже, реакція цинку з водним розчином гідроген хлориду у дійсності є реакція цинку з йонами H^+ , що є в розчині.

Обмеження теорії електролітичної дисоціації виявляється у тому, що вона розглядає як кислоти і основи лише ті речовини, які утворюють йони H^+ чи OH^- у водних розчинах. Теорія не уточнює, чи є, наприклад, сухий HCl кислотою, чи він стає кислотою тільки при розчиненні у воді. З іншого боку, NH_3 може утворювати OH^- -іон тільки в результаті взаємодії з водою:



Однак немає жодного експериментального доказу існування нейонізованої речовини з формулою NH_4OH – амоній гідроксид. Так що ж являє собою розчин амоніаку у воді? Точніше було б писати $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Відомі також сильні основи, в розчинах яких немає гідроксильних йонів ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- + \text{Na}^+$; $\text{NH}_2^- + \text{Na}^+$).

У концентрованих розчинах сильних електролітів спостерігаються дещо менші пониження температури кристалізації або збільшення осмотичного тиску, ніж це повинно бути при повній їх йонізації. Проте з цього не слід робити висновки, що при збільшенні концентрації розчинів сильні електроліти стають слабшими. Кількість йонів сильних електролітів у концентрованих розчинах не стає меншою. Всі властивості не дуже розведеного розчину електроліту, що залежать від концентрації йонів, вказують на зменшення ефективної концентрації йонів. Тому для характеристики властивостей йонів слід користуватися їх активністю, а не концентрацією. Активність йона пропорційна його ефективній концентрації:

$$a = f \cdot c.$$

Оскільки активність йона менша за його концентрацію, то коефіцієнт активності f менший одиниці. Тільки у дуже розведених розчинах він наближається до одиниці.

У розведених розчинах сильних електролітів різні їх властивості адитивні, тобто величини властивостей електроліту є сумою відповідних властивостей йонів. У концентрованих же розчинах правило адитивності не витримується. Для концентрованих розчинів сильних електролітів теорія сильних електролітів Дебая-Гюккеля виявляється малоефективною.

Слабкі електроліти дисоційовані на йони лише частково і йонна сила таких розчинів незначна навіть при великих концентраціях розчинів. Отже, при розрахунках рівноваги реакцій дисоціації

слабких електролітів без великої помилки можна користуватися значеннями концентрацій йонів і молекул замість їх активностей. Якщо ж розчин являє собою суміш електролітів, то йонна сила, яка залежить від загальної концентрації йонів, може бути настільки великою, що для розрахунку рівноваги необхідно переходити від аналітичних концентрацій до активностей навіть для тих йонів, концентрація яких незначна. У вираз константи рівноваги достатньо ввести лише активності йонів, оскільки активність недисоційованих молекул в дуже незначній мірі залежить від йонної сили.

Концентрацію йонів (моль/дм³), знаходять як добуток концентрації електроліту (моль/дм³), ступінь дисоціації α і коефіцієнта z , який показує, скільки йонів даного типу утворюється при розпаді одної молекули.

При дисоціації слабого електроліту встановлюється рівновага між недисоційованими молекулами і йонами.

Розглянемо, як приклад, дисоціацію оцтової кислоти:



Виходячи із закону діючих мас, константа дисоціації матиме вираження:

$$K = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}.$$

Константа дисоціації K – це відношення добутку молярних концентрацій йонів слабого електроліту до молярної концентрації слабого електроліту у стані рівноваги за даної температури. Чим менша K , тим буде меншою концентрація йонів і більшою концентрація недисоційованих молекул, тобто тим слабкішим є електроліт.

Ступінь дисоціації α є відношення числа молекул, що розпалися на йони, до загального числа всіх взятих молекул слабого електроліту.

Між ступенем дисоціації і константою дисоціації є залежність.

Якщо c – молярна концентрація слабого електроліту, тоді у стані рівноваги концентрації продуктів дисоціації дорівнюють $c \cdot \alpha$, а недисоційованих молекул – $(c - c \cdot \alpha)$. Підставляючи ці значення у вираження константи дисоціації, маємо:

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

Для слабких електролітів α – дуже мала величина, тоді $(1-\alpha)$ можна вважати за 1.

$$K_{\text{д}} = \frac{c^2 \cdot \alpha^2}{c} = c \cdot \alpha^2; \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{c}}.$$

Цей вираз є законом розведення В. Оствальда, у якому дається залежність між α , $K_{\text{д}}$ і загальною концентрацією слабого електроліту. Із цього закону випливає, що ступінь дисоціації слабого електроліту збільшується при розведенні його розчину.

Часто буває необхідним зробити розчин слабкої кислоти чи слабкої основи ще менш кислим, чи лужним, не застосовуючи реакцію нейтралізації.

Виходячи із закону діючих мас до процесу електролітичної дисоціації, щоб зменшити концентрацію H^+ (наприклад, при дисоціації CH_3COOH), треба збільшити концентрацію CH_3COO^- введенням у розчин добре дисоційованої солі оцтової кислоти (наприклад NaCH_3COO). Понизити дисоціацію, наприклад NH_4OH , можна додаванням до розчину сильної основи чи добре дисоційованої солі амонію (наприклад NH_4Cl).

Отже, шляхом додаткового введення у розчин одного із однойменних йонів можна пригнічувати дисоціацію цього електроліту і, таким чином, створити необхідні оптимальні умови проведення реакції.

§ 11. Колоїдні системи в аналітичній хімії

Загальні відомості про колоїди

В деяких випадках при дії реагента на розчин, що містить компонент, який з реагентом утворює малорозчинну сполуку, осад не випадає тому, що малорозчинна сполука переходить у колоїдний стан.

Наприклад, якщо до киплячої води додавати краплинами розчин FeCl_3 , то в результаті гідролізу цієї солі утворюються основні солі $\text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$, ферум(III) гідроксид, але осаду не утворюється, бо утворені нерозчинні сполуки при цьому переходять у колоїдний стан.

Ще в 1861-1864 роках англійський вчений Грем, вивчаючи дифузю різних розчинів, помітив, що деякі речовини у розчинах дифундують дуже повільно. Такими речовинами були гідроксиди Алюмінію, Цинку, Феруму інших металів, а також деякі природні

полімери: крохмаль, декстрини, білки, танін і ін. Грем розділив всі речовини на кристалоїди і колоїди . Останні нагадували клей. Згідно його уявленням, колоїди, на відміну від кристалоїдів, не дають істинних розчинів, мають малу здатність до дифузії, їх розчини мають підвищену в'язкість, не здатні до кристалізації, діалізу, нестійкі в часі.

Пізніше було встановлено, що будь-яка речовина може бути в колоїдному стані. Якщо за Гремом такі речовини, як NaCl , CaCl_2 є тільки кристалоїдами, то вияснилось, що і їх можна перевести в колоїдний стан.

Колоїдні системи суттєво відрізняються від істинних розчинів. Істинні розчини є гомогенними системами, що характеризуються відсутністю поверхні розділу між складовими їх компонентами.

Основна особливість колоїдного стану – гетерогенність дисперсних систем, які складаються з двох і більше фаз; одна фаза складається із окремих дуже дрібних частинок (дисперсна фаза), що розподілені в іншій фазі – дисперсійному середовищі.

Гетерогенність системи характеризується двома ознаками: відмінністю властивостей в окремих частинах простору, яку займає система, та існуванням реальних фізичних поверхонь розділу між цими окремими частинами. На межі розділу фаз відбуваються хімічні і фізико-хімічні процеси, які і визначають властивості цієї гетерогенної системи.

Ступінь подрібненості або дисперсність колоїдних частинок у значній мірі визначає властивості дисперсних систем і кількісно характеризується лінійними розмірами частинок подрібненої речовини. Чим менші розміри частинок, тим вища дисперсність, і навпаки.

Колоїдні системи можна розглядати як мікрогетерогенні системи з гранично високою дисперсністю, а отже, з дуже великою поверхнею розділу між дисперсною фазою і дисперсійним середовищем. Чим менші частинки дисперсної фази, тим більша внутрішня поверхня розділу між фазами, помітніша роль граничних шарів і пов'язаних з ними поверхневих явищ.

Дисперсність системи характеризується питомою поверхнею, що являє собою відношення загальної поверхні дисперсної фази до загального її об'єму.

Подрібнення не тільки збільшує число частинок і загальну поверхню, але і змінює інші властивості систем. Якщо шматочок

крейди, наприклад, розтерти у ступці і висипати у воду, то отримаємо грубодисперсну систему, яка називається суспензією. Діаметр частинок її перевищує 10^{-4} см. Внаслідок низької дисперсності такі частинки не залишаються у завислому стані у воді, а осідають під дією сили тяжіння на дно посудини.

Отже, суспензії кінетично не стійкі системи. Маючи великі розміри, частинки не здатні до самодовільного теплового руху, отже, не дифундують і не створюють осмотичного тиску.

Якщо продовжити подрібнення у присутності деяких поверхнево-активних речовин, які полегшують подрібнення і запобігають злипанню частинок, то можна отримати кінетично стійку систему. Розміри частинок у такій системі можуть досягати величини 10^{-5} см і менше.

Підвищення дисперсності надає нові властивості системі. Так, при розмірах близько 10^{-5} см частинки системи знаходяться у безперервному хаотичному русі, завдяки чому здатні дифундувати і створювати осмотичний тиск. Такі системи називають колоїдними.

Молекули, що розташовані на межі розділу фаз, мають надлишок вільної енергії. Ця надлишкова енергія молекул поверхневого шару називається вільною поверхневою енергією. Поряд з поняттям про поверхневу енергію застосовується поняття про поверхневий натяг – силу, яка діє на одиницю довжини лінії, що обмежує поверхню рідини. Вільна поверхнева енергія всієї колоїдної системи дорівнює добутку поверхневого натягу на сумарну поверхню розділу фаз.

Так як сумарна поверхня дисперсної фази дуже велика, то колоїдні системи мають підвищений запас вільної поверхневої енергії. З термодинаміки відомо, що будь-яка система прагне самодовільно зменшити свою вільну енергію. Це відбувається або за рахунок скорочення сумарної поверхні системи (злипання частинок у більш крупні агрегати – коагуляція) або в результаті адсорбції колоїдними частинками речовин, що понижують поверхневий натяг.

Великим запасом вільної поверхневої енергії пояснюється висока адсорбційна здатність, прагнення до агрегації частинок, сильно виражена каталітична дія колоїдних систем.

Колоїдні системи є агрегативно нестійкими, такими, що прагнуть до коагуляції. Однак, доки в системі не почалась агрегація або в результаті агрегації відбулось лише незначне укрупнення частинок, система зберігає кінетичну стійкість, а частинки дисперсної фази

знаходяться у тепловому (броунівському русі) і не осідають на дно посудини.

Таким чином, колоїдні системи, будучи термодинамічно нерівноважними і внаслідок цього нестійкими, в той же час кінетично стійкі. Значне укрупнення колоїдних частинок призводить до втрати кінетичної стійкості, система руйнується і перетворюється в якісно відмінну грубодисперсну систему.

Колоїдні системи можна захистити від втрати стійкості. Для цього треба ввести в систему захисні речовини. Адсорбуючись на поверхні частинок дисперсної фази, вони утворюють захисні шари навколо них і захищають частинки від злипання. Стійкість колоїдних частинок покращується також і за рахунок виникнення навколо частинок шарів із молекул розчинника.

Істинні розчини є системами з молекулярним чи йонним ступенем дисперсності – однофазні. До істинних відносяться і розчини високомолекулярних сполук, хоча мають, як і колоїдні системи, високу в'язкість, малий осмотичний тиск і за іншими ознаками наближаються до колоїдних систем.

Якщо речовину, що має крупні молекули, наприклад каніфоль, розчинити в спирті, то утвориться система, що містить окремі молекули каніфолі серед молекул спирту. Між ними не буде поверхні розділу між складовими їх компонентами – розчин істинний. Але якщо до спиртового розчину каніфолі додати трохи води, то окремі молекули каніфолі починають об'єднуватись між собою тому, що в спиртово-водній суміші каніфоль погано розчинна. Коли об'єднання молекул каніфолі досягне розмірів частинок 10^{-5} – 10^{-6} см, каніфоль перейде в колоїдний стан. При подальшому додаванні води укрупнення досягає більших розмірів, утворюється емульсія каніфолі у воді – грубодисперсна система.

Можливі і зворотні переходи від грубодисперсних систем – суспензій до колоїдних і від колоїдних – до істинних розчинів.

Розглянуті системи – грубодисперсна, колоїднодисперсна та молекулярно-дисперсна – відрізняються перш за все дисперсністю.

У залежності від ступеня дисперсності частинок колоїдних систем залежить їх забарвлення. Так, колоїдні гідрозолі Аргентуму в міру зменшення розмірів частинок змінюють синє забарвлення на фіолетове, потім на червоне і, нарешті, на жовте, хоча Ag^+ -іони у розчині, як відомо, безбарвні.

Безперервна зміна ступеня дисперсності колоїдних систем (кількісні зміни) призводить до стрибкоподібної якісної зміни властивостей, наприклад забарвлення.

Двофазна система з граничною дисперсністю може стати навіть однофазною. Так, було встановлено, що із збільшенням дисперсності питома поверхнева енергія колоїдної системи зростає, але коли ступінь дисперсності наближається до молекулярної – різко падає. Таким чином, питома поверхнева енергія досягає максимуму в колоїдних системах.

Електрокінетичні властивості колоїдних систем

Колоїдні системи характеризуються електрокінетичними властивостями.

Рух частинок дисперсної фази в електричному полі до протилежно зарядженого електрода називається *електрофорезом*. Електрокінетичні ефекти можна спостерігати також і при русі одної фази відносно іншої.

В лабораторних умовах електрофорез застосовують для визначення знаку заряду колоїдних частинок.

Позитивні заряди мають частинки колоїдів гідроксидів Феруму, Алюмінію, Хрому, TiO_2 , деяких індикаторів.

Прикладами від'ємно заряджених частинок можуть бути золі металів Au, Ag, Pt, Sb, Cu і сульфідів деяких металів, кислотні барвники і ін.

Між електролізом в розчинах електролітів і електрофорезом в колоїдних системах є багато спільного. До одного з електродів рухаються колоїдні частинки з адсорбованими на них йонами, а до другого – протийони зовнішнього шару; швидкості переміщення колоїдних частинок та йонів мають величину одного і того ж порядку.

Маса колоїдних частинок дуже велика у порівнянні з масою йонів. Тому електрофорез на відміну від електролізу довгий час вважали одностороннім процесом бо звертали увагу тільки на той електрод, де виділялась речовина колоїда, не помічаючи через дуже малу масу протийонів, що виділились на протилежному електроді.

На межі розділу двох фаз різного хімічного складу відбувається перерозподіл електричного заряду, пов'язаний з переходом заряджених частинок (йонів, електронів) з одної фази в іншу. Таким чином, на межі розділу фаз виникає подвійний електричний шар.

Причини і механізм утворення електричного заряду на поверхні можуть бути різними: перехід катіонів металу в розчин; контакт двох неоднакових розчинів електролітів чи двох рідин, які не змішуються, з розподіленими в них йонами; адсорбція на поверхні йонів з розчину; дисоціація утворених поверхневих сполук на межі розділу тверда фаза – рідина та ін.

Виникнення подвійного шару призводить до встановлення між фазами різниці потенціалів, величина якої залежить від властивостей обох фаз.

При невеликій щільності заряду в сильно розведених розчинах зовнішня обкладинка подвійного шару завдяки молекулярному тепловому руху та відштовхування йонів набуває дифузної будови подібно розподіленню молекул газу в гравітаційному полі, що описується законом Лапласа. Товщина дифузного шару збільшується із зменшенням заряду йонів та концентрації розчину аналогічно тому, як змінюється дифузна атмосфера протийонів навколо кожного окремого йона або поблизу зарядженої межі двох фаз у відповідності з теорією сильних електролітів Дебая-Гюккеля. Щільність об'ємного заряду та концентрація йонів поступово зменшуються в міру віддалення від поверхні, наближаючись до рівноважної концентрації в глибині розчину.

Було встановлено, що для не дуже розведених розчинів подвійний шар складається з двох частин: внутрішньої – щільної і зовнішньої – дифузної. Внутрішня частина подвійного шару складається з двох рядів йонів, що близько розташовані один біля іншого на деякій постійній відстані порядку розміру одного йона. Перший ряд йонів міцно зв'язаний з поверхнею твердої фази і визначає її заряд; тому йони першого ряду називаються потенціалвизначальними. Другий ряд йонів протилежного знаку щільно прилягає до першого завдяки електростатичним силам притягання та специфічній адсорбції з боку поверхні. Адсорбційний шар не є в цілому електронейтральним, так як кількість зарядів йонів другого ряду не співпадає з числом зарядів йонів першого ряду через специфічність адсорбції аніонів і катіонів. Кількість зарядів, яких не вистачає для компенсації потенціалвизначальних йонів, розташовується у зовнішній, дифузній частині всього подвійного шару, яка зв'язана в більшій мірі з рідкою фазою (розчином) (рис.1).

Якщо φ – загальна різниця потенціалів між фазами, φ_0 – стрибок потенціалу в щільній частині, φ_1 – стрибок потенціалу в дифузній частині, то, очевидно:

$$\varphi = \varphi_0 + \varphi_1.$$

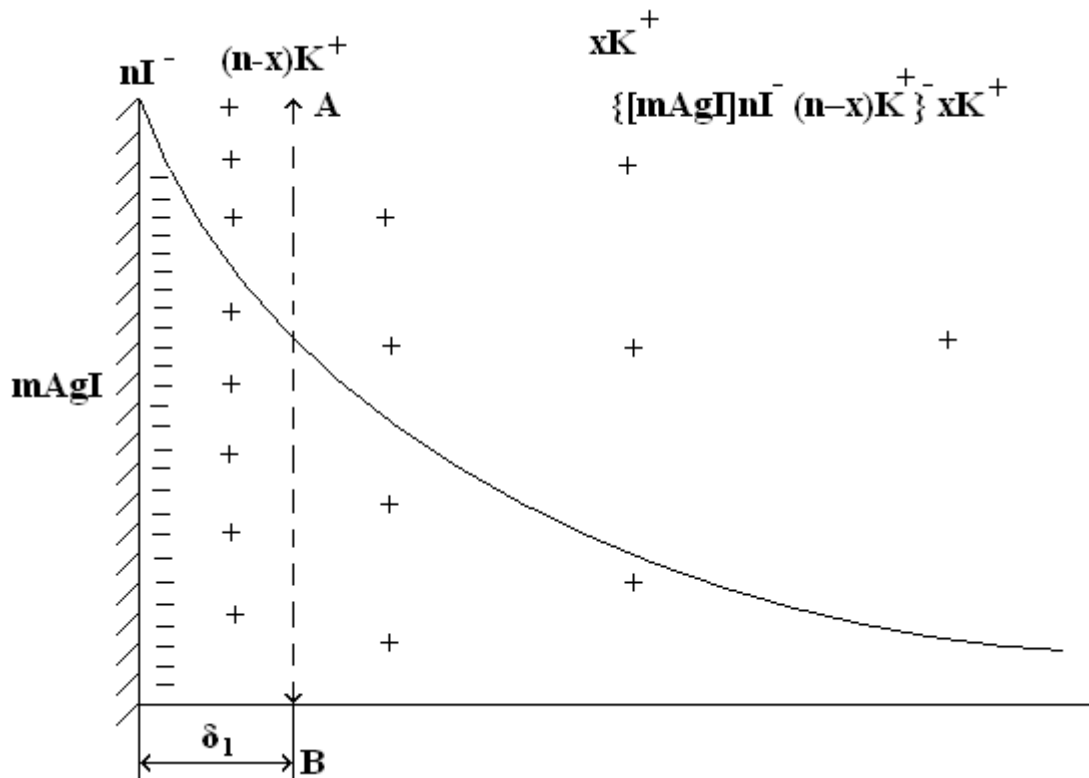


Рис. 1. Схема розподілення зарядів і потенціалу в міцелі золя AgI

$mAgI$ – ядро;

$n\Gamma$ – кількість йонів Γ , які міцно адсорбовані на поверхні ядра – потенціалвизначальні;

$(n-x)K^+$ – частина протиіонів, що входять в адсорбційний шар;

$x K^+$ – кількість протиіонів зовнішнього, дифузного шару йонів;

δ_1 – товщина адсорбційного шару;

AB – межа між адсорбційною та дифузною частинами подвійного електричного шару.

Електрокінетичні явища в колоїдних системах, пов'язані з відносним переміщенням фаз, мають пряму залежність від заряду частинок та від йонів дифузної частини подвійного шару, які беруть участь у русі рідкої фази. З теорії будови подвійного шару випливає, що рух (плав) рідини йде не по твердій поверхні колоїдної частинки безпосередньо, а дещо далі, за межами нерухомого (адсорбційного)

шару на деякій відстані від поверхні. Ця участь йонів у русі рідини характеризується падінням потенціалу в межах дифузного шару, тобто частиною загального потенціалу ϕ_1 . Різниця потенціалів між рухомою (дифузною) та нерухомою (адсорбційною) частинами подвійного електричного шару називається електрокінетичним потенціалом або дзета-потенціалом. У сильно розведених розчинах дзета-потенціал наближується до значення ϕ_1 -потенціалу.

На твердій поверхні можуть адсорбуватися не тільки йони, що визначають потенціал, але і інші йони, що є у розчині. Отже рідку обкладку подвійного шару можуть створювати йони різного типу.

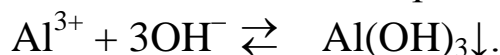
Методи отримання колоїдних систем

Колоїдні системи можна отримати різними способами: методами диспергування – подрібнення речовини до колоїдних розмірів частинок та конденсаційними методами – утворення частинок дисперсної фази з речовин, що знаходяться в молекулярному чи йонному стані. Є фізичні і хімічні методи конденсації. Із фізичних методів конденсації можна навести приклад отримання колоїдів методом заміни розчинника.

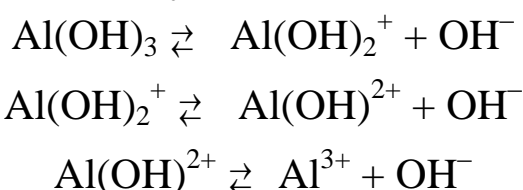
Заміна розчинника призводить до утворення золя у тих випадках, коли до розчину якоїсь речовини додають іншу рідину, яка є поганим розчинником для цієї речовини і разом з тим добре змішується з вихідним розчинником. Наприклад, NaCl розчинний в абсолютному етанолі, але не розчинний в диетиловому етері. Якщо спиртовий розчин NaCl додавати краплинами до етеру, то отримується світлий опалесцюючий золь NaCl.

Хімічні методи конденсації найбільш поширені. Вони засновані на протіканні різних реакцій, в результаті яких із пересиченого розчину осаджується нерозчинна речовина.

Як приклад отримання колоїдів хімічними методами конденсації можна навести утворення золя алюміній гідроксиду:

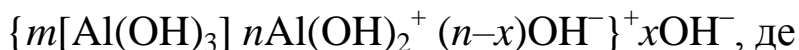


В нейтральному чи кислому середовищі на поверхні частинок осаду дисоціація $\text{Al}(\text{OH})_3$ відбувається по схемі:



Ядро – частинка з m молекул $\text{Al}(\text{OH})_3$ адсорбує на своїй поверхні йони $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ та $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$.

Міцела буде мати таку будову:



$m[\text{Al}(\text{OH})_3]$ – ядро;

$n\text{Al}(\text{OH})_2^+$ – потенціалвизначальні йони адсорбційного шару;

$(n-x)\text{OH}^-$ – протиіони адсорбційного шару;

$x \text{OH}^-$ – протиіони дифузного шару.

У фігурних дужках – гранула. В даному випадку заряд колоїдної частинки – гранули – позитивний.

Електрокінетичний дзета-потенціал виникає на межі гранули і йонів дифузного шару.

Коагуляція колоїдних систем

Як вже зазначалось, колоїдні системи мають великий запас вільної енергії, а тому термодинамічно нестійкі. Величезна питома поверхня дисперсної фази створює надлишок поверхневої енергії, яка, згідно другого закону термодинаміки, прагне до найменшого значення, що пов'язано із зменшенням поверхні розділу між частинками і середовищем. Це викликає перехід системи в такий стан, коли частинки об'єднуються, зчіплюються під дією молекулярних сил в агрегати.

Седиментаційна стійкість (стійкість до осідання) колоїдних систем зв'язана з дифузією та броунівським рухом, а агрегативна стійкість – із зміною ступеня дисперсності.

Порушення агрегативної стійкості колоїдної системи в бік укрупнення частинок за рахунок їх злипання під дією молекулярних сил притягіння називається *коагуляцією*. Розрізняють дві стадії коагуляції: приховану і явну. Перша в колоїдних системах закінчується, як правило, дуже швидко. На цій стадії частинки хоч і укрупнюються, але осад ще не утворюється. В деяких випадках помічаються зовнішні зміни і змінюється забарвлення золя, з'являється муть і ін. Друга стадія – явна коагуляція – настає в результаті подальшої агрегації частинок, яка закінчується за певний час повним розділенням системи на дві фази і випадінням частини чи всієї колоїдної речовини в осад. Такий осад називається *коагель* або *коагулят*, що має певну структуру.

Коагуляцію колоїдів можуть викликати електроліти і неелектроліти, зміна температури, механічні впливи, зміна складу дисперсійного середовища, електричний струм і інші фактори. Особливо важливу роль в коагуляції відіграють електроліти.

Для коагуляції колоїдів необхідно зняти заряд частинок. Для цього до колоїдної системи додають відповідний електроліт.

Мінімальна концентрація електроліту, яка викликає швидку коагуляцію, називається порогом коагуляції і виражається звичайно в мілімолях на 1дм³ колоїду.

Коагулююча здатність електроліту пов'язана із зарядом йона. Коагулюючий йон повинен мати заряд, протилежний знаку заряду частинки. Чим вищий його заряд, тим менша концентрація електроліту відповідає порогу коагуляції. Існує загальна закономірність: з підвищенням заряду йона зменшується концентрація доданого коагулюючого електроліту, а відношення порогів коагуляції для одно-, дво- та тризарядних йонів відповідає відношенню чисел – сотень, десятків, одиниць. Поріг коагуляції змінюється обернено пропорційно 6-ій степені заряду коагулюючого йона.

Із досліджень по осадженню колоїдів електролітами виникла адсорбційна теорія коагуляції. Суть її полягає в тому, що при коагуляції золь йони-коагулятори адсорбуються колоїдними частинками в залежності від концентрації розчину відповідно до рівняння адсорбції Фрейндліха:

$$\frac{x}{m} = KC^n, \text{ де}$$

x – кількість молей адсорбованого йона;

m – маса адсорбента, г;

C – концентрація коагулюючого електроліта, моль/дм³;

K і n – константи.

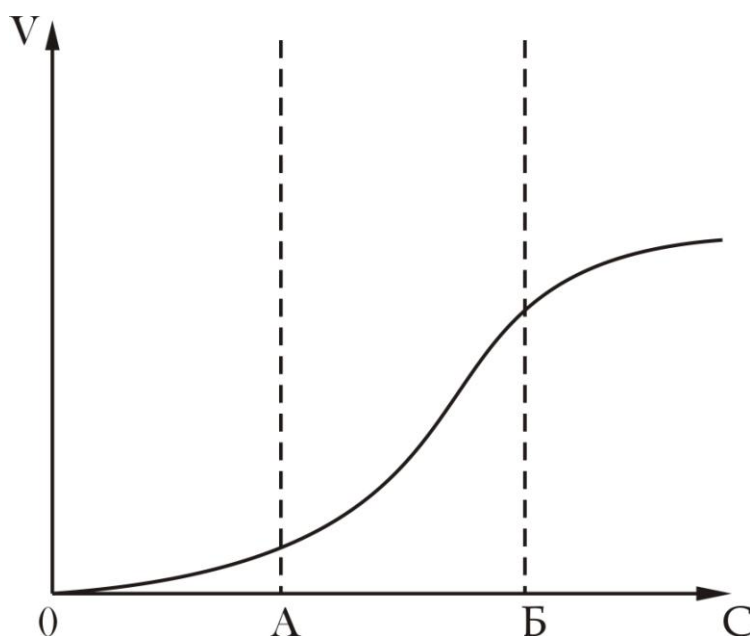
Багатозарядні йони, що проявляють більш високу адсорбційну здатність, коагулюють золь в менших концентраціях, ніж однозарядні йони тому, що однозарядні йони у меншій мірі знижують заряд колоїдної частинки.

Для оцінки інтенсивності коагуляції необхідно враховувати не тільки величину заряду коагулюючого йона, а також розподілення йонів у дифузному шарі та величину дзета-потенціалу колоїдної системи.

Електростатична теорія коагуляції заснована на врахуванні змін подвійного електричного шару колоїдної частинки. Вивчаючи коагуляцію, вводиться поняття про критичний потенціал, вище якого система порівняно стійка, а нижче – золь втрачає стабільність і швидко коагулює.

Розрізняють швидку коагуляцію, при якій кожне зіткнення призводить до зчеплення частинок і швидкість не залежить від концентрації електроліту, і повільну коагуляцію, швидкість якої залежить від концентрації коагулюючого електроліту.

Залежність швидкості коагуляції від концентрації коагулюючого електроліту ілюструє графік:

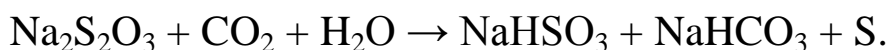


Ділянка 0A відповідає стійкості колоїду; тут швидкість коагуляції майже дорівнює нулю. Між точками A і B розташована ділянка повільної коагуляції, в якій швидкість процесу поступово зростає із збільшенням концентрації електроліту до деякого граничного значення. Точка A відповідає порогу коагуляції. Дзета-потенціал у цій точці має критичне значення. Точка B характеризує ту концентрацію, після якої подальше підвищення концентрації електроліту вже не впливає на швидкість коагуляції, так як дзета-потенціал вже стає рівним нулю. Праворуч від точки B знаходиться

ділянка швидкої коагуляції, де швидкість коагуляції не залежить від концентрації коагулюючого електроліту.

Процеси переходу речовин у колоїдний стан і руйнування колоїдів мають місце як в якісному, так і в кількісному аналізі, і ці явища необхідно враховувати у процесі виконання аналізів. Колоїдоутворення може відбуватись в усіх випадках при проведенні реакцій окиснення-відновлення, обміну з утворенням малорозчинних сполук, при гідролізі солей, при застосуванні індикаторів, розчинених в органічних розчинниках, коли їх додають до водних розчинів, при зберіганні розчинів і ін.

Так, при осадженні йонів Ag^+ , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} і інших осадки малорозчинних сполук цих елементів можуть не утворюватись внаслідок колоїдоутворення. При зберіганні розчину тіосульфату він мутніє і опалесціє через утворення колоїду Сульфур, який виникає внаслідок реакції:



Колоїдоутворення може мати місце в аргентометрії, комплексометрії. Осадження катіонів у вигляді малорозчинних сульфідів майже завжди супроводжується утворенням колоїдних систем, що ускладнює аналіз. Зв'язування катіонів Al^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} у комплекси також може супроводжуватись утворенням колоїдів.

Тому знання про механізм утворення та руйнування колоїдних систем в аналітичній практиці набувають вирішального значення.

Розділ 3

КООРДИНАЦІЙНІ АБО КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ

§ 12. Загальна характеристика комплексних сполук

Комплексні сполуки широко розповсюджені в природі. Такі важливі природні сполуки як гемоглобін, хлорофіл, деякі гормони, ферменти, вітаміни є координаційними сполуками.

Виключно важливі комплексні сполуки для аналітичної хімії. Якщо в результаті хімічної реакції утворюються координаційні сполуки, то при цьому може змінюватись забарвлення, кристалічна форма, розчинність. Комплекси, які мають погану розчинність, можуть бути використанні для аналітичних потреб. Інтенсивно забарвлені комплекси використовуються для колориметричних визначень. Комплекси мають більшу відносну молекулярну масу, ніж вихідна проста сіль, а тому мають переваги у гравіметричному аналізі, оскільки при цьому зменшується відносна похибка аналізу. Часто комплексоутворення застосовують для маскування йонів, що заважають аналізу. Координаційні сполуки застосовують як титранти чи індикатори у титриметричному аналізі.

В практиці якісного аналізу комплексні сполуки використовуються як реагенти для виявлення деяких катіонів і аніонів.

Так, для виявлення йонів Fe^{3+} використовують $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, для виявлення йонів Fe^{2+} – $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ та ін.

Процес комплексоутворення застосовується для розділення аналітичних груп катіонів і для відділення одних катіонів від інших. Наприклад, за кислотно-основною системою аналізу катіонів шоста група катіонів відділяється від п'ятої дією на суміш цих катіонів

надлишком розчину амоніаку. При цьому утворюються розчинні комплексні амоніакати катіонів шостої групи – $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, які легко відділяються від нерозчинних у воді гідроксидів катіонів п'ятої групи – $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$ та ін.

Суть маскування йонів полягає в тому, що йон, який заважає виявленню інших йонів, зв'язується в стійкий комплекс, в результаті чого дія цього йона в розчині вже не проявляється. Наприклад, йони Fe^{3+} можна зв'язати за участі ЕДТА (етилендіамінтетраацетату) у дуже міцний комплекс з константою нестійкості комплексу $7,94 \cdot 10^{-26}$. При цьому зв'язані йони Fe^{3+} вже не утворюють забарвленого комплексу $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$, не утворюють осаду з лугами. Таким чином, йони Fe^{3+} перестають заважати виявленню йонів Co^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} характерними для них реакціями.

Є декілька визначень поняття *комплексна сполука*, які базуються на різних ознаках: неможливість уявити будову комплексної сполуки з позицій класичного вчення про валентність, уявлення про природу сил комплексоутворення, стійкість сполук у розчинах та ін. Жодне з цих визначень не можна вважати досконалим, тому що або окремі класи комплексних сполук виявляються поза межами цього визначення, або, навпаки, до складу комплексних сполук включаються речовини, які не мають цілий ряд властивостей звичайних комплексних сполук.

Одним із визначень комплексних сполук є таке:

Сполуки, у вузлах кристалічних ґраток яких знаходяться комплексні йони, здатні існувати в розчині, називаються комплексними.

В деяких випадках заряд комплексу може дорівнювати нулю.

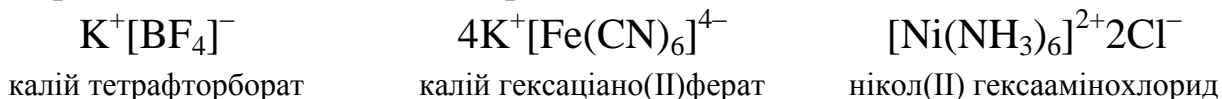
Комплексним йоном називається складний йон, який складається з атома елемента у певному ступені окиснення, зв'язаного з одною чи декількома молекулами або йонами, які здатні до самостійного існування. Властивості комплексу відмінні від властивостей вихідних речовин.

§ 13. Розвиток теоретичних уявлень про будову комплексних сполук

У 1893р. швейцарський хімік, лауреат Нобелівської премії Альфред Вернер запропонував координаційну теорію будови

комплексних сполук. Згідно з цією теорією, у кожній комплексній сполуці розрізняють центральний атом або йон, навколо якого розташовуються (координують) декілька нейтральних молекул або йонів протилежного знаку. Ці молекули або йони називаються лігандами (адендами, замісниками) і знаходяться у внутрішній координаційній сфері центрального йона-комплексоутворювача. Кількість лігандів складає координаційне число йона-комплексоутворювача.

Відомі комплекси, у яких координаційні числа можуть мати значення від 2 до 8; однак найбільш поширені комплекси з координаційними числами 6 і 4. Йони, що знаходяться у зовнішній координаційній сфері, зв'язані з комплексоутворюючим йоном лише електростатичними силами. Приклади:



Електричний заряд комплексного йона дорівнює різниці між зарядом центрального йона-комплексоутворювача і зарядами лігандів. Комплексними вважаються тільки такі сполуки, у яких існує хімічний зв'язок між центральним йоном і лігандами. Роль центральних атомів у комплексах можуть виконувати атоми майже всіх елементів, але найбільшу здатність до комплексоутворення мають перехідні метали. Ліганди завжди мають пару неподілених електронів.

Комплекси бувають двох типів: йонні і ковалентні.

В комплексах йонного типу ліганди зв'язані з центральним йоном за рахунок електростатичних сил притягання або йон-дипольних сил. Комплекси йонного типу легко розпадаються на складові частини. До таких комплексів належать деякі галогенокомплекси і більшість аквакомплексів (наприклад, $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$). У даному випадку гідратовані йони металів настільки міцно зв'язують воду, що їх можна вважати комплексними йонами. У таких йонах молекули води із внутрішньої координаційної сфери можуть бути замінені йонами Cl^- і іншими аніонами, в результаті чого утворюється ряд аквакомплексів. Для цих аквакомплексів характерна зміна забарвлення. Наприклад, $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ – темно-зелений; $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ – фіолетовий.

У ковалентних комплексах зв'язок між центральним атомом і лігандами не тільки більш міцний, але і направлений у просторі так

же, як і ковалентні зв'язки в органічних сполуках. Внаслідок цього існують геометричні і оптичні ізомери таких комплексів.

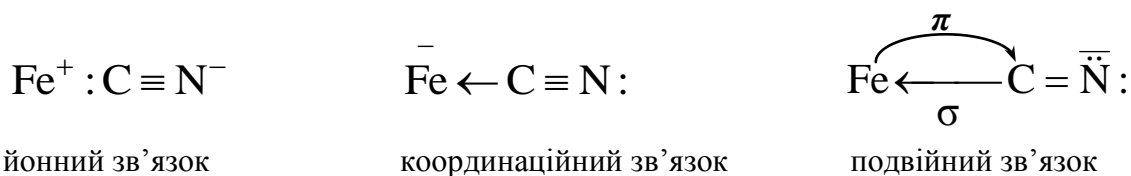
Критерієм для розрізнення цих двох типів зв'язків у комплексах є відстань між центральним атомом і лігандами. Чим ця відстань більша, тим менш стійким є комплекс і відноситься він до йонного типу. Наприклад, комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ є йонного типу, а комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ – ковалентного типу, хоч їх хімічні формули дуже подібні.

Ковалентні комплекси ще називають комплексами проникнення.

У 1923р. американський фізик-хімік Г. Льюїс запропонував електронну теорію координаційного зв'язку. За цією теорією ліганд є донором, а центральний атом акцептором електронів. Пара неподілених електронів ліганду утворює координаційний зв'язок з центральним атомом. Цей зв'язок є звичайний σ -зв'язок.

Квантовомеханічна теорія доповнює і уточнює електронну теорію. Згідно цієї теорії беруться до уваги вільні і частково зайняті орбіталі центрального атома і їх взаємне перекривання з орбіталами лігандів при утворенні координаційних зв'язків, які направлені у просторі. Таким чином, квантовомеханічна теорія дає можливість передбачати просторову конфігурацію комплексу.

Через донорну природу координаційного зв'язку (ліганд \rightarrow метал) від'ємний заряд центрального атома інколи сильно збільшується. Тому у тих випадках, коли ліганд може прийняти електрони, а метал має пару неподілених електронів на одній із своїх d -орбіталей, може утворюватися π -зв'язок від металу до ліганду, тобто метал зв'язується з лігандом подвійним зв'язком. Наприклад, у комплексному йоні $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ між металом і ціанід-іоном може бути три типи зв'язків:



У йоні $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ три зв'язки Ферум-Карбон є координаційними, а три інші-подвійні зв'язки. У таких зв'язках бере участь одна p -орбіталь Карбону, тому вони називаються $d_{\pi}-p_{\pi}$ -зв'язками.

Теорія поля лігандів розглядає хімічні зв'язки у комплексі з чисто електростатичної точки зору. Ліганди направлені до центрального атома своїми від'ємними зарядами (відповідно від'ємними кінцями своїх диполів) і викликають в його електронній системі збурення, які

можуть бути розраховані і які дозволяють зробити висновки відносно структури і стійкості комплексів.

§ 14. Типи найбільш поширених комплексів

Виключний інтерес для аналітичної хімії представляють комплекси, у яких лігандами є молекули амоніаку. Схильність солей до утворення комплексів з амоніаком настільки велика, що рівновага повністю зміщується в бік утворення комплексу. Так, наприклад, у розчині, що містить $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, міститься лише один йон Cu^{2+} на $1 \cdot 10^{11}$ комплексних йонів. Малорозчинні аргентум галогеніди також розчиняються у розчині амоніаку з утворенням безбарвних розчинних комплексів, що містять йон $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Йон Ni^{2+} утворює з амоніаком два комплексних йона. При додаванні до розчину, що містить йони Ni^{2+} , невеликої кількості розчину амоніаку в осад випадає нікель гідроксид $\text{Ni}(\text{OH})_2$ світло-зеленого кольору. При внесенні деякого надлишку розчину амоніаку осад розчиняється, розчин набуває темно-синього забарвлення, що містить йони $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, а з великим надлишком амоніаку утворюється йон $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ і розчин забарвлюється у блакитний колір.

Кобальт з амоніаком утворює ряд комплексних сполук. Якщо до розчину, що містить кобальт (II) хлорид і амоній хлорид, додати розчин амоніаку, то Co^{2+} зразу ж окиснюється до Co^{3+} киснем повітря і утворюється комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ жовтого кольору. З маточного розчину виділяється інший комплекс – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ рожевого кольору. У цьому комплексі одна молекула води заміщує одну молекулу амоніаку; координаційне число кобальту залишається рівним 6. У обох цих комплексах хлорид-іони знаходяться в зовнішній координаційній сфері і можуть бути осаджені йонами Ag^+ . При нагріванні до 100°C комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ втрачає молекулу води; при цьому утворюється комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ червоно-пурпурового забарвлення. У цьому комплексі тільки два йона Cl^- осаджуються йонами Ag^+ , а третій йон Cl^- міцно зв'язаний у внутрішній координаційній сфері. Існує також комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, у якому за допомогою Ag^+ виявляється тільки один йон Cl^- .

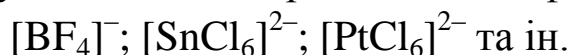
Солі Хрому утворюють з амоніаком теж декілька комплексних йонів, які сильно відрізняються забарвленням:

- $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ – жовтий;
- $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ – пурпурово-червоний;
- $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ – зелений;
- $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]^-$ – темно-зелений.

На відміну від йонів Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , які легко утворюють комплекси з амоніаком, йони Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} амоніачних комплексів не утворюють.

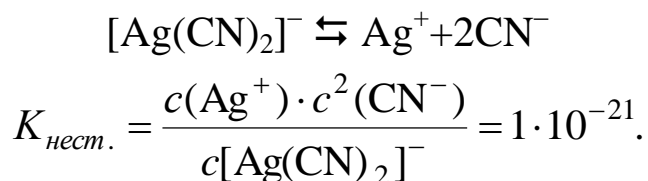
Однозарядні йони металів у більшості випадків зв'язують дві, двозарядні – чотири, тризарядні – шість молекул амоніаку. Елемент, що має змінні ступені окиснення, утворює комплекси, у яких координаційне число комплексоутворювача збільшується із збільшенням ступеня окиснення.

Для аналітичної хімії являють інтерес цілий ряд галогенокомплексів з галогеном у внутрішній координаційній сфері з різними катіонами у зовнішній координаційній сфері:



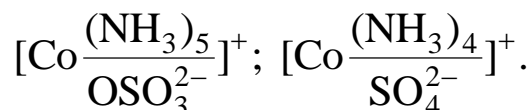
Надзвичайно стійкими є комплексні ціаніди: $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$; $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$; $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$; $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ та ін.

Стійкість комплексів характеризується константою рівноваги дисоціації комплексного йона. Наприклад:



Така константа рівноваги K називається *константою нестійкості* комплексного йона. Величина, обернена константі нестійкості, називається *константою стійкості* комплексу.

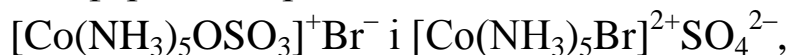
До складу комплексних йонів можуть входити і аніони кисневмісних кислот. Наприклад:



У першому випадку SO_4^{2-} займає одне координаційне місце у Co^{3+} , а у другому – два місця. У обох випадках координаційне число йона-комплексоутворювача дорівнює 6.

§ 15. Ізомерія комплексних сполук

Можуть існувати комплекси однакового якісного і кількісного складу, але з різним розташуванням груп у внутрішній і зовнішній координаційних сферах. Наприклад:



Тобто ці дві комплексні сполуки є ізомерами. Такий тип ізомерії називається *іонізаційною ізомерією*.

Існує багато комплексів з органічними сполуками, які містять атоми O, N, S, P та ін., зв'язані з атомами Карбону. Такі сполуки (спирти, кетони, карбонові кислоти, аміни, фосфіни та ін.) мають неподілені пари електронів у вищезгаданих атомів і утворюють з перехідними металами комплекси.

Якщо органічна сполука має дві функціональні групи, які здатні займати два координаційних місця біля центрального атома-комплексоутворювача, то такі ліганди називаються *хелатними*. Такими хелатними лігандами є, наприклад, оксалат-іон ($-\text{OOC}-\text{COO}-$), етилендіамін ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$), етилендіамінтетраацетат – ЕДТА або його динатрієва сіль – Na-ЕДТА (трилон Б).

Зокрема, трилон Б утворює хелатні структури з йонами багатьох металів, наприклад:

Велике практичне значення для аналітичної хімії має комплекс Нікола з диметилглюксимом (реактив Чугаєва):

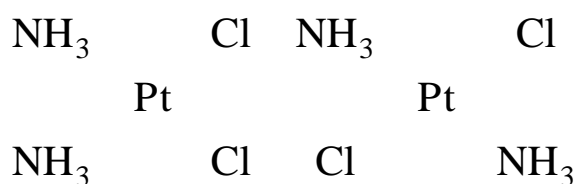
Цей малорозчинний комплекс має світло-червоне забарвлення. Реакція на йони Ni^{2+} дуже чутлива і специфічна, дозволяє виявляти слідові кількості нікол(II)-іонів у розчині навіть у присутності великого надлишку йонів Co^{2+} .

Просторове розташування лігандів у комплексах може бути різне. У комплексах з координаційним числом 6 ліганди займають вершини октаедра, в центрі якого знаходиться центральний атом. Октаедрична конфігурація була встановлена рентгеноструктурним методом для деяких комплексів, наприклад:



У комплексах з координаційним числом 4 чотири ліганда розташовані навколо центрального атома в одній з ним площині у вершинах квадрата. Плоска конфігурація виявляється у комплексів $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ та ін.

У молекулі $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ йон Pt^{2+} знаходиться в центрі квадрата, у вершинах якого розміщені дві молекули амоніаку і два йони Cl^- . Таке розташування може бути здійснене двома способами, тому існують дві сполуки, які не переходять одна в іншу:



Вони мають однаковий склад, але різну будову і тому мають різні властивості.

Одна із модифікацій комплексу $[\text{Pu}_2\text{Cl}_2\text{Co}]$ має тетраедричну будову. Йон Co^{2+} розташований у центрі тетраедра, у вершинах якого знаходяться дві молекули піридину і два йони Cl^- .

У залежності від просторового розташування лігандів комплекси проявляють геометричну і оптичну ізомерію.

При симетричному (тетраедричному) розташуванні чотирьох лігандів навколо центрального йона ізомерія можлива тоді, коли всі чотири ліганди різні. Геометрична ізомерія (*цис*-, *транс*-ізомерія) проявляється лише у плоских або октаедричних комплексах.

Комплекси, побудовані за типом площин або октаедра, що містять у внутрішній координаційній сфері ліганди тільки одного типу, не утворюють геометричних ізомерів, так як всі чотири чи шість місць біля центрального атома ідентичні; заміна одного з чотирьох чи шести лігандів на якийсь інший не призводить до появи ізомерії.

Подальше заміщення лігандів на два інших дає комплекси, що можуть існувати у двох геометрично ізомерних формах, наприклад:

Таким чином, необхідною умовою існування геометричних ізомерів є наявність у внутрішній координаційній сфері комплексу лігандів різного типу. Такі сполуки характерні для елементів восьмої групи, Хрому, Купруму та ін.

Геометричні ізомери можуть досить суттєво відрізнятися за стійкістю і за хімічними властивостями.

Найбільш вивчені геометричні ізомери комплексних сполук Pt(II), Pt(IV), Co(III), Cr(III) та ін.

Ізомерія характерна для комплексних катіонів, комплексних аніонів, сполук-неелектролітів.

Розчинність *цис*-ізомерів, як правило, більша розчинності *транс*-форми. Стійкість до нагрівання також суттєво залежить від будови геометричних ізомерів.

Спектри поглинання геометричних ізомерів відрізняються положенням смуг поглинання.

Геометричні ізомери комплексів характеризуються різними величинами дипольних моментів, pH , електропровідністю розчинів.

Деякі комплексні сполуки можуть існувати як два ізомери, один із яких по своїй конфігурації є дзеркальним відображенням іншого, причому ці дві форми не можуть бути суміщені у тривимірному просторі. Такі ізомери називаються *оптичними*.

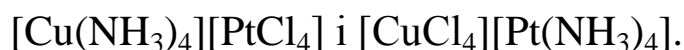
Оптичні ізомери мають однакові хімічні властивості. Фізико-хімічні властивості асиметричного характеру у дзеркальних ізомерів можуть бути різними. Наприклад, оптичні ізомери мають однакову за величиною, але протилежну за знаком здатність обертати площину поляризації світлового променя, мають різні швидкості взаємодії оптичних ізомерів з молекулами оптично активного замісника.

Причиною проявлення речовиною оптичної ізомерії є відсутність у молекулі центру або площин симетрії.

Суміш рівних кількостей двох оптично активних ізомерів не обертає площину поляризації світлового променя і називається рацематом.

Відсутність центру симетрії може бути коли молекула в цілому асиметрична у результаті координування різнорідних оптично неактивних монодентатних лігандів; якщо речовина має оптично недіяльні, що мають елементи симетрії, ліганди з координаційною ємністю два і більше, то такі сполуки, що мають тільки осьову симетрію, можуть проявляти оптичну активність; якщо оптично активні ліганди мають осьову симетрію, яка співпадає з елементами симетрії комплексу, то симетрія комплексу знижуватись не буде; якщо у процесі координації оптично активних лігандів, що не мають елементів симетрії, симетрія комплексу у цілому понижується, то збільшуються можливості для проявлення оптичної активності; коли молекула ліганду не має оптичної активності, але в результаті координації один із атомів молекули ліганду стає асиметричним, то виникає оптична активність комплексу.

Для речовин, що містять у своєму складі декілька комплексних йонів, характерна координаційна ізомерія. Вона полягає у різному розподіленні лігандів у складі внутрішніх координаційних сфер цих йонів. Наприклад:



Відомі випадки, коли обидва центральні йони є йонами одного і того ж хімічного елемента. Наприклад,



§ 16. Положення елемента в періодичній системі та його здатність до комплексоутворення

Розглядаючи здатність елемента до комплексоутворення, необхідно враховувати різноманітність лігандів, які можуть координуватися з даним елементом, тобто різноманітність типів комплексних сполук, що він утворює, а також характер зв'язків між цим елементом і лігандом – йонний чи ковалентний – та яка міцність цього зв'язку.

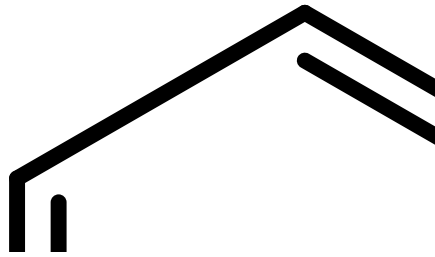
Міцність зв'язку залежить від багатьох факторів: заряду центрального йона і лігандів, знаку і величини заряду утвореного комплексу, наявності у внутрішній сфері циклічних угруповань, що включають центральний йон, природи зовнішньої сфери.

Характеризуючи комплексоутворюючу здатність елемента, необхідно враховувати, що один і той же елемент в різних валентних станах може давати з одними і тими ж лігандами комплекси різної стійкості і кожен елемент утворює комплекси з лігандами, які містять певні атоми донора. Наприклад, елементи 2а групи утворюють комплекси з оксиген- і флуорвмісними лігандами, тоді як їх бром- і йодокомплекси невідомі. Для найбільш типових комплексоутворювачів – елементів тріад восьмої групи – зв'язки Me–S та Me–N більш характерні і міцніші, ніж зв'язки Me–O. Отже, чим більша група лігандів, що утворюють з даним елементом комплекси, і чим більш стійкими вони є, тим більш типовим комплексоутворювачем є цей елемент.

Низький заряд та великий радіус йонів лужних металів є причиною низької комплексоутворюючої здатності цих елементів. Для них не характерні комплекси ні з нітрогеновмісними, ні з сульфурвмісними лігандами, ні з галогенами. Їх комплекси, що утворюються при безпосередній взаємодії амоніаку з безводними солями, легко руйнуються під дією води.

Численні кристалогідрати солей лужних металів можна наближено вважати аквакомплексами.

Для легких елементів 1а групи відомі комплекси з деякими органічними лігандами, наприклад, з бензоїлацетоном:

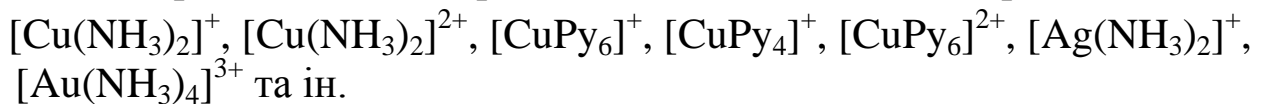


ЕДТА та деякі інші комплексони дають комплекси з Літієм. Калій і Цезій комплексів не утворюють.

Елементи Іб групи дають достатньо стійкі комплекси з галогенами, амінами, сульфурвмісними та з деякими оксигеновмісними лігандами. Для Cu^+ , Ag^+ , Au^+ відомі комплекси з координаційними числами 2 і 3, наприклад: $(\text{NH}_4)_2[\text{CuBr}_3]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{CuCl}_3]$.

Йони Cu^{2+} , Ag^{2+} , Au^{2+} координують навколо себе по чотири або шість замісників. При цьому утворюються комплекси з плоским тетраедричним або октаедричним розташуванням лігандів навколо центрального йона. Комплексні галогенопохідні Ag^{2+} та Au^{2+} невідомі, а Cu^{2+} нестійкі через окисно-відновну взаємодію з галогенід-іонами.

Комплекси Купруму, Аргентуму, Ауруму, що містять зв'язок метал–Нітроген мають координаційні числа 2, 4, 6. Наприклад:



Найбільш стійкими є комплекси $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Для елементів даної групи дуже характерними є утворення зв'язків Me-S . Дуже стійкими є комплексні ціанідні і роданідні йони.

Таблиця 1

Константи нестійкості деяких роданідних та ціанідних комплексів елементів Іб групи

Формула йона	К	Формула йона	К
$[\text{Cu}(\text{SCN})_2]^-$	$7,83 \cdot 10^{-13}$	$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	$1 \cdot 10^{-24}$
$[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$	$5 \cdot 10^{-32}$
$[\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{3-}$	$9,3 \cdot 10^{-11}$	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$8,1 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$	10^{-23}	$[\text{Ag}(\text{CN})_4]^{3-}$	$2,1 \cdot 10^{-21}$
$[\text{Au}(\text{SCN})_4]^{3-}$	10^{-42}	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$5 \cdot 10^{-39}$

У порівнянні з лужними металами, Be, Mg, Ca, Ba більш схильні до утворення комплексів. Для них характерна координація флуор- та оксигенвмісних лігандів.

Тенденція до комплексоутворення сильно зменшується від Be до Ba. Подвійні солі типу $[\text{Be}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$, $[\text{Mg}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$, $[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$, $[\text{Sr}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ по суті є комплексними. Стійкість таких сульфатів зменшується від Be до Sr.

Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} не утворюють галогенокомплексів. Магній має солі KMgF_3 та KMgCl_3 , які однак не мають комплексних йонів $[\text{MgHal}_3]^-$.

Для Be^{2+} характерно утворення комплексних флуоридів $\text{Me}_2[\text{BeF}_4]$.

Відомі комплекси Mg, Ca, Ba з циклогексан-1,2-амінотетраоцтовою та етилендіамінтетраоцтовою кислотою. Максимальну стійкість з даними лігандами мають комплекси Кальцію. Внутрішньоконкомплексні сполуки Mg, що мають одночасно зв'язки Mg–N та Mg–O, наприклад, сполуки з 8-оксихіноліном і його похідними, відносяться до найбільш важливих комплексів цього елемента і застосовуються для аналітичного визначення його та багатьох інших елементів.

Аналогічні похідні Be, Ca, Sr, Ba або нестійкі, або зовсім не утворюються.

Координація лігандів, що містять як донор інші елементи, для Be, Mg, Ca, Sr, Ba не характерна.

Для елементів 2b групи – Zn, Cd, Hg – утворення комплексів більш характерно, ніж для елементів 2a групи, причому Zn і Cd проявляють ступінь окиснення 2+, а Hg – 1+ та 2+. Комплекси цих елементів мають тетраедричну структуру, хоча для деяких з них виявлено і плоску будову. Особливо високу стійкість мають внутрішньоконкомплексні сполуки цих елементів.

Координація Оксигену характерна для Zn. При переході до Cd і Hg тенденція до координації Оксигену зменшується. Проте комплекси $[\text{HgOH}]^+$ та $[\text{Hg}(\text{OH})_2]$ найбільш стійкі. Константи нестійкості становлять відповідно $5,0 \cdot 10^{-11}$, та $2,0 \cdot 10^{-22}$.

Для елементів цієї групи дуже характерні комплексні аміносполуки.

Константи нестійкості деяких комплексів Zn, Cd, Hg з нітрогенвмісними лігандами показано в табл. 2.

Константи нестійкості деяких комплексів Zn, Cd, Hg

Формула йона	K	Формула йона	K
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$3,46 \cdot 10^{-10}$	$[\text{Zn ЕДТА}]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-15}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$7,56 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Cd ЕДТА}]^{2-}$	$1,4 \cdot 10^{-14}$
$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$5,3 \cdot 10^{-10}$	$[\text{Hg ЕДТА}]^{2-}$	$1,6 \cdot 10^{-29}$

Zn, Cd і Hg утворюють галогенокомплекси. Лігандами є F, Cl, Br, I. Найбільш стійкими є галогенокомплекси Меркурію, а найменш стійкі – Zn^{2+} .

Комплекси із сульфурвмісними лігандами найбільш стійкі у Hg^{2+} , менш стійкі у Cd^{2+} і не характерні для Zn^{2+} .

Для елементів 3а групи – В, Al – характерно утворення комплексів із зв'язками Me–O та Me–F. Такі сполуки мають достатньо високу стійкість. Особливо стійкими є комплекси з саліциловою кислотою та саліциловим альдегідом. Сполуки з координаційним числом 4 мають тетраедричну, а з координаційним числом 6 – октаедричну будову.

Комплекс Al з саліцилатом, наприклад, має константу нестійкості $8 \cdot 10^{-15}$; комплекс $[\text{AlF}_4]^-$ – $1,8 \cdot 10^{-18}$; комплекс $[\text{AlF}_6]^{3-}$ – $1,44 \cdot 10^{-20}$. Для Алюмінію та Бору комплекси із зв'язками Me–N та Me–S менш характерні.

Для елементів 4а групи періодичної системи характерні комплекси із зв'язками Me–O та Me–F. Такі, наприклад, $[\text{SiF}_6]^{2-}$, $[\text{SnF}_6]^{2-}$. Особливістю цих елементів є здатність проявляти координаційні числа 7, 8, а інколи 9. Відомі сполуки $(\text{NH}_4)_2[\text{SnF}_6] \cdot \text{NH}_4\text{F}$, $(\text{NH}_4)_3\text{H}[\text{PbF}_6]$ та ін. Сполуки Pb^{IV} нестійкі через високу окиснювальну здатність Плюмбуму по відношенню до лігандів. Константи нестійкості галогенокомплексів Sn і Pb – $[\text{SnBr}_2]$, $[\text{SnBr}_3]^-$, $[\text{PbCl}_3]^-$ становлять порядку 10^{-2} . Важливою особливістю елементів цієї групи є утворення гетерополісполук, наприклад, $\text{Me}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$.

Елементи 6б групи – Cr, Mo, W – проявляють достатню схильність до комплексоутворення, при цьому у комплексах ступінь окиснення Хрому – 3+, а Вольфраму та Молібдену – 4+ та 6+.

Для Cr^{3+} характерна переважна координація нітроген- та оксигенвмісних лігандів, з якими він утворює міцні зв'язки. Однак ці

зв'язки менш міцні, ніж в сполуках платинових металів. Наслідком цього є можливість проявлення оптичної та геометричної ізомерії. Прикладами комплексів Хрому є такі: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{OCl}]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]^-$, $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ та ін.

Mo^{IV} і W^{IV} та Mo^{V} і W^{V} дають комплекси з високими координаційними числами, наприклад у сполуках $\text{Me}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$, $\text{Me}_2[\text{MoO}_2(\text{SCN})_3]$, $\text{Me}_2[\text{Mo}(\text{SCN})_6]$ та ін. Галіди Mo^{3+} мають багатоядерну будову і відповідають формулам Mo_2Hal_6 . Особливо розповсюджені ізополі- та гетерополісполуки Вольфраму і Молібдену. Елементи 8а групи Періодичної системи не є комплексоутворювачами, але в йонному стані Hal^- проявляють донорні властивості і координуються цілим рядом металів.

Манган і Реній схильні до утворення комплексів. У комплексах Манган проявляє ступені окиснення 7+, 6+, 4+, 3+, 2+, а Реній – 7+, 6+, 5+, 4+, 3+. Комплекси Ренію, як правило, більш стійкі, ніж відповідні комплекси Мангану. Mn^{2+} утворює численні комплекси типу подвійних солей: $(\text{NH}_4)_4\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ та ін. До гетерополісполук Мангану відноситься, наприклад, $(\text{NH}_4)_3\text{H}_7[\text{Mn}(\text{MoO}_4)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

§ 17. Контрольні запитання з теоретичних основ аналітичної хімії

1. Дайте сучасне формулювання закону діючих мас.
2. Який фізичний зміст константи рівноваги хімічної реакції?
3. Від яких факторів залежить значення константи рівноваги хімічної реакції?
4. За яких умов закон діючих мас встановлює взаємозв'язок між активностями реагуючих речовин і продуктів реакції?
5. Якщо $K > 1$, то яка реакція йде швидше – пряма чи зворотна?
6. Які є способи вираження концентрації розчину?
7. Що показує титр робочого розчину за речовиною, що визначається?
8. Як і чому змінюється концентрація розчину зі зміною температури?
9. Що таке еквівалент речовини в кислотно-основних реакціях і від чого він залежить?
10. Що таке фактор еквівалентності речовини?
11. Яка форма запису еквівалента речовини у даній хімічній реакції?

12. Яка форма запису молярної маси еквівалента речовини X?
13. Як розраховується еквівалент речовини, що бере участь в окисно-відновній реакції?
14. Яка форма запису кількості речовини еквівалента речовини X?
15. Як визначається еквівалент речовини в реакціях комплексоутворення?
16. Що таке молярна концентрація еквівалента речовини у розчині і яка форма її запису?
17. Які є способи вираження складу розчинів? Яку розмірність має вираження складу розчину?
18. У чому суть закону Рауля-Вант-Гоффа для розведених розчинів неелектролітів?
19. У чому суть гіпотези Арреніуса щодо розчинів сильних електролітів?
20. Які основні положення теорії сильних електролітів Дебая-Гюккеля?
21. Дайте визначення солей, кислот, основ з позиції теорії електролітичної дисоціації.
22. Для яких електролітів справедлива теорія дисоціації?
23. У який бік зміщення рівноваги у процесі розпаду молекул слабого електроліту на йони призводить до підвищення ступеня дисоціації при розведенні розчину?
24. За яких умов відбувається розчинення з йонізацією кристалічного сильного електроліту у даному розчиннику?
25. Чи можна застосовувати до розчинів сильних електролітів закон діючих мас і чому?
26. Наведіть приклади кислот, які є слабкими електролітами.
27. Наведіть приклади основ, які є слабкими електролітами.
28. За якими показниками відносять електроліти до сильних чи слабких?
29. У чому виявляється обмеження теорії електролітичної дисоціації щодо кислот і основ?
30. Чи стають при збільшенні концентрації розчинів сильні електроліти слабшими? Що таке ефективна концентрація йонів?
31. Чому для концентрованих розчинів сильних електролітів теорія сильних електролітів Дебая-Гюккеля виявляється малоефективною?
32. Що таке ступінь дисоціації слабого електроліту? Чому це поняття не можна застосовувати до сильних електролітів?

33. У чому сутність закону розведення Оствальда? Залежність між якими величинами встановлює цей закон?
34. Яким чином можна пригнічувати дисоціацію слабких електролітів хімічним шляхом?
35. Що таке йонний добуток води і від чого він залежить?
36. Яке значення має $pH + pOH$ у будь-якому водному розчині?
37. Який вираз має константа рівноваги між йонами і осадом малорозчинного електроліту?
38. Що таке добуток розчинності малорозчинного електроліту і яку розмірність він має?
39. За яких умов концентрацій йонів осаджувача і йонів речовини, яка осаджується, відбувається осадження малорозчинного електроліту?
40. Якщо система, що являє собою розчин солі у воді, є рівноважною і такий розчин має кислий характер, то що можна сказати про хімічну будову такої солі?
41. Який вираз має константа рівноваги у процесі гідролізу солі за аніоном?
42. Який вираз має константа рівноваги у процесі гідролізу солі за катіоном?
43. Який вираз має константа гідролізу солі, яка гідролізується за аніоном і за катіоном?
44. За якою формулою розраховується pH розчину солі, яка гідролізується за аніоном?
45. За якою формулою розраховується pH розчину солі, яка гідролізується за катіоном?
46. За якою формулою розраховується ступінь гідролізу гідролітично лужної солі?
47. За якою формулою розраховується ступінь гідролізу гідролітично кислої солі?
48. Який вираз має константа гідролізу солі, яка гідролізується і за аніоном, і за катіоном?
49. Який вираз має ступінь гідролізу солі, яка гідролізується і за аніоном, і за катіоном?
50. Які системи називаються буферними?
51. Наведіть приклади буферних систем.
52. У чому суть буферної дії? Наведіть приклади.
53. За якою формулою розраховується pH буферного розчину, pH якого менше 7?

54. За якою формулою розраховується рН буферного розчину, рН якого більше 7?
55. За якою формулою розраховується буферна ємність розчину?
56. Чому при розведенні буферних розчинів рН змінюється в дуже незначній мірі?
57. Які сполуки називаються комплексними?
58. Яка область застосування комплексних сполук в аналітичній хімії?
59. У чому суть координаційної теорії будови комплексних сполук А.Вернера?
60. Які хімічні елементи найчастіше виконують роль центрального атома чи йона в комплексних йонах?
61. Що таке координаційне число центрального атома в комплексному йоні?
62. Яких типів бувають комплекси? Дайте характеристику цих типів?
63. У чому суть теорії Г. Льюїса про будову комплексних сполук?
64. Які основні положення квантово-механічної теорії будови комплексних сполук?
65. У чому суть теорії поля лігандів будови комплексних сполук? Охарактеризуйте особливість амоніакатних комплексів?
66. Якими показниками характеризується стійкість комплексних йонів?
67. Які комплекси більш стійкі: амоніакатні чи ціанідні?
68. У чому суть іонізаційної ізомерії комплексних сполук?
69. Які ліганди називаються хелатними? Наведіть приклади хелатних комплексів і їх будову.
70. Дайте характеристику просторової геометричної ізомерії комплексних сполук. Наведіть приклади.
71. Дайте характеристику просторової оптичної ізомерії комплексних сполук. Наведіть приклади.
72. У чому проявляється відмінність у властивостях геометричних і оптичних ізомерів?
73. Які існують варіанти відсутності центру симетрії в комплексних сполуках?
74. У чому суть координаційної ізомерії комплексних сполук?

ЧАСТИНА II

ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ

РОЗДІЛ 4

ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ ЯКІСНОГО АНАЛІЗУ

§ 18. Методи якісного аналізу

Методи якісного аналізу поділяються на хімічні, фізико-хімічні і фізичні.

Для якісного аналізу придатні лише ті хімічні реакції, які супроводжуються помітним зовнішнім ефектом: зміною забарвлення розчину у процесі реакції, випадінням чи розчиненням осаду, виділенням газів та ін.

Якісні реакції за способом їх виконання поділяються на реакції „мокрим” і „сухим” шляхом. Найбільше значення мають реакції „мокрим” шляхом. Для їх проведення пробу переводять у розчин, розчиняючи її у воді чи обробляють кислотами і іншими реагентами.

Особливо часто використовуються реакції, які супроводжуються зміною забарвлення розчину чи утворення осаду. Такі реакції називаються реакціями виявлення. Цими реакціями виявляються у розчині йони. За допомогою реакцій ідентифікації підтверджується правильність виявлення йона. Реакції осадження застосовуються і для розділення аналітичних груп йонів або окремих йонів в межах даної аналітичної групи.

У залежності від кількості взятої для аналізу речовини, об'єму розчину і техніки виконання окремих операцій хімічні методи якісного аналізу поділяються на грам-метод, сантиграм-метод, міліграм-метод, мікрограм-метод, нанограм-метод.

За грам-методом маса досліджуваної речовини складає 1-10г або об'єм розчину – 10-100см³.

За сантиграм-методом досліджується від 0,05 до 0,5г речовини або $1-10\text{см}^3$ розчину.

У міліграм-методі аналізується маса речовини від 0,001 до 10^{-6}г або об'єм розчину $0,1-10^{-4}\text{см}^3$.

Маса досліджуваної речовини за мікрограм-методом складає $10^{-6}-10^{-9}\text{г}$ або об'єм розчину $10^{-4}-10^{-6}\text{см}^3$.

Нанограм-метод дає можливість аналізувати речовини масою $10^{-9}-10^{-12}\text{г}$.

За технікою виконання мікрохімічний аналіз поділяється на мікрористалоскопічний і крапельний методи аналізу.

Мікрористалоскопічний метод аналізу проводиться з використанням мікроскопа. На предметному склі мікроскопа крапля досліджуваного розчину з'єднується з краплею розчину реагенту, розміщеною поряд, містком. Нова речовина, що при цьому утворюється, ідентифікується за формою або забарвленням кристалів.

За крапельним методом аналіз можна проводити на фарфоровій пластинці, годинниковому склі чи на фільтрувальному папері.

За крапельним методом реакції виконуються з краплями розчинів і реагентів у випадках високої чутливості реакції, що дає можливість виявляти дуже малі кількості йонів.

Аналіз „сухим” шляхом проводиться з твердими речовинами. Розрізняють пірохімічний аналіз і аналіз методом розтирання.

Пірохімічний аналіз проводиться в полум'ї пальника. Є два способи такого аналізу: реакції забарвлення полум'я і отримання забарвлених перлин.

Леткі сполуки багатьох хімічних елементів при внесенні їх у безбарвне полум'я пальника забарвлюють полум'я у різні кольори, характерні для цих елементів.

Реакції забарвлення полум'я вдаються з леткими солями металів (хлоридами, карбонатами, нітратами).

Забарвлення залежить від парів вільних металів, які одержуються в результаті термічного розкладу солей при їх внесенні в полум'я пальника.

Нелеткі солі (борати, силікати, фосфати) змочують перед внесенням їх у полум'я концентрованою хлоридною кислотою для переведення їх у леткі хлориди.

Так, солі Натрію забарвлюють полум'я в жовтий колір, солі Калію – у фіолетовий, солі Рубідію і Цезію – у рожево-фіолетовий,

солі Барію – у зелений, солі Кальцію – у цегляно-червоний, солі Купрум – у блакитний, солі Плюмбуму – у блідо-блакитний колір.

Пірохімічний аналіз застосовується як попереднє дослідження або як перевірочні реакції.

Деякі солі і оксиди металів при розчиненні у розплавлених $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ або $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ утворюють скляні кульки (перлини).

Ці перлини мають характерне забарвлення, за яким можна встановити, які елементи є в досліджуваній речовині. Так, наприклад, сполуки Кобальту дають інтенсивно-сині перлини, сполуки Мангану-фіолетово-аметистові, сполуки Хрому-смарагдово-зелені, сполуки Феруму – жовто-бурі перлини та інші.

Аналіз методом розтирання полягає в тому, що досліджувану тверду речовину вносять у фарфорову ступку і розтирають з приблизно такою ж кількістю твердого реагенту. В результаті реакції утворюється забарвлена речовина, що свідчить про наявність певного йона. Цей метод аналізу має обмежене застосування переважно при аналізі руд і мінералів у польових умовах.

У практиці аналізу широко застосовуються реакції окиснення-відновлення. На цих реакціях ґрунтуються методи розділення, концентрування, ідентифікації і виявлення різних елементів.

Метод цементації ґрунтується на відновленні металами йонів металів, що знаходяться в розчині. Так, дією металічного цинку на розчин солі Купрум можна виділити з розчину всю мідь у металічному стані. Металічним залізом розділяють Купрум і Кадмій. Цементацію застосовують також як спосіб концентрування.

При електролізі з ртутним катодом йони багатьох елементів відновлюються до металів, які розчиняються у ртуті, утворюючи амальгаму. Йони інших металів залишаються при цьому в розчині. Таким методом, наприклад, відділяють цинк-йони від алюміній-іонів і інші.

В якісному аналізі реакціями окиснення-відновлення виявляють йони Mn^{2+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Bi^{3+} та інші.

§ 19. Системи якісного аналізу катіонів

Сульфідна система аналізу катіонів

За цією системою катіони поділяються на п'ять аналітичних груп у залежності від розчинності їх сульфідів, карбонатів і хлоридів.

Реагент, за допомогою якого можна відділити певну групу йонів від інших, називається *груповим реагентом*.

За сульфідною систематикою катіонів до *першої аналітичної групи* відносяться катіони Na^+ , K^+ , NH_4^+ і Mg^{2+} . Ця група катіонів не має групового реагенту. Кожен катіон цієї групи виявляється своїми характерними реакціями, які виконуються в певній послідовності.

До *другої аналітичної групи* відносяться катіони Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} . Вони осаджуються груповим реагентом – амоній карбонатом $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в амоніачному буферному розчині у вигляді нерозчинних у воді карбонатів MeCO_3 . Катіони цієї аналітичної групи не осаджуються $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ і H_2S .

До *третьої аналітичної групи* відносяться катіони Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} та інші. Вони осаджуються з нейтральних чи лужних розчинів ($\text{pH}=7\dots 9$) груповим реагентом $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ у вигляді нерозчинних у воді сульфідів і гідроксидів. Катіони цієї групи не осаджуються в кислих розчинах H_2S .

До *четвертої аналітичної групи* відносяться катіони Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , As^{III} , As^{V} , Sb^{III} , Sb^{V} , Sn^{2+} , Sn^{IV} і інші. Всі катіони четвертої групи осаджуються H_2S в кислому середовищі при $\text{pH}=0,5$ у вигляді сульфідів, які практично нерозчинні у воді і в розведених мінеральних кислотах. Груповим реагентом є H_2S у середовищі хлоридної кислоти.

До *п'ятої аналітичної групи* катіонів відносяться йони Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} та інші. Груповим реагентом є розчин хлоридної кислоти з молярною концентрацією еквівалента речовини HCl 2 моль/дм³. Відповідні хлориди малорозчинні у воді і в розведених кислотах.

Сульфідна система аналізу катіонів є класичною, але, разом з тим, має суттєві недоліки.

Розчинність сульфідів деяких катіонів третьої і четвертої аналітичних груп має близькі значення, тому розділення катіонів не повне.

Осадження катіонів четвертої аналітичної групи у вигляді сульфідів часто супроводжується співосадженням катіонів третьої групи.

Для проведення повного аналізу за цією системою витрачається багато часу (до 25-30 годин)

Для аналізу застосовується дуже токсичний H_2S . Для роботи з ним треба спеціально обладнане приміщення.

Кислотно-лужна система аналізу катіонів

За цією системою катіони поділяються на шість аналітичних груп на основі їх відношення до хлоридної і сульфатної кислот, до розчинів лугів і амоніаку.

До *першої аналітичної групи* відносяться катіони Na^+ , K^+ , NH_4^+ . Групового реагенту ця група катіонів не має.

До *другої аналітичної групи* відносяться катіони Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} . Груповим реагентом є розчин хлоридної кислоти ($c(\frac{1}{1} \text{HCl}) = 2 \text{ моль/дм}^3$). Під дією групового реагенту утворюються малорозчинні у воді і в розведених кислотах відповідні хлориди. $DP(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$; $DP(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 1,3 \cdot 10^{-18}$; $DP(\text{PbCl}_2) = 1,6 \cdot 10^{-5}$.

Найбільш розчинний плюмбум хлорид добре розчиняється в гарячій воді і в такий спосіб може бути відділений від інших хлоридів цієї групи.

До *третьої аналітичної групи* відносяться катіони Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , а також і Pb^{2+} . Груповим реагентом є розчин сульфатної кислоти ($c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ моль/дм}^3$). Катіони цієї групи осаджуються у вигляді малорозчинних у воді і кислотах сульфатів. $DP(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$; $DP(\text{SrSO}_4) = 3,2 \cdot 10^{-7}$; $DP(\text{CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}$; $DP(\text{PbSO}_4) = 1,6 \cdot 10^{-8}$.

До *четвертої аналітичної групи* відносяться катіони Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , As^{III} , As^{V} , Sb^{III} . Груповим реагентом є надлишок розчину NaOH або KOH . Гідроксиди цих елементів амфотерні, розчиняються в надлишку лугу з утворенням аніонів: $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$ та інші, які при нагріванні дегідратуються; в розчині йони AlO_2^- , CrO_2^- , ZnO_2^{2-} , SnO_2^{2-} та інші.

До *п'ятої аналітичної групи* відносяться катіони Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{V} . Груповим реагентом є надлишок водного розчину амоніаку з масовою часткою NH_3 у розчині 25%. Під дією групового реагенту утворюються відповідні гідроксиди, нерозчинні у надлишку лугу. В осад випадають $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, HSbO_2 , HSbO_3 .

$$DP(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 7,1 \cdot 10^{-12};$$

$$DP(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 1,9 \cdot 10^{-13};$$

$$DP(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 7,2 \cdot 10^{-16};$$

$$DP(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 3,2 \cdot 10^{-40};$$

$$DP(\text{Bi}(\text{OH})_3) = 4,3 \cdot 10^{-31}.$$

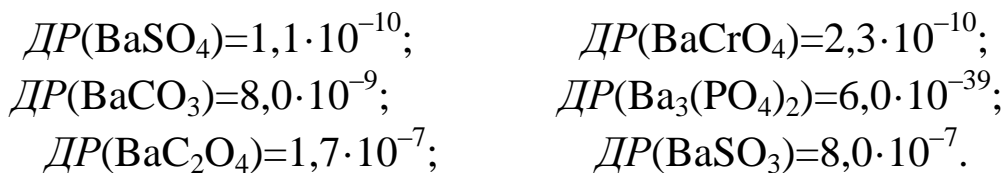
До *шостої аналітичної групи* відносяться катіони Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} . Груповим реагентом є водний розчин NH_3 з масовою

часткою NH_3 25%. Під дією групового реагенту на розчин, що містить катіони цієї аналітичної групи, утворюються відповідні гідроксиди, малорозчинні у воді, але у надлишку амоніаку розчиняються з утворенням комплексних амоніакатів: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

§ 20. Класифікація аніонів

Найбільш часто застосовується класифікація, за якою всі аніони поділяються на три аналітичні групи у залежності від розчинності їх солей Барію і Аргентуму.

До *першої аналітичної групи* відносяться аніони SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ та інші. Груповим реагентом на аніони цієї групи є розчин барій хлориду в нейтральному чи слабколужному розчині. Під дією групового реагенту утворюються практично нерозчинні у воді відповідні солі Барію.



До *другої аналітичної групи* аніонів відносяться Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} . Груповим реагентом на аніони цієї групи є розчин AgNO_3 у присутності HNO_3 . При дії групового реагенту утворюються практично нерозчинні у воді і розведеної нітратній кислоті відповідні солі Аргентуму.



До *третьої аналітичної групи* відносяться аніони NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- . На аніони цієї групи групового реагенту немає. Всі солі Барію і Аргентуму з цими аніонами розчинні у воді.

§ 21. Систематичний і дробний хід аналізу

Якби для виявлення кожного катіона був специфічний реагент, який давав би певний зовнішній ефект тільки з цим катіоном, то таким методом можна було б виявити всі катіони почергово у складній суміші, не розділяючи їх. Але число таких специфічних реагентів незначне. Хід аналізу катіонів, коли із складної їх суміші у

розчині визначається певний катіон без попереднього розділення із окремої частки розчину за допомогою специфічних реакцій називається *дробним аналізом*.

Дробне виявлення катіонів проводять здебільшого у два прийоми: спочатку за допомогою підходящих реакцій виділяють йон, який визначається, або маскують йони, які заважають його виявленню, а потім, виконуючи характерну реакцію, переконуються у присутності його в досліджуваному розчині.

Але на практиці доводиться проводити аналіз суміші катіонів, які з реагентом дають схожі реакції і заважають виявленню один одного. У такому разі виявлення певного йона може проводитися тільки після відділення тих йонів, які заважають цьому виявленню. Така послідовність розділення і виявлення йонів називається *систематичним ходом аналізу*. Певна послідовність аналітичних операцій виділення і виявлення йонів є характерною особливістю такого шляху аналізу. Для проведення аналізу таким шляхом спочатку береться невелика порція розчину, яка досліджується на наявність чи відсутність окремих груп йонів. Потім за допомогою групових реагентів із значної частини розчину відділяються цілі групи йонів, і виявлення окремих йонів проводиться в межах виділеної групи на відповідному етапі систематичного ходу аналізу.

Застосування групових реагентів і відділення йонів цілими групами має велике значення. Якщо якась група йонів відсутня, то це можна легко виявити за допомогою групового реагенту.

Проведення систематичного ходу аналізу пов'язано з тривалими операціями осадження, фільтрування, промивання осадів, повторного розчинення і іншими операціями, на що витрачається багато часу.

Дробний аналіз у порівнянні із систематичним відзначається швидкістю виконання. Він дозволяє виявити йони минаючи тривалі операції послідовного відділення одних йонів від інших. Особливо велике значення має дробний аналіз при визначенні обмеженого числа йонів, що містяться в суміші, склад якої приблизно відомий. У даному разі немає потреби у повному аналізі досліджуваного зразка, треба лише встановити наявність чи відсутність у ньому певних компонентів.

§ 22. Умови проведення якісних реакцій

При проведенні реакцій виявлення і відділення йонів треба дотримуватись певних оптимальних умов, за яких реакція відбувається найкраще. Якщо умови проведення реакцій відрізняються від оптимальних, то відділення групи йонів чи виявлення окремого йона може не відбутися навіть за наявності їх у розчині. Особливо важливо підтримувати оптимальні умови при відділенні груп йонів у систематичному ході аналізу.

Перш за все слід дотримуватись необхідного значення pH розчину. Треба мати на увазі, що під час проходження реакції кислотність середовища може змінюватися. Отже треба вміти підтримувати кислотність на певному рівні, оптимальному для даної реакції.

У більшості випадків нагрівання сприяє протіканню реакцій, але деякі з них слід проводити на холоді.

Для кожної реакції є деяка мінімальна концентрація йона, що визначається, у розчині, нижче якої він не може бути виявлений цією реакцією. Тому інколи перед виявленням певного йона доводиться підвищувати його концентрацію шляхом упарювання розчину.

Майже завжди при додаванні реактивів до досліджуваного розчину суміш треба ретельно перемішувати для створення однорідних умов у всьому об'ємі реакційної суміші.

§ 23. Чутливість аналітичних реакцій

Чутливість аналітичної реакції визначається найменшою кількістю речовини (йона), яку можна виявити за допомогою даного реагенту.

Чутливість реакції може бути виражена через мінімум відкривання, граничну концентрацію, або граничне розведення, мінімальний об'єм гранично розведеного розчину, межу виявлення, показник чутливості.

Мінімумом відкривання називається найменша маса речовини (йона), яку при певних умовах можна відкрити за допомогою даного реагенту. Мінімум відкривання виражається в $мкг$ ($10^{-6}г$), $нг$ ($10^{-9}г$), $пг$ ($10^{-12}г$) речовини.

Гранична концентрація – відношення одиниці маси речовини, яку виявляють, до найбільшої маси розчинника, вираженої в тих же одиницях. Якщо розчинник – вода, то масу води, виражену в грамах,

можна замінити числом кубічних сантиметрів її, оскільки густина води при температурах проведення таких вимірювань мало відрізняються від одиниці.

Величина, обернена граничній концентрації, називається *граничним розведенням розчину* або *чутливістю визначення*. Вона показує, в якому найбільшому об'ємі, вираженому в см^3 , досліджуваного водного розчину міститься 1г речовини, яка визначається.

Мінімальний об'єм гранично розведеного розчину – об'єм досліджуваного розчину, який містить мінімум відкривання.

Межа виявлення – найменша маса речовини, яку можна виявити певною реакцією із заданою ймовірністю. Для впевненого виявлення ймовірність повинна дорівнювати одиниці. Тому практично користуються межею виявлення при ймовірності, що дорівнює одиниці. Це найменший вміст речовини, яку виявляють, при якому проявлення ефекту реакції настільки інтенсивне, що завжди одержують позитивний результат.

Відомі аналітичні реакції, за допомогою яких досягається межа виявлення 10^{-7} г речовини в 1см^3 розчину.

Показник чутливості – від'ємний десятковий логарифм межі виявлення.

Чутливість реакції залежить від рН розчину, температури, йонної сили розчину, наявності конкурентних реакцій, методу і способу виконання виявлення речовини, об'єму розчину, який аналізується, і інших факторів. За чутливістю реакції можна приблизно визначити вміст речовини, яка виявляється, або її концентрацію в розчині.

РОЗДІЛ 5

ЗАДАЧІ З ЯКІСНОГО АНАЛІЗУ

§ 24. Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Обчислити граничне розведення, межу виявлення, граничну концентрацію і показник чутливості, якщо 0,005мкг речовини калій катіона можна виявити у розчині об'ємом 0,05см³.

Дано:

$$m_{\min}(\text{K}^+) = 0,005 \text{ мкг}$$

$$V_{\min}(\text{K}^+(\text{p})) = 0,05 \text{ см}^3$$

$$V_{\text{гран}}(\text{K}^+(\text{p})) - ?$$

$$C_{\text{гран}}(\text{K}^+) - ?$$

$$C_{\min 1}(\text{K}^+) - ?$$

$$pD - ?$$

Розв'язування

1. Визначення граничного розведення.

$$V_{\text{гран}}(\text{K}^+(\text{p})) = [V_{\min}(\text{K}^+(\text{p})) \cdot 10^6] : m_{\min}(\text{K}^+) = (0,05 \text{ см}^3 \cdot 10^6 \text{ мкг/г}) : 0,005 \text{ мкг} = 1 \cdot 10^7 \text{ см}^3/\text{г}$$

2. Визначення граничної концентрації.

$$C_{\text{гран}}(\text{K}^+) = 1 : V_{\text{гран}}(\text{K}^+(\text{p})) = 1 \text{ г} : 1 \cdot 10^7 \text{ см}^3 = 1 : 1 \cdot 10^7 \text{ г/см}^3$$

3. Визначення межі виявлення.

$$C_{\min 1}(\text{K}^+) = 1 \text{ г} : 1 \cdot 10^7 \text{ см}^3 = 1 \cdot 10^{-7} \text{ г/см}^3$$

4. Визначення показника чутливості.

$$pD = -\lg C_{\min 1}(\text{K}^+) = -\lg 1 \cdot 10^{-7} = 7.$$

Приклад 2. Визначити масу речовини BaCl₂·2H₂O, що викристалізується при охолодженні насиченого при 100°C розчину

барій хлориду масою 794г до 10°C, якщо коефіцієнти розчинності його дорівнюють 0,588 при 100°C і 0,357 при 10°C.

Дано:

$$m(\text{BaCl}_2(\text{p})) = 794\text{г} \quad M(\text{BaCl}_2) = 208\text{г/моль}$$

$$K_s^{100^\circ\text{C}} = 0,588 \quad M(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 244\text{г/моль}$$

$$K_s^{10^\circ\text{C}} = 0,357$$

$$m(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) - ?$$

Розв'язування

1. Визначення маси речовини BaCl_2 , що міститься в насиченому при 100°C розчині.

$$m(\text{BaCl}_2) = \frac{58,8 \cdot 794}{158,8} = 294\text{г}$$

2. Визначення маси води у розчині, насиченому при 100°C.

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 794\text{г} - 294\text{г} = 500\text{г}$$

3. Визначення маси речовини $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, що викристалізується при 10°C. Позначимо масу $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, яка викристалізується при 10°C, за x , тобто:

$$m(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = x \text{ г.}$$

Тоді маса води, що міститься в x г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, дорівнює: $m(\text{H}_2\text{O}) = 36x:244 = 0,1475 \cdot x$ г, а в розчині залишиться $(500 - 0,1475 \cdot x)$ г води.

Маса BaCl_2 , яка міститься в x г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, дорівнює: $m(\text{BaCl}_2) = 208x:244 = 0,8525x$ г, а у розчині залишиться $(294 - 0,8525x)$ г барій хлориду.

Таким чином, є рівність:

У 100г води розчиняється 35,7г BaCl_2 ,

у $(500 - 0,1475x)$ г води – $(294 - 0,8525x)$ г BaCl_2 .

$$\text{Тоді } (294 - 0,8525x) = \frac{35,7 \cdot (500 - 0,1475x)}{100};$$

$$100 \cdot (294 - 0,8525x) = 35,7 \cdot (500 - 0,1475x);$$

$$x = 144,4; m(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 144,4\text{г.}$$

Приклад 3. У воді масою 1кг розчинено калій гідроксид масою 560г. Знайти молярні частки речовин калій гідроксиду і води у розчині.

Дано:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 1\text{кг}$$

$$m(\text{KOH}) = 560\text{г}$$

$$\chi(\text{KOH}) - ?$$

$$\chi(\text{H}_2\text{O}) - ?$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18\text{г/моль}$$

$$M(\text{KOH}) = 56\text{г/моль}$$

Розв'язування

1. Визначення кількості речовини калій гідроксиду в розчині.

$$n(\text{KOH}) = \frac{m(\text{KOH})}{M(\text{KOH})} = \frac{560\text{г}}{56\text{г/моль}} = 10\text{моль}$$

2. Визначення кількості речовини води в розчині.

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1000\text{г}}{18\text{г/моль}} = 55,5\text{ моль.}$$

3. Визначення молярної частки речовини калій гідроксиду в розчині.

$$\chi(\text{KOH}) = \frac{n(\text{KOH})}{n(\text{KOH}) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{10\text{моль}}{(10 + 55,5)\text{моль}} = 0,1530, \text{ або } 15,30\%$$

4. Визначення молярної частки води в розчині.

$$\chi(\text{H}_2\text{O}) = \frac{55,5}{65,5} = 0,8470 \text{ або } 84,70\%.$$

Приклад 4. Є розчин фосфатної кислоти з масовою часткою речовини H_3PO_4 38,17%. Густина розчину становить $1,24\text{г/см}^3$. Розрахувати молярну масу еквівалента речовини H_3PO_4 у розчині, якщо молярна концентрація еквівалента речовини H_3PO_4 у розчині $9,6580\text{ моль/дм}^3$.

Дано:

$$w(\%)(\text{H}_3\text{PO}_4) = 38,17$$

$$\rho(\text{H}_3\text{PO}_4(\text{р})) = 1,24\text{г/см}^3$$

$$c(f_{\text{екв}}(\text{H}_3\text{PO}_4)\text{H}_3\text{PO}_4) = 9,6580\text{ моль/дм}^3$$

$$M(f_{\text{екв}}(\text{H}_3\text{PO}_4)\text{H}_3\text{PO}_4) - ?$$

Розв'язування

1. Визначення молярної маси еквівалента речовини H_3PO_4 .

$$c(f_{\text{екв}}(\text{H}_3\text{PO}_4)\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{10 \cdot w(\%)(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot \rho(\text{H}_3\text{PO}_4(\text{р}))}{M(f_{\text{екв}}(\text{H}_3\text{PO}_4)\text{H}_3\text{PO}_4)}$$

$$M(f_{екв}(\text{H}_3\text{PO}_4)\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{10 \cdot w(\%)(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot \rho(\text{H}_3\text{PO}_4(\text{p}))}{c(f_{екв}(\text{H}_3\text{PO}_4)\text{H}_3\text{PO}_4)} =$$

$$= \frac{10 \cdot 38,17 \cdot 1,24}{9,6580} = 49 \text{ г/моль}$$

Отже, $M(f_{екв}(\text{H}_3\text{PO}_4)\text{H}_3\text{PO}_4) = 49 \text{ г/моль}$; $M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98 \text{ г/моль}$

Відомо, що $M(f_{екв}(X)X) = f_{екв}(X) \cdot M(X)$, тоді $M(f_{екв}(\text{H}_3\text{PO}_4)\text{H}_3\text{PO}_4) = f_{екв}(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4)$

$$f_{екв}(\text{H}_3\text{PO}_4) = M(f_{екв}(\text{H}_3\text{PO}_4)\text{H}_3\text{PO}_4) / M(\text{H}_3\text{PO}_4)$$

$$f_{екв}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 49 \text{ г/моль} : 98 \text{ г/моль} = 1/2$$

Отже, $f_{екв}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/2$. Тоді $M(1/2\text{H}_3\text{PO}_4) = 49 \text{ г/моль}$.

Приклад 5. У воді масою 60г розчинили сульфатну кислоту масою 40г. Використовуючи ці дані, виразити склад розчину і концентрацію H_2SO_4 всіма відомими способами.

1. Масова частка (%) розчиненої речовини в розчині.

Дано:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 60 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 40 \text{ г}$$

$$w(\%)(\text{H}_2\text{SO}_4) - ?$$

$$w(\%)(\text{H}_2\text{SO}_4) = m(\text{H}_2\text{SO}_4) : [m(\text{H}_2\text{SO}_4) + m(\text{H}_2\text{O})] \cdot 100 =$$

$$= 40 \text{ г} : (40 \text{ г} + 60 \text{ г}) \cdot 100 = 40,00\%$$

2. Мольна частка (%) розчиненої речовини в розчині.

Дано:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 60 \text{ г}$$

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,08 \text{ г/моль}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 40 \text{ г}$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02 \text{ г/моль}$$

$$\chi(\%)(\text{H}_2\text{SO}_4) - ?$$

$$\chi(\%)(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{H}_2\text{SO}_4) : [n(\text{H}_2\text{SO}_4) + n(\text{H}_2\text{O})] \cdot 100 =$$

$$= (40 \text{ г} : 98,08 \text{ г/моль}) : [40 \text{ г} : 98,08 \text{ г/моль} + 60 \text{ г} : 18,02 \text{ г/моль}] \cdot 100 =$$

$$= 0,408 \text{ моль} : (0,408 \text{ моль} + 3,330 \text{ моль}) \cdot 100 = 10,91\%$$

3. Моляльність розчину (відношення числа молів розчиненої речовини, що припадає на 1кг розчинника).

Дано:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 60 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 40 \text{ г}$$

$$b(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}) - ?$$

$$b(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{SO}_4) : m(\text{H}_2\text{O}) = [m(\text{H}_2\text{SO}_4) : M(\text{H}_2\text{SO}_4)] : m(\text{H}_2\text{O}) =$$

$$= (40 \text{ г} : 98,08 \text{ г/моль}) : 0,06 \text{ кг} = 6,797 \text{ моль/кг}$$

4. Сольватне число розчиненої речовини в розчині.

Дано:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 60\text{г}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 40\text{г}$$

$$h(\text{H}_2\text{SO}_4) - ?$$

$$\begin{aligned} h(\text{H}_2\text{SO}_4) &= n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \\ &= (1000\text{г} : 18,02\text{г/моль}) : (40\text{г} / 60\text{г} \cdot 1000\text{г} : 98,08\text{г/моль}) = \\ &= 55,50\text{моль} : 6,797\text{моль} = 8,16. \end{aligned}$$

5. Молярна концентрація розчиненої речовини в розчині.

Дано:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 60\text{г}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 40\text{г}$$

$$w(\%)(\text{H}_2\text{SO}_4) = 40,00$$

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) - ?$$

З довідника: густина розчину ρ сульфатної кислоти з масовою часткою речовини 40% становить $1,303\text{г/см}^3$

$$\begin{aligned} c(\text{H}_2\text{SO}_4) &= 10 \cdot w(\%)(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \rho(\text{H}_2\text{SO}_4(\text{p})) / M(\text{H}_2\text{SO}_4) = \\ &= 10 \cdot 40,00\% \cdot 1,303\text{г/см}^3 / 98,08\text{г/моль} = 5,3140\text{моль/дм}^3. \end{aligned}$$

6. Молярна концентрація еквівалента речовини H_2SO_4 у розчині за умови, що цей розчин буде використано для реакції сульфатної кислоти, у якій фактор еквівалентності дорівнює $1/2$.

Дано:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 60\text{г}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 40\text{г}$$

$$c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) - ?$$

$$w(\%)(\text{H}_2\text{SO}_4) = 40,00$$

$$\rho(\text{H}_2\text{SO}_4(\text{p})) = 1,303\text{г/см}^3$$

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,08\text{г/моль}$$

$$M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 49,04\text{г/моль}$$

$$\begin{aligned} c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) &= 10 \cdot w(\%)(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \rho(\text{H}_2\text{SO}_4(\text{p})) / M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = \\ &= 10 \cdot 40,00\% \cdot 1,303\text{г/см}^3 / 49,04\text{г/моль} = 10,6281\text{моль/дм}^3. \end{aligned}$$

Приклад 6. До 20см^3 розчину аргентум нітрату, $c(\text{AgNO}_3) = 0,40\text{моль/дм}^3$, додали 40см^3 розчину калій ціаніду, $c(\text{KCN}) = 0,50\text{моль/дм}^3$. Обчислити рівноважну молярну концентрацію речовини аргентум-іонів у суміші, якщо константа нестійкості аніона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ становить $1,0 \cdot 10^{-21}$.

Дано:

$$V(\text{AgNO}_3) = 20\text{см}^3$$

$$c(\text{AgNO}_3) = 0,40\text{моль/дм}^3$$

$$V(\text{KCN}) = 40\text{см}^3$$

$$c(\text{KCN}) = 0,50\text{моль/дм}^3$$

$$K_n[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 1,0 \cdot 10^{-21}$$

$$[\text{Ag}^+] - ?$$

Розв'язування

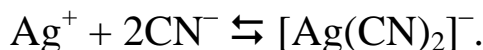
Визначаються молярні концентрації кожної речовини після змішування розчинів.

Загальний об'єм суміші після змішування становить 60см^3 .

$$c(\text{AgNO}_3) = (0,40 \cdot 20) / 60 = 0,13 \text{ моль/дм}^3; \quad c(\text{Ag}^+) = 0,13 \text{ моль/дм}^3.$$

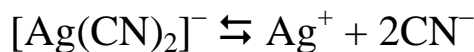
$$c(\text{KCN}) = (0,50 \cdot 40) / 60 = 0,33 \text{ моль/дм}^3; \quad c(\text{CN}^-) = 0,33 \text{ моль/дм}^3.$$

Молярна концентрація речовини калій ціаніду по відношенню до молярної концентрації аргентум нітрату є в надлишку, тому у розчині може відбуватися процес комплексоутворення:



Цей процес зворотний, який кількісно можна охарактеризувати константою нестійкості комплексного йона.

Визначаємо рівноважну концентрацію Ag^+ у суміші.



$$1 \text{ моль} \quad 1 \text{ моль} \quad 2 \text{ моль}$$

$$c_{\text{рівн.}} \quad x \text{ моль} \quad 2x \text{ моль}$$

$$K_n[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}$$

$$[\text{Ag}^+] = x \text{ моль};$$

$$[\text{CN}^-] = c(\text{CN}^-) - 2(c(\text{Ag}^+) - x);$$

$$[\text{CN}^-] = 0,33 - 2 \cdot (0,13 - x) = 0,33 - 2 \cdot 0,13 = 0,07 \text{ моль/дм}^3;$$

$$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = c(\text{Ag}^+) - x = (0,13 - x) \text{ моль/дм}^3.$$

Оскільки x – мала величина у порівнянні з молярною концентрацією Ag^+ , то значенням x можна знехтувати.

$$1,0 \cdot 10^{-21} = \frac{x \cdot (0,07)^2}{0,13}; \quad x = 2,65 \cdot 10^{-20}.$$

Рівноважна концентрація аргентум-іонів у розчині

$$[\text{Ag}^+] = 2,65 \cdot 10^{-20} \text{ моль/дм}^3.$$

Приклад 7. Молярна концентрація речовини H^+ -іонів у розчині ацетатної кислоти ($c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$) становить $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$. Обчислити константу і ступінь дисоціації кислоти.

Дано:

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$$

$$[\text{H}^+] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$$

$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = ?$$

$$\alpha = ?$$

Розв'язування



У стані рівноваги $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = c \cdot \alpha$; $a[\text{CH}_3\text{COOH}] = c - c \cdot \alpha$

$$K_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{1,3 \cdot 10^{-3} \cdot 1,3 \cdot 10^{-3}}{0,1 - 1,3 \cdot 10^{-3}} = 1,71 \cdot 10^{-5}$$

$$K_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = \alpha^2 \cdot c(\text{CH}_3\text{COOH});$$

$$\alpha = \sqrt{K_0(\text{CH}_3\text{COOH})/c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \sqrt{1,71 \cdot 10^{-5} / 0,1} = 0,0171 \text{ (1,71\%)}$$

Приклад 8. Розрахувати активність натрій-іонів і сульфат-іонів у розчині, в 1 дм^3 якого міститься $0,005$ натрій сульфату і $0,02$ моль ацетатної кислоти.

Дано:

$$c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,005 \text{ моль/дм}^3$$

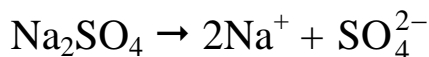
$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,02 \text{ моль/дм}^3$$

$$a(\text{Na}^+) - ?$$

$$a(\text{SO}_4^{2-}) - ?$$

Розв'язування

Визначаються молярні концентрації Na^+ і SO_4^{2-} у розчині.



	<i>1 моль</i>	<i>2 моль</i>	<i>1 моль</i>
<i>с_{ривн.}</i>		<i>(0,005 \cdot 2)</i>	<i>0,005</i>
		<i>моль</i>	<i>моль</i>

$$[\text{Na}^+] = 0,01 \text{ моль/дм}^3; [\text{SO}_4^{2-}] = 0,005 \text{ моль/дм}^3.$$

Дисоціацією молекул ацетатної кислоти нехтують, оскільки ацетатна кислота – слабкий електроліт і участь її у створенні йонної сили не суттєва.

Розраховують йонну силу розчину.

$$\mu = 3c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 3 \cdot 0,005 = 0,015 \text{ моль/дм}^3.$$

Коефіцієнт активності йонів Na^+ за цієї йонної сили $f(\text{Na}^+) = 0,89$, а йонів SO_4^{2-} – $f(\text{SO}_4^{2-}) = 0,63$ (з довідника).

Далі розраховують активності йонів Na^+ і SO_4^{2-} у розчині.

$$a(\text{Na}^+) = [\text{Na}^+] \cdot f(\text{Na}^+) = 0,01 \cdot 0,89 = 8,9 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3;$$

$$a(\text{SO}_4^{2-}) = [\text{SO}_4^{2-}] \cdot f(\text{SO}_4^{2-}) = 0,005 \cdot 0,63 = 3,15 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

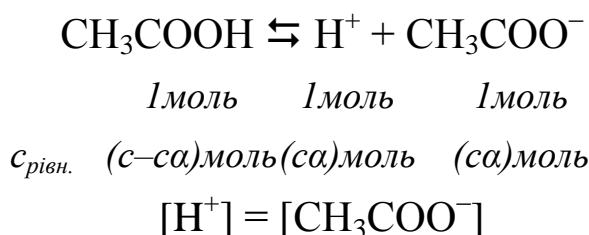
Приклад 9. Розрахувати ступінь дисоціації і рН у розчині ацетатної кислоти ($c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,2 \text{ моль/дм}^3$) з урахуванням коефіцієнтів активності.

Дано:

$$\frac{c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,2 \text{ моль/дм}^3}{\alpha - ?; \text{ рН} - ?} \quad K_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}. (\mu=0)$$

Розв'язування

Визначають наближену молярну концентрацію іонів H^+ у розчині.



Оскільки ступінь дисоціації – мала величина, то допускають, що рівноважна концентрація CH_3COOH дорівнює початковій молярній концентрації ацетатної кислоти, тобто $[\text{CH}_3\text{COOH}] = c(\text{CH}_3\text{COOH})$.

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_0(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \sqrt{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2} = 1,87 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{H}^+] = 1,87 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

Далі визначають йонну силу розчину.

Оцтова кислота – бінарний електроліт, тому

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1,87 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3 \text{ і } \mu = 1,87 \cdot 10^{-3}.$$

За рівнянням Девіса визначають точне значення константи дисоціації CH_3COOH .

$$pK = pK^0 - \Delta z^2 \cdot 0,5 \cdot \left[\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,2\mu \right]$$

$$\Delta z^2 = \sum n z^2 \text{ продуктів реакції} - \sum m z^2 \text{ вихідних речовин} = 1 + 1 - 0 = 2$$

$$pK = 4,76 - 2 \cdot 0,5 \cdot \left[\frac{\sqrt{1,87 \cdot 10^{-3}}}{1 + \sqrt{1,87 \cdot 10^{-3}}} - 0,2 \cdot 1,87 \cdot 10^{-3} \right] = 4,72$$

$$K_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,92 \cdot 10^{-5}.$$

Визначають молярну концентрацію іонів H^+ з урахуванням активності.

$$[\text{H}^+]_a = \sqrt{1,92 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2} = 1,96 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{H}^+]_a = 1,96 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

Далі визначають p_aH розчину і ступінь дисоціації CH_3COOH .

$$p_aH = -\lg[\text{H}^+]_a = -\lg 1,96 \cdot 10^{-3} = 2,71$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}} = \sqrt{\frac{1,92 \cdot 10^{-5}}{0,2}} = 9,8 \cdot 10^{-3} \text{ або } 0,98\%$$

$$p_aH = 2,71$$

$$\alpha = 0,98\%$$

Приклад 10. Як зміниться pH і ступінь дисоціації амоній гідроксиду у розчині з $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,0 \text{ моль/дм}^3$ після додавання до розчину речовини амоній хлориду в такій кількості, щоб молярна концентрація речовини амоній хлориду в розчині стала $0,2 \text{ моль/дм}^3$?

Дано:

$$c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,0 \text{ моль/дм}^3$$

$$K_d(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

$$c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,2 \text{ моль/дм}^3$$

$$pH_1 - ? \quad \alpha_1 - ?$$

$$pH_2 - ? \quad \alpha_2 - ?$$

Розв'язування

Визначення молярної концентрації гідроксид-іонів у розчині $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до додавання солі:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 1,0} = 4,20 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

Визначення ступеня дисоціації амоній-гідроксиду:

$$\alpha = (4,20 \cdot 10^{-3} / 1,0) \cdot 100 = 0,42\%$$

Визначення pOH розчину:

$$pOH = -\lg 4,20 \cdot 10^{-3} = 2,38$$

Визначення pH розчину:

$$pH = 14 - pOH = 14 - 2,38 = 11,62$$

Визначення молярної концентрації гідроксид-іонів у розчині після додавання солі NH_4Cl :

$$[\text{OH}^-] = 1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 1,0 / 0,2 = 8,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$$

Визначення ступеня дисоціації амоній гідроксиду після додавання солі NH_4Cl :

$$\alpha = (8,8 \cdot 10^{-5} / 1,0) \cdot 100 = 0,009\%$$

Визначення pOH розчину після додавання солі NH_4Cl :

$$pOH = -\lg 8,8 \cdot 10^{-5} = 4,06$$

Визначення pH розчину після додавання солі NH_4Cl :

$$pH = 14 - pOH = 14 - 4,06 = 9,94$$

Після додавання до 1,0М розчину амоній гідроксиду амоній хлориду рН зміниться з 11,62 до 9,94, а ступінь дисоціації зменшиться з 0,42% до 0,009%.

Приклад 11. Розрахувати, як зміниться рН, якщо до 400см³ буферного розчину з молярними концентраціями амоній гідроксиду 0,2моль/дм³ і амоній хлориду 0,3моль/дм³ додати 100см³ розчину NaOH з молярною концентрацією натрій гідроксиду 0,05моль/дм³.

Дано:

$$V(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}) = 400\text{см}^3 \quad K_d(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

$$c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0,2\text{моль/дм}^3$$

$$c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,3\text{моль/дм}^3$$

$$V(\text{NaOH}) = 100\text{см}^3$$

$$c(\text{NaOH}) = 0,05\text{моль/дм}^3$$

$$\Delta p\text{H} = ?$$

Розв'язування

Допускають, що $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \approx c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0,2\text{моль/дм}^3$; $[\text{NH}_4\text{Cl}] \approx c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,3\text{моль/дм}^3$.

Визначають молярну концентрацію гідроксид-іонів у буферному розчині:

$$[\text{OH}^-] = K_d(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot \frac{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{c(\text{NH}_4\text{Cl})} = 1,76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,2}{0,3} = 1,17 \cdot 10^{-5}\text{моль/дм}^3$$

Визначають рОН і рН буферної системи:

$$p\text{OH} = -\lg[\text{OH}^-] = 1,7 \cdot 10^{-5} = 4,93; p\text{H} = 14 - p\text{OH} = 14 - 4,93 = 9,07.$$

Додавання розчину натрій гідроксиду викликає перетворення частини амоній-іонів в амоніак.

Визначають молярні концентрації амоніаку і амоній хлориду у розчині після додавання натрій гідроксиду:

$$c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{0,2 \cdot 400 + 0,05 \cdot 100}{400 + 100} = 0,17\text{моль/дм}^3$$

$$c(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{0,3 \cdot 400 - 0,05 \cdot 100}{400 + 100} = 0,23\text{моль/дм}^3$$

Визначають молярну концентрацію гідроксид-іонів у буферному розчині після додавання розчину натрій гідроксиду:

$$[\text{OH}^-] = K_d(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot \frac{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{c(\text{NH}_4\text{Cl})} = 1,76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,17}{0,23} = 1,3 \cdot 10^{-5}\text{моль/дм}^3$$

Визначають pOH і pH буферної системи після додавання розчину лугу:

$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg 1,3 \cdot 10^{-5} = 4,87;$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 4,87 = 9,13.$$

При додаванні лугу $\Delta pH = 9,13 - 9,07 = 0,06$.

Тобто, при додаванні до буферних систем невеликих кількостей сильних основ або сильних кислот pH буферної системи змінюється в дуже незначній мірі.

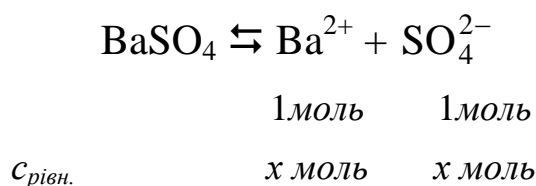
Приклад 12. Обчислити, у скільки разів розчинність (моль/дм³) барій сульфату в насиченому водному розчині більша, ніж у водному розчині натрій сульфату з концентрацією Na_2SO_4 0,05 моль/дм³

Дано:

$$\frac{BaSO_4, c(Na_2SO_4)=0,05 \text{ моль/дм}^3}{c(BaSO_4, H_2O)} - ? \quad DP(BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

Розв'язування

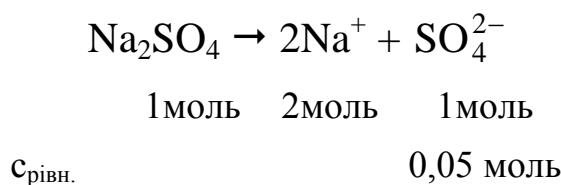
У насиченому водному розчині встановлюється рівновага:



$$DP(BaSO_4) = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]; 1,1 \cdot 10^{-10} = x^2; x = 1,05 \cdot 10^{-5}.$$

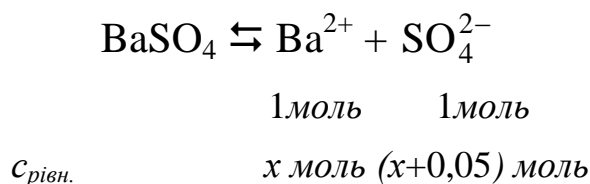
$$[Ba^{2+}] = c(BaSO_4). \text{ Отже, } c(BaSO_4, H_2O) = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

Далі визначається молярна концентрація SO_4^{2-} -іонів у розчині натрій сульфату з $c(Na_2SO_4)=0,05$ моль/дм³:



$$\text{Отже, } c(SO_4^{2-}) = 0,05 \text{ моль/дм}^3.$$

Визначається розчинність барій сульфату у розчині натрій сульфату з $c(Na_2SO_4)=0,05$ моль/дм³:



$$DP(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]; 1,1 \cdot 10^{-10} = x \cdot (x+0,05)$$

Оскільки величина x у загальній рівноважній молярній концентрації сульфат-іонів у порівнянні з $0,05 \text{ моль}$ мала, то нею можна знехтувати і вважати, що рівноважна молярна концентрація сульфат-іонів дорівнює $0,05 \text{ моль/дм}^3$. Тоді:

$$1,1 \cdot 10^{-10} = x \cdot 0,05; x = 2,2 \cdot 10^{-9}$$

$$\text{Отже, } c(\text{BaSO}_4, \text{Na}_2\text{SO}_4) = 2,2 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3$$

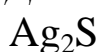
Далі визначається, у скільки разів молярна концентрація барій сульфату у насиченому водному розчині більша, ніж у водному розчині натрій сульфату з $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ моль/дм}^3$.

$$\frac{c(\text{BaSO}_4, \text{H}_2\text{O})}{c(\text{BaSO}_4, \text{Na}_2\text{SO}_4)} = \frac{1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3}{2,2 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3} = 4772$$

Відповідь: у 4772 рази розчинність барій сульфату у воді більша, ніж у водному розчині Na_2SO_4 з $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ моль/дм}^3$.

Приклад 13. Обчислити розчинність аргентум сульфід у розчині хлоридної кислоти ($c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$), насиченому гідроген сульфідом ($c(\text{H}_2\text{S}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$).

Дано:



$$c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$$

$$c(\text{H}_2\text{S}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$$

$$S(\text{Ag}_2\text{S}) - ?$$

$$DP(\text{Ag}_2\text{S}) = 6,3 \cdot 10^{-50};$$

$$K_{\text{д}}^1(\text{H}_2\text{S}) = 1,0 \cdot 10^{-7};$$

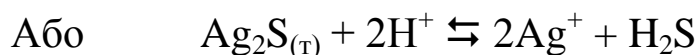
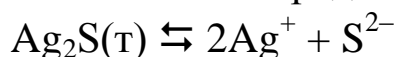
$$K_{\text{д}}^2(\text{H}_2\text{S}) = 2,5 \cdot 10^{-13}.$$

Розв'язування

Визначають молярну концентрацію H^+ -іонів у розчині хлоридної кислоти:

$$[\text{H}^+] = c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3.$$

Визначають частку речовини вільних сульфід-іонів у розчині. Процес розчинення Ag_2S в HCl можна представити таким рівнянням:



$$c(\text{S}^{2-}) = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}]$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{\text{д}}^1(\text{H}_2\text{S}) \cdot K_{\text{д}}^2(\text{H}_2\text{S})}{[\text{H}^+]^2} = \frac{1,0 \cdot 10^{-7} \cdot 2,5 \cdot 10^{-13}}{(0,1)^2} = 2,5 \cdot 10^{-18}$$

$$[S^{2-}] = c(H_2S) \cdot \alpha_2 = 0,1 \cdot 2,5 \cdot 10^{-18} = 2,5 \cdot 10^{-19} \text{ моль/дм}^3$$

Розраховують розчинність аргентум сульфиду.

Якщо S – розчинність Ag_2S , то $[Ag^+] = 2S$

$$\text{Тоді } (2S)^2 \cdot 0,1 = DP(Ag_2S) / \alpha_2 = 6,3 \cdot 10^{-50} / 2,5 \cdot 10^{-19} = 2,52 \cdot 10^{-31}$$

$$S = \sqrt{\frac{DP(Ag_2S)}{\alpha_2 \cdot 0,4}} = \sqrt{\frac{2,52 \cdot 10^{-31}}{0,4}} = 2,51 \cdot 10^{-16}$$

$$S(Ag_2S) = 2,51 \cdot 10^{-16} \text{ моль/дм}^3.$$

Приклад 14. Обчисліть pH у водному розчині натрій ацетату з молярною концентрацією CH_3COONa $0,01 \text{ моль/дм}^3$ за температури $25^\circ C$.

Дано:

$$c(CH_3COONa) = 0,01 \text{ моль/дм}^3 \quad \text{Константа дисоціації оцтової}$$

кислоти –

$$t^\circ = 25^\circ C$$

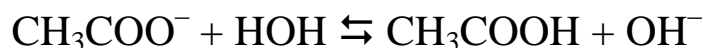
$$K_o(CH_3COOH) = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

$$pH - ?$$

Йонний добуток води за вказаної температури $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$

Розв'язування

Натрій ацетат гідролізується за аніоном.



Визначають константу гідролізу ацетат-іона:

$$K_z(CH_3COO^-) = \frac{K_w}{K_o(CH_3COOH)} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,74 \cdot 10^{-5}} = 5,7 \cdot 10^{-10}$$

Визначають молярну концентрацію H^+ -іонів у розчині:

$$[H^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_z(CH_3COO^-) \cdot c(CH_3COO^-)}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{\sqrt{5,7 \cdot 10^{-10} \cdot 0,01}} = 4,2 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3$$

Визначають pH розчину:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 4,2 \cdot 10^{-9} = 8,38.$$

Приклад 15. Яка маса калій ціаніду розчинена у 10 см^3 водного розчину його, якщо pH розчину становить $11,10$?

Дано:

$$V(KCN) = 10 \text{ см}^3$$

$$K_o(HCN) = 6,2 \cdot 10^{-10}$$

$$pH = 11,10$$

$$m(KCN) - ?$$

Розв'язування

Калій ціанід гідролізується за аніоном.



Визначають молярну концентрацію калій ціаніду в розчині.

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \lg K_{\text{d}}(\text{HCN}) + \frac{1}{2} \lg c(\text{KCN});$$

$$\frac{1}{2} \lg c(\text{KCN}) = \text{pH} - (7 - \frac{1}{2} \lg K_{\text{d}}(\text{HCN})) = \text{pH} - 7 + \frac{1}{2} \lg K_{\text{d}}(\text{HCN});$$

$$\lg c(\text{KCN}) = 2(\text{pH} - 7 + \frac{1}{2} \lg K_{\text{d}}(\text{HCN}));$$

$$\lg c(\text{KCN}) = 2[11,10 - 7 + \frac{1}{2}(-9,19)] = 2 \cdot (-0,495) = -0,99$$

$$c(\text{KCN}) = 0,1026 \text{ моль/дм}^3$$

Далі визначають масу речовини калій ціаніду, що міститься в 10 см^3 цього розчину.

$$m(\text{KCN}) = [M(\text{KCN}) \cdot c(\text{KCN}) \cdot V(\text{KCN})] / 1000;$$

$$m(\text{KCN}) = 65,12 \text{ г/моль} \cdot 0,1026 \text{ моль/дм}^3 \cdot 0,010 \text{ дм}^3 / 1000 = 0,0668 \text{ г}$$

$$m(\text{KCN}) = 0,0668 \text{ г.}$$

Приклад 16. Обчислити константу і ступінь дисоціації формиатної кислоти у водному розчині амоній формиату з молярною концентрацією HCOONH_4 $0,1 \text{ моль/дм}^3$, який має pH 6,50.

Дано:

$$c(\text{HCOONH}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$$

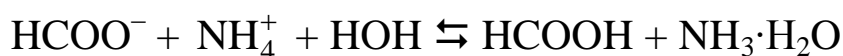
$$\text{pH} = 6,50$$

$$K_{\text{d}}(\text{HCOOH}) - ?$$

$$\alpha - ?$$

Розв'язування.

Амоній формиат гідролізується і за катіоном, і за аніоном.



Визначають константу дисоціації формиатної кислоти:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{w}} + \frac{1}{2} \text{p}K(\text{HCOOH}) - \frac{1}{2} \text{p}K(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O});$$

$$\frac{1}{2} \text{p}K(\text{HCOOH}) = \text{pH} - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{w}} + \frac{1}{2} \text{p}K(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O});$$

$$\text{p}K(\text{HCOOH}) = 2 \cdot (\text{pH} - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{w}} + \frac{1}{2} \text{p}K(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})) = 2 \cdot (6,50 - 7 + 2,38) = -3,76$$

$$K_{\text{d}}(\text{HCOOH}) = 1,74 \cdot 10^{-4}$$

Визначають ступінь дисоціації формиатної кислоти:

$$\alpha = \sqrt{K_{\text{d}}(\text{HCOOH}) / c(\text{HCOOH})} = \sqrt{1,74 \cdot 10^{-4} / 0,1} = 0,0417 \text{ або } 4,17\%.$$

Приклад 17. Визначити напрям окисно-відновної реакції $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$, якщо концентрації компонентів дорівнюють: $c(\text{Fe}^{3+}) = c(\text{Sn}^{2+}) = 0,001 \text{ моль/дм}^3$, $c(\text{Fe}^{2+}) = c(\text{Sn}^{4+}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$.

Розв'язування

За рівнянням Нернста редокс-потенціал системи визначається:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})};$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,771\text{В} \text{ (табличне значення).}$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771\text{В} + \frac{0,059}{1} \cdot \lg \frac{0,001}{0,1} = +0,653\text{В};$$

$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{c(\text{Sn}^{4+})}{c(\text{Sn}^{2+})};$$

$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = +0,15\text{В} \text{ (табличне значення).}$$

$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,15\text{В} - \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{0,01}{0,001} = +0,21\text{В};$$

Редокс-пара з більшим окисно-відновним потенціалом є окисником по відношенню до редокс-пари з меншим окисно-відновним потенціалом.

Отже, в даній окисно-відновній реакції окисником є Fe^{3+} , а відновником Sn^{2+} . Реакція буде проходити в бік утворення Sn^{4+} і Fe^{2+} .

Електрорушійна сила = $E_{ox} - E_{red} = 0,653 - 0,21 = 0,443\text{В} > 0$.

Приклад 18. До розчину CuSO_4 з молярною концентрацією купрум сульфату $0,2 \text{ моль/дм}^3$ додали рівний об'єм розчину амоніаку з $c(\text{NH}_3) = 2,0 \text{ моль/дм}^3$.

Обчислити молярну концентрацію Cu^{2+} в отриманому розчині, якщо вважати, що у розчині утворюється комплексний катіон $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Дано:

$$c(\text{CuSO}_4) = 0,2 \text{ моль/дм}^3$$

Константа нестійкості комплексного йона

$$V(\text{CuSO}_4(\text{p})) = V(\text{NH}_3(\text{p}))$$

$$K_n[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 9,33 \cdot 10^{-13}$$

$$\frac{c(\text{NH}_3) = 2 \text{ моль/дм}^3}{[\text{Cu}^{2+}] - ?}$$

Розв'язування.

Визначають вихідні молярні концентрації кожної речовини після змішування розчинів.

$$c(\text{CuSO}_4)=0,1 \text{ моль/дм}^3; c(\text{NH}_3)=1 \text{ моль/дм}^3.$$

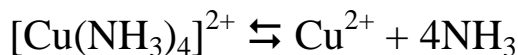
Визначають молярну концентрацію Cu^{2+} -іона у розчині після додавання розчину амоніаку.

При додаванні розчину амоніаку концентрація Cu^{2+} -іонів зменшується внаслідок реакції комплексоутворення:



1 моль 4 моль

Утворений комплексний йон $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ дисоціює як слабкий електроліт:



1 моль 4 моль

с_{рівн.} (0,1-x) моль x моль (0,6-4x) моль

Оскільки рівноважна молярна концентрація речовини $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -іона дорівнює $(0,1-x) \text{ моль/дм}^3$, то молярна концентрація речовини амоніаку при утворенні цього комплексу зменшилась на $4(0,1-x) \text{ моль/дм}^3$. Тоді рівноважна молярна концентрація амоніаку дорівнює $[1-4 \cdot (0,1-x)] \text{ моль/дм}^3$.

$$K_n[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}; 9,33 \cdot 10^{-13} = \frac{x \cdot (0,6 - 4x)^4}{(0,1 - x)}$$

Значення x – мала величина у порівнянні з 0,1 і 0,6, тому значенням x у знаменнику і $(4x)^4$ у чисельнику можна знехтувати. Тоді матимемо:

$$9,33 \cdot 10^{-13} = \frac{x^4 \cdot 0,6}{0,1}; x = 7,2 \cdot 10^{-14}.$$

Отже, $[\text{Cu}^{2+}]$ у розчині комплексної сполуки $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ становить $7,2 \cdot 10^{-14} \text{ моль/дм}^3$, що свідчить про високу стійкість комплексного катіона.

§ 25. Контрольні задачі

1. Мінімум відкривання натрій-іона за реакцією утворення $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ становить $12,5 \text{ мкг}$. Гранична концентрація $1:4000 \text{ г/см}^3$. Розрахувати мінімальний об'єм гранично

розведеного розчину, граничне розведення, межу виявлення та показник чутливості реакції.

Відповідь: $0,05\text{см}^3$; $4000\text{см}^3/\text{г}$; $2,5 \cdot 10^{-4}\text{г}/\text{см}^3$; 3,6.

2. Гранична концентрація калій-іона у розчині для реакції з натрій гідрогентартратом $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ становить $1:1000\text{г}/\text{см}^3$. Яку масу KNO_3 необхідно взяти для приготування 1дм^3 цього розчину?

Відповідь: 2,59г.

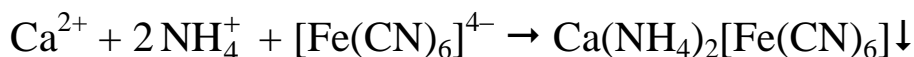
3. Мінімум відкривання Ag^+ -за реакцією

$\text{Mn}^{2+} + 2\text{Ag}^+ + 4\text{OH}^- = \text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{Ag}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ становить 2мкг.

Гранична концентрація $1:25000\text{г}/\text{см}^3$. Обчислити показник чутливості реакції і мінімальний об'єм гранично розведеного розчину.

Відповідь: 4,4; $0,05\text{см}^3$.

4. Мінімум відкривання йона Ca^{2+} за реакцією:



становить 25мкг, межа виявлення $5 \cdot 10^{-4}\text{г}/\text{см}^3$. Обчислити масу речовини кальцій-іона в 1дм^3 , граничну концентрацію, граничне розведення, показник чутливості і мінімальний об'єм гранично розведеного розчину.

Відповідь: $0,5\text{г}/\text{дм}^3$; $1:2000\text{г}/\text{см}^3$; $2000\text{см}^3/\text{г}$; 3,5; $0,05\text{см}^3$

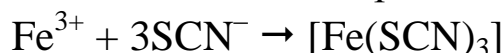
5. Мікрокристалоскопічна реакція відкриття йона Ba^{2+} сульфатною кислотою виходить з розчином об'ємом $0,001\text{см}^3$. Гранична концентрація становить $1:20000\text{г}/\text{см}^3$. Обчислити мінімум відкривання .

Відповідь: 0,05мкг.

6. Мінімум відкривання йона Al^{3+} за допомогою алізарину S становить 0,15мкг. Гранична концентрація $1:333000\text{г}/\text{см}^3$. Обчислити мінімальний об'єм гранично розведеного розчину і молярну концентрацію еквівалента йона Al^{3+} у розчині.

Відповідь: $0,05\text{см}^3$; $3,34 \cdot 10^{-4}\text{моль}/\text{дм}^3$.

7. Мінімум відкривання йона Fe^{3+} за реакцією:



становить 0,25мкг. Гранична концентрація 1:200000г/см³. Обчислити мінімальний об'єм гранично розведеного розчину та межу виявлення Fe³⁺-іона.

Відповідь: 0,05см³; 5·10⁻⁶г/см³.

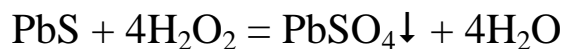
8. Мінімум відкривання йона Fe²⁺ з α,α¹-дипіридиллом становить 0,03мкг. Гранична концентрація 1:1666000г/см³. Обчислити мінімальний об'єм гранично розведеного розчину та межу виявлення ферум(II)-катіона.

Відповідь: 0,05см³; 6·10⁻⁷г/см³.

9. Мінімум відкривання йона Cu²⁺ за допомогою дитизону (дифенілтіокарбазону) становить 0,03мкг. Обчислити мінімальний об'єм гранично розведеного розчину і показник чутливості реакції виявлення купрум(II)-катіона, якщо граничне розведення розчину дорівнює 1667000см³/г.

Відповідь: 0,05см³; 6,22.

10. Мінімум відкривання гідроген пероксиду за реакцією:



становить 0,04мкг. Обчислити граничну концентрацію, якщо мінімальний об'єм гранично розведеного розчину дорівнює 0,05см³.

Відповідь: 1:1250000г/см³.

11. Визначити масу речовини калій хлориду, яка викристалізується при охолодженні до 20°C розчину масою 626,8г, насиченого при 100°C, якщо коефіцієнти розчинності калій хлориду становлять 0,567 при 100°C і 0,34 при 20°C.

Відповідь: 90,8г.

12. Визначити масу води, в якій треба розчинити речовину CuSO₄·5H₂O масою 91г, щоб при 30°C утворився насичений розчин CuSO₄, якщо коефіцієнт розчинності його за цієї температури дорівнює 0,25.

Відповідь: 200,2г.

13. Визначити масу речовини Al₂(SO₄)₃·18H₂O, яка викристалізується при охолодженні насиченого при 100°C розчину

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ масою 945г до 20°C , якщо коефіцієнти розчинності його дорівнюють відповідно 0,890 і 0,364.

Відповідь: 781,7г.

14. Визначити масову частку речовини KCl у насиченому при 20°C розчині калій хлориду, якщо коефіцієнт розчинності KCl за цієї температури дорівнює 0,34.

Відповідь: 25,37%.

15. Визначити масову частку речовини натрій гідроксиду у розчині, який утворюється при розчиненні Na_2O масою 24,8г у розчині масою 350,4г з масовою часткою речовини натрій гідроксиду 8,00%.

Відповідь: 16%.

16. Яку масу бури $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ треба взяти, щоб приготувати водний розчин масою 4кг з масовою часткою $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 5%?

Відповідь: 379,6г.

17. Яку масу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ необхідно додати до розчину об'ємом $0,5\text{дм}^3$ з масовою часткою речовини CuSO_4 4,00% і густиною розчину $1,040\text{г/см}^3$, щоб одержати розчин з масовою часткою речовини CuSO_4 16,00%?

Відповідь: 130г.

18. Газ гідроген хлорид, одержаний дією надлишку концентрованої сульфатної кислоти на тверду речовину натрій хлорид кількістю речовини 2 моль, розчинили у воді об'ємом $0,3\text{дм}^3$. Визначити масову частку речовини гідроген хлориду в отриманому розчині.

Відповідь: 19,57%.

19. До якого об'єму треба розбавити водою розчин сульфатної кислоти об'ємом $1,25\text{дм}^3$, щоб зменшити його молярну концентрацію еквівалента речовини H_2SO_4 від 0,8 до $0,25\text{моль/дм}^3$ ($f_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4)=1/2$)?

Відповідь: 4дм^3 .

20. Розчин натрій гідроксиду об'ємом 2дм^3 з молярною концентрацією речовини NaOH $0,6\text{моль/дм}^3$ змішали з розчином калій

гідроксиду об'ємом 3дм^3 з молярною концентрацією речовини КОН 1моль/дм^3 . Визначити молярну концентрацію кожної речовини в отриманому розчині.

Відповідь: $c(\text{NaOH})=0,24\text{моль/дм}^3$; $c(\text{KOH})=0,60\text{моль/дм}^3$.

21. В одному об'ємі води при 20°C розчиняється 702 об'єми амоніаку (н.у.). Визначити масову частку речовини амоніаку у насиченому при 20°C розчині цього газу у воді.

Відповідь: 34,80%.

22. Залізну платівку масою 100г занурили у розчин купрум(II) сульфату масою 250г з масовою часткою розчиненої речовини CuSO_4 20,00%. Через деякий час платівку вийняли з розчину, промили, висушили і зважили. Її маса стала рівною 102г. Розрахувати масові частки розчинених речовин у розчині після видалення з нього металічної платівки.

Відповідь: $w(\text{FeSO}_4)=15,32\%$; $w(\text{CuSO}_4)= 4,00\%$.

23. При розчиненні сплаву магнію з алюмінієм масою 0,39г у розчині хлоридної кислоти масою 50г з масовою часткою речовини HCl 5% виділився газ об'ємом 448см^3 (н.у.). Обчислити масові частки речовин кожного металу в сплаві і масові частки кожної речовини в отриманому розчині.

Відповідь: 0,12г ; 0,27г; 30,77%; 69,33%.

24. Визначити молярну концентрацію еквівалента речовини HNO_3 у розчині нітратної(V) кислоти з масовою часткою речовини HNO_3 44%, якщо густина розчину дорівнює $1,277\text{г/см}^3$.

Відповідь: $8,9187\text{моль/дм}^3$.

25. Визначити молярну концентрацію еквівалента речовини калій гідроксиду у розчині з масовою часткою речовини КОН 80%, якщо густина розчину дорівнює $1,065\text{г/см}^3$.

Відповідь: $15,2143\text{моль/дм}^3$.

26. Після встановлення рівноваги реакції між ацетатною кислотою і етанолом з початковими кількостями речовин по 1 моль одержали 0,667 моль етилацетату. Обчислити константу рівноваги реакції.

Відповідь: 4,0.

27. Константа рівноваги реакції $A+B \rightleftharpoons D+E$ дорівнює 4. Визначити вихід (%) продукту реакції D , якщо для проведення реакції взяли 3дм^3 розчину речовини A ($c(A)=4,0\text{моль/дм}^3$) і 7дм^3 розчину речовини B ($c(B)=2,0\text{моль/дм}^3$).

Відповідь: 70,00%.

28. У системі $A+2B \rightleftharpoons C$ рівноважні концентрації становлять (в моль/дм^3): $[A]=0,06$; $[B]=1,12$; $[C]=0,216$. Знайти початкові молярні концентрації речовин A і B .

Відповідь: $c(A)=0,276\text{моль/дм}^3$; $c(B)=0,552\text{моль/дм}^3$.

29. За деякої температури швидкість прямої реакції $A_2+B_2 \rightleftharpoons 2AB$ становить 0,16, зворотної - 0,0047. Знайти значення константи рівноваги цієї реакції.

Відповідь: 34.

30. Ступінь дисоціації ацетатної кислоти у водному розчині з молярною концентрацією CH_3COOH $0,1\text{моль/дм}^3$ становить 1,3%. Знайти масу речовини гідроген-іонів у цьому розчині об'ємом 1дм^3 .

Відповідь: $1,32 \cdot 10^{-3}\text{г}$.

31. Константа дисоціації гідроген ціаніду у водному розчині становить $5 \cdot 10^{-10}$. Визначити молярну концентрацію речовини гідроген-іонів у розчині ціанідної кислоти $c(\text{HCN})=0,5\text{моль/дм}^3$.

Відповідь: $1,58 \cdot 10^{-5}$.

32. Визначити константу дисоціації ацетатної кислоти у розчині з масовою часткою речовини CH_3COOH 3% і ступенем дисоціації 0,6%.

Відповідь: $1,8 \cdot 10^{-5}$.

33. Буферна суміш утворена з 50см^3 розчину CH_3COOH ($c(\text{CH}_3\text{COOH})=0,1\text{моль/дм}^3$) і 20см^3 розчину CH_3COONa ($c(\text{CH}_3\text{COONa})=0,2\text{моль/дм}^3$). Обчислити молярну концентрацію гідроген-іонів у цьому розчині і pH розчину.

Відповідь: $2,17 \cdot 10^{-5}\text{моль/дм}^3$; 4,66.

34. Обчислити активність йонів Mg^{2+} і Al^{3+} у розчині, в 1дм^3 якого міститься 0,1 моль MgSO_4 і $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

Відповідь; $a(\text{Mg}^{2+})=0,063\text{моль/дм}^3$; $a(\text{Al}^{3+})=0,018\text{моль/дм}^3$.

35. Визначити молярну концентрацію речовини амоній гідроксиду ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) у розчині, якщо ступінь дисоціації його дорівнює 1,3%.

Відповідь: $1,041 \text{ моль/дм}^3$.

36. Визначити активність гідроксид-іонів у розчині натрій гідроксиду з молярною концентрацією речовини NaOH $0,06 \text{ моль/дм}^3$.

Відповідь: $0,05 \text{ моль/дм}^3$.

37. Яку кількість речовини ацетатної кислоти необхідно додати до 1 дм^3 розчину натрій ацетату з молярною концентрацією речовини 1 моль/дм^3 , щоб $p\text{H}$ отриманого розчину став 7,0?

Відповідь: $0,00575 \text{ моль}$.

38. Визначити константу дисоціації HClO , якщо ступінь дисоціації його у розчині з молярною концентрацією речовини HClO $0,2 \text{ моль/дм}^3$ становить 0,053%.

Відповідь: $5,62 \cdot 10^{-8}$.

39. Обчислити $p\text{H}$ у розчині амоній гідроксиду з молярною концентрацією речовини $0,01 \text{ моль/дм}^3$.

Відповідь: 10,62.

40. Визначити $c(\text{H}^+)$, $c(\text{HSO}_4^-)$, $c(\text{SO}_4^{2-})$, у розчині H_2SO_4 з молярною концентрацією речовини H_2SO_4 $0,01 \text{ моль/дм}^3$.

Відповідь: $c(\text{H}^+) = 1,45 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$; $c(\text{HSO}_4^-) = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$;
 $c(\text{SO}_4^{2-}) = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$.

41. Обчислити $p\text{H}$ розчину амоніаку з молярною концентрацією речовини ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) $0,3 \text{ моль/дм}^3$.

Відповідь: 11,36.

42. Обчислити $p\text{H}$ розчину, одержаному при змішуванні 150 см^3 розчину форміатної кислоти ($c(\text{HCOOH}) = 0,08 \text{ моль/дм}^3$) і 180 см^3 розчину натрій форміату ($c(\text{HCOONa}) = 0,15 \text{ моль/дм}^3$).

Відповідь: 4,10.

43. Який об'єм розчину хлоридної кислоти з молярною концентрацією речовини гідроген хлориду $0,1 \text{ моль/дм}^3$ необхідно

додати до розчину амоніаку (NH_3) об'ємом 50см^3 з молярною концентрацією речовини $0,25\text{моль/дм}^3$, щоб отримати розчин з pH 9?

Відповідь: $79,70\text{см}^3$.

44. Який об'єм розчину натрій гідроксиду з молярною концентрацією речовини NaOH $0,1\text{моль/дм}^3$ необхідно додати до 50см^3 розчину NaH_2PO_4 з молярною концентрацією речовини NaH_2PO_4 $0,2\text{моль/дм}^3$, щоб pH був рівним 7,0?

Відповідь: $38,10\text{см}^3$.

45. Яку масу речовини натрій карбонату треба додати до 50см^3 розчину натрій гідрокарбонату з молярною концентрацією речовини NaHCO_3 $0,25\text{моль/дм}^3$, щоб отримати розчин з pH 10?

Відповідь: $0,6341\text{г}$.

46. Який об'єм розчину хлоридної кислоти з молярною концентрацією речовини гідроген хлориду $0,1\text{моль/дм}^3$ необхідно додати до розчину, що містить натрій карбонат масою 1г у 250см^3 води, щоб отримати розчин з pH 10?

Відповідь: $16,30\text{см}^3$.

47. Який об'єм розчину калій гідроксиду з молярною концентрацією речовини KOH $0,5\text{моль/дм}^3$ треба додати до 50см^3 розчину K_2HPO_4 з молярною концентрацією речовини 1моль/дм^3 , щоб отримати розчин з pH 11?

Відповідь: $4,77\text{см}^3$.

48. Яку масу речовини натрій дигідрогенфосфату (NaH_2PO_4) необхідно додати до 250см^3 розчину натрій гідроксиду з молярною концентрацією речовини NaOH $0,15\text{моль/дм}^3$, щоб отримати розчин з pH 7,0 ?

Відповідь: $11,7967\text{г}$.

49. На яку величину зміниться pH розчину, що складається з $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і NH_4Cl з молярними концентраціями речовин $1,1\text{моль/дм}^3$, якщо до нього додати розчин гідроген хлориду з молярною концентрацією речовини HCl $0,1\text{моль/дм}^3$?

Відповідь: на $0,08$.

50. Як зміниться ступінь дисоціації формиатної кислоти, якщо до 400см^3 її розчину з молярною концентрацією речовин HCOOH $0,5\text{моль/дм}^3$ додати розчин натрій формиату об'ємом 100см^3 , що містить речовину HCOONa масою $3,4\text{г}$?

Відповідь: зменшиться в 10,54 рази.

51. Який $p\text{H}$ у розчині амоній гідроксиду ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) з молярною концентрацією речовини амоніаку NH_3 $0,05\text{моль/дм}^3$, до 1дм^3 якого додали амоній хлорид кількістю речовини $0,1\text{моль/дм}^3$ ($f(\text{NH}_4^+) = 0,76$)?

Відповідь: 9,0.

52. Обчислити $p\text{H}$ розчину, що містить $0,5\text{моль/дм}^3$ речовини H_3PO_4 і $0,25\text{моль/дм}^3$ речовини NaH_2PO_4 .

Відповідь: 1,85.

53. Обчислити рівноважні молярні концентрації H_2S і йонів HS^- у розчині сульфідної кислоти з молярною концентрацією речовини H_2S $0,1\text{моль/дм}^3$ при $p\text{H} = 5,0$.

Відповідь: $[\text{H}_2\text{S}] = 1,3 \cdot 10^{-3}\text{моль/дм}^3$; $[\text{HS}^-] = 9,9 \cdot 10^{-2}\text{моль/дм}^3$.

54. $p\text{H}$ розчину, через який був пропущений гідроген сульфід H_2S , дорівнює 8,3. Обчислити рівноважні молярні концентрації йонів HS^- і S^{2-} у цьому розчині.

Відповідь: $[\text{HS}^-] = 9,52 \cdot 10^{-2}\text{моль/дм}^3$; $[\text{S}^{2-}] = 1,9 \cdot 10^{-8}\text{моль/дм}^3$.

55. Обчислити рівноважні молярні концентрації H_2SO_3 і йонів HSO_3^- у розчині сульфатної(IV) кислоти з молярною концентрацією речовини H_2SO_3 $0,1\text{моль/дм}^3$ при $p\text{H} = 4,0$.

Відповідь: $[\text{H}_2\text{SO}_3] = 7 \cdot 10^{-4}\text{моль/дм}^3$; $[\text{HSO}_3^-] = 9,93 \cdot 10^{-2}\text{моль/дм}^3$.

56. Яка молярна концентрація речовини Pb^{2+} залишається у розчині при осадженні його у вигляді плюмбум сульфату дією еквівалентної кількості сульфатної кислоти?

Відповідь: $1,26 \cdot 10^{-4}\text{моль/дм}^3$.

57. До 50см^3 розчину аргентум нітрату ($c(\text{AgNO}_3) = 1,7 \cdot 10^{-4}\text{моль/дм}^3$) додали 150см^3 розчину натрій хлориду ($c(\text{NaCl}) = 0,01\text{моль/дм}^3$).

Обчислити молярні концентрації речовин Ag^+ і Cl^- у отриманому розчині.

Відповідь: $c(\text{Ag}^+)=2,37 \cdot 10^{-8} \text{ моль/дм}^3$; $c(\text{Cl}^-)=7,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$.

58. Обчислити молярну концентрацію речовини Ba^{2+} у розчині, якщо до 100 см^3 розчину барій хлориду ($c(\text{BaCl}_2)=0,05 \text{ моль/дм}^3$) додали 100 см^3 розчину натрій сульфату ($c(\text{Na}_2\text{SO}_4)=0,06 \text{ моль/дм}^3$).

Відповідь: $2,2 \cdot 10^{-8} \text{ моль/дм}^3$.

59. Обчислити молярну концентрацію речовини Mg^{2+} -іона у насиченому розчині амоній магній фосфату (MgNH_4PO_4), в якому молярна концентрація речовини амоній-іона дорівнює $0,5 \text{ моль/дм}^3$, а йона PO_4^{3-} – $0,001 \text{ моль/дм}^3$.

Відповідь: $5 \cdot 10^{-10} \text{ моль/дм}^3$.

60. Добуток розчинності стронцій сульфату дорівнює $3,2 \cdot 10^{-7}$. Обчислити, в якому об'ємі насиченого розчину міститься Sr^{2+} кількістю $0,56 \text{ моль}$?

Відповідь: 1 м^3 .

61. Добуток розчинності аргентум фосфату дорівнює $1,3 \cdot 10^{-20}$. Обчислити розчинність (моль/дм^3 , г/дм^3) аргентум фосфату. В якому об'ємі насиченого розчину міститься Ag^+ -іон кількістю речовини $0,003 \text{ моль}$?

Відповідь: $4,68 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$; $1,96 \cdot 10^{-3} \text{ г/дм}^3$; 214 дм^3 .

62. 50 см^3 насиченого розчину аргентум карбонату містять карбонат-аніон кількістю речовини $6,3 \cdot 10^{-6} \text{ моль}$. Обчислити добуток розчинності Ag_2CO_3 .

Відповідь: $8 \cdot 10^{-12}$.

63. Обчислити, у скільки разів розчинність (моль/дм^3) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ у воді більша, ніж розчинність $\text{Fe}(\text{OH})_3$ за 25°C .

Відповідь: у 25500 разів.

64. Довести розрахунками, чи утвориться осад Ag_2SO_4 , якщо до розчину AgNO_3 з молярною концентрацією еквівалента речовини AgNO_3 $0,02 \text{ моль/дм}^3$ додати рівний об'єм розчину сульфатної кислоти

з молярною концентрацією еквівалента речовини H_2SO_4 $0,1 \text{ моль/дм}^3$ ($f_{\text{екв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4)=1/2$).

Відповідь: ні.

65. Розчинність аргентум йодиду за температури 25°C становить $2,865 \text{ мкг/дм}^3$. Обчислити добуток розчинності аргентум йодиду.

Відповідь: $1,49 \cdot 10^{-16}$.

66. Розчинність кальцій сульфату дорівнює 2 г/дм^3 . Насичений розчин кальцій сульфату змішують з рівним об'ємом розчину $(\text{NH})_4\text{C}_2\text{O}_4$, який містить $0,0248 \text{ г}$ амоній оксалату в 1 дм^3 . Обчислити добуток молярних концентрацій Ca^{2+} і $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ у момент змішування розчинів і підтвердити, чи буде випадати осад кальцій оксалату.

Відповідь: $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 7,4 \cdot 10^{-7}$; осад утвориться.

67. Добуток розчинності аргентум тіоціанату дорівнює $1,1 \cdot 10^{-12}$. Обчислити розчинність (моль/дм^3) речовини аргентум тіоціанату у воді і молярну концентрацію речовини Ag^+ -іона у насиченому водному розчині AgSCN .

Відповідь: $1,05 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$; $1,05 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3 \text{ Ag}^+$.

68. За якого співвідношення молярних концентрацій йонів SO_4^{2-} і CrO_4^{2-} при додаванні розчинів, що містять ці йони, до розчину $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ обидва аніона одночасно будуть зв'язані в осади?

Відповідь: 10:1.

69. Визначити молярну концентрацію речовини Cd^{2+} -іона у розчині після осадження їх розчином H_2S , якщо молярна концентрація гідроген-іона у розчині дорівнює $0,4 \text{ моль/дм}^3$.

Відповідь: $1,03 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3$.

70. Який об'єм розчину амоній хлориду з масовою часткою речовини NH_4Cl 15% необхідно додати до 20 см^3 розчину магній хлориду ($c(\text{MgCl}_2)=0,02 \text{ моль/дм}^3$), що містить 1 моль NH_3 , щоб попередити утворення осаду $\text{Mg}(\text{OH})_2$?

Відповідь: $0,73 \text{ см}^3$.

71. Яка повинна бути молярна концентрація речовини гідроксид-іона для маскуванню осадження цинк карбонату в розчині цинк сульфату ($c(\text{ZnSO}_4)=2,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$) при додаванні до нього розчину натрій карбонату ($c(\text{Na}_2\text{CO}_3)=0,1 \text{ моль/дм}^3$), якщо за цих умов може утворитись комплекс $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$?

Відповідь: $1,71 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$.

72. Визначити ступінь гідролізу натрій гідрогенкарбонату у розчині з молярною концентрацією речовини NaHCO_3 $0,002 \text{ моль/дм}^3$ за температури 25°C .

Відповідь: 0,34%.

73. Обчислити $p\text{H}$ розчину барій ціаніду з молярною концентрацією речовини $\text{Ba}(\text{CN})_2$ $0,002 \text{ моль/дм}^3$ за 25°C .

Відповідь: 10,3.

74. Обчислити константу і ступінь гідролізу K_3PO_4 за третьою стадією і $p\text{H}$ розчину з молярною концентрацією речовини K_3PO_4 $0,12 \text{ моль/дм}^3$.

Відповідь: $1,4 \cdot 10^{-12}$; 0,000343% ; 6,39.

75. Визначити константу і ступінь гідролізу NH_4NO_3 у розчині з молярною концентрацією солі $0,03 \text{ моль/дм}^3$.

Відповідь: $5,68 \cdot 10^{-10}$; 0,0138%.

76. Обчислити константу і ступінь гідролізу натрій формиату в розчині з молярною концентрацією речовини HCOONa $0,12 \text{ моль/дм}^3$.

Відповідь: $5,6 \cdot 10^{-11}$; 0,0216%.

77. Розрахувати константу гідролізу, ступінь гідролізу і $p\text{H}$ у розчині амоній формиату з молярною концентрацією речовини HCOONH_4 $0,1 \text{ моль/дм}^3$.

Відповідь: $3,16 \cdot 10^{-6}$; 0,177% ; 6,5.

78. Обчислити $p\text{H}$ водного розчину K_2HPO_4 з молярною концентрацією речовини $0,1 \text{ моль/дм}^3$.

Відповідь: 9,8.

79. Обчислити $p\text{H}$ водного розчину амоній ціаніду з молярною концентрацією NH_4CN $0,1 \text{ моль/дм}^3$.

Відповідь: 9,27.

80. У якому об'ємі води необхідно розчинити речовину натрій ацетат масою 0,03г, щоб отримати розчин з рН 8,0?

Відповідь: $322,7\text{см}^3$.

81. Розрахувати $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}$ за умови: $c(\text{MnO}_4^-)=0,1\text{моль/дм}^3$; $c(\text{Mn}^{2+})=0,01\text{моль/дм}^3$; рН=7,0.

Відповідь: +0,86В.

82. Показати, чи може KMnO_4 в кислому середовищі окиснити:

1) I^- до I_2 ; 2) Fe^{2+} до Fe^{3+} ; 3) H_2 до H^+ ; 4) Cl^- до Cl_2 .

83. Користуючись даними довідника про величини стандартних редокс-потенціалів, визначити можливість реакцій між:

1) Ni і HCl ; 2) Cu і HCl ; 3) Cr і H_2SO_4 ; 4) Zn і HCl ; 5) Mn і H_2SO_4 .

84. Обчислити молярну концентрацію речовини Ag^+ -іонів у розчині $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ з молярною концентрацією комплексної сполуки $0,1\text{моль/дм}^3$.

Відповідь: $7,06 \cdot 10^{-8}\text{моль/дм}^3$.

85. Обчислити молярну концентрацію речовини Fe^{2+} -іонів і частку розпаду комплексного йона у розчині $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ з концентрацією комплексу $0,1\text{моль/дм}^3$.

Відповідь: $1,55 \cdot 10^{-6}\text{моль/дм}^3$; 0,155%.

86. Обчислити молярну концентрацію речовини гідроген-іонів, рН і рОН у розчині амоній ацетату з $c(\text{CH}_3\text{COONH}_4)=0,05\text{моль/дм}^3$.

Відповідь: $1 \cdot 10^{-7}\text{моль/дм}^3$; 7; 7.

87. BCl_3 повністю гідролізується з утворенням $\text{B}(\text{OH})_3$ і HCl . Обчислити рН розчину, якщо взято $0,025\text{ моль } \text{BCl}_3$, а об'єм розчину дорівнює 20дм^3 .

Відповідь: 2,52.

88. Водні розчини амоній хлориду, натрій флуориду, натрій нітрату, натрій ціаніду і натрій хлорацетату ($\text{CH}_2\text{ClCOONa}$) мають однакові молярні концентрації речовин. Розмістити ці розчини за напрямом зростання рН.

89. Чому розчин NaHCO_3 має слабколужну реакцію, а розчин NaHSO_3 –слабкокисло реакцію?

90. При зливанні водних розчинів $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ і Na_2S утворюється осад і виділяється газ. Скласти рівняння реакцій, які при цьому проходять.

91. Обчислити молярну концентрацію речовини Ag^+ -іонів у розчині, який містить в 1дм^3 аргентум нітрат кількістю речовини $0,1$ моль і калій ціанід кількістю речовини 2 моль.

Відповідь: $4,35 \cdot 10^{-22}$ моль/дм³.

92. Яку кількість речовини амоніаку необхідно додати до 1дм^3 розчину AgNO_3 ($c(\text{AgNO}_3) = 0,5$ моль/дм³), щоб молярна концентрація Ag^+ -іона стала $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, якщо у розчині утворюється комплексний йон $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$?

Відповідь: $1,054$ моль.

93. Яку кількість речовини калій йодиду необхідно додати до 1000см^3 розчину меркурій(II) нітрату, щоб молярна концентрація речовини Hg^{2+} -іона у розчині не перевищувала $1 \cdot 10^{-26}$ моль/дм³, враховуючи, що в результаті реакції утворюється $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$?

Відповідь: $0,4$ моль.

94. До розчину, що містить $0,015$ моль $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$, $0,1$ моль $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ і $0,25$ моль KCN додали Na_2S до молярної концентрації S^{2-} $0,001$ моль/дм³. Чи випадуть осаді купрум(I) сульфід і кадмій сульфід?

Відповідь: випадє CdS .

95. Чи зруйнується комплекс $\text{K}_3[\text{AlF}_6]$, якщо до 10см^3 його розчину з молярною концентрацією речовини $\text{K}_3[\text{AlF}_6]$ $0,05$ моль/дм³ додали такий же об'єм розчину $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ з молярною концентрацією речовини $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $0,1$ моль/дм³?

$K_n([\text{AlF}_6]^{3-}) = 1,14 \cdot 10^{-31}$.

Відповідь: так.

96. Обчислити рівноважні молярні концентрації речовин Cd^{2+} , $[\text{CdI}]^+$, $[\text{CdI}_2]$, $[\text{CdI}_3]^-$, $[\text{CdI}_4]^{2-}$, Γ у розчині, отриманому при розчиненні

речовини CdI_2 масою $0,3662\text{г}$ в 10см^3 розчину калій йодиду з молярною концентрацією речовини KI $1,0\text{моль/дм}^3$.

Відповідь: (моль/дм³): $[\text{Cd}^{2+}] = 1,7 \cdot 10^{-7}$; $[\text{CdI}]^+ = 2,62 \cdot 10^{-5}$; $[\text{CdI}_2] = 9,22 \cdot 10^{-4}$; $[\text{CdI}_3]^- = 8,94 \cdot 10^{-3}$; $[\text{CdI}_4]^{2-} = 9,096 \cdot 10^{-2}$; $[\text{I}^-] = 0,807$.

97. Обчислити молярну концентрацію речовини Fe^{3+} -іонів у розчині FeCl_3 ($c(\text{FeCl}_3) = 0,01\text{моль/дм}^3$), до 1дм^3 якого додали калій тіоціанат кількістю речовини $0,1\text{ моль}$.

Відповідь: $3,6 \cdot 10^{-5}\text{моль/дм}^3$.

98. Обчислити молярну концентрацію речовини Cu^{2+} -іонів у розчині $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ з молярною концентрацією тетраамінкупрум(II) сульфату $0,1\text{моль/дм}^3$ у присутності надлишку речовин амоніаку у розчині з молярною концентрацією NH_3 $0,2\text{моль/дм}^3$.

Відповідь: $5,8 \cdot 10^{-11}\text{моль/дм}^3$.

99. Чи випаде осад аргентум хлориду, якщо $0,02\text{ моль}$ AgNO_3 , $0,02\text{моль}$ NaCl і $0,5\text{моль}$ NH_3 розчинити в 1дм^3 води? Відповідь підтвердити обчисленнями.

Відповідь: ні.

100. Знайти частку (%) розпаду комплексного йона у розчині $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ з молярною концентрацією речовини $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ $0,1\text{моль/дм}^3$, якщо $K_n([\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}) = 1 \cdot 10^{-31}$.

Відповідь: $2,08 \cdot 10^{-5}\%$.

ЧАСТИНА ІІІ
КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ

ЗАВДАННЯ І МЕТОДИ КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ

Предметом кількісного аналізу є вивчення методів, за допомогою яких можна визначити кількісний склад речовини або суміші речовин.

У кількісному аналізі визначається кількісний вміст хімічних елементів або їх груп у сполуках, кількість речовини в розчині, вміст елементів, що входять до складу суміші речовин, або вміст певного компонента в рудах, мінералах, добривах та ін.

Методи кількісного аналізу поділяються на хімічні, фізико-хімічні. Інколи виділяють групу фізичних методів кількісного аналізу.

До хімічних методів відносяться гравіметричний, титриметричні (об'ємні) методи і газовий аналізи.

Гравіметричним аналізом вивчають кількість складової частини в сполуках чи їх сумішах шляхом виділення цієї частини у вигляді важкорозчинного осаду, за масою якого розраховують кількість досліджуваної складової частини. Інколи компонент, що визначається, видаляють шляхом нагрівання і визначають його кількість за зменшенням маси речовини або леткий компонент уловлюють речовиною, що його поглинає.

Титриметричні методи аналізу базуються на даних вимірювання об'ємів розчинів двох речовин, що вступили в хімічну реакцію, причому концентрація одного з цих розчинів повинна бути відома з великою точністю. Розчин, концентрація якого точно відома, називається *титрованим*. Момент закінчення реакції визначається за допомогою індикаторів або іншими методами. Знаючи концентрацію і об'єм реактиву, що було використано на реакцію з відомим об'ємом досліджуваного розчину, визначають вміст досліджуваного компонента.

Газовий аналіз заснований на вимірюванні об'ємів досліджуваних газоподібних речовин. Вимірювання об'єму досліджуваної проби проводять або після поглинання твердими чи рідкими поглиначами, або після спалювання газової суміші.

Фізичні методи аналізу ґрунтуються на залежності між фізичними властивостями речовин і їх хімічним складом. Так, наприклад, знаючи густину розчину якоїсь кислоти, можна визначити її масову частку у розчині. При цьому не використовуються для визначення хімічні реакції.

Для кількісного визначення речовини можна використати хімічні реакції, при проходженні яких відбуваються зміни фізичних властивостей розчину (електропровідності, зміна величини електродного потенціалу зануреного в розчин електроду, зміна забарвлення розчину та ін.). Методи аналізу, засновані на спостереженні фізичних явищ, які відбуваються при проходженні певних хімічних реакцій, називаються *фізико-хімічними методами*.

Ці методи відзначаються високою чутливістю і швидкістю виконання аналізу.

Фізико-хімічні методи аналізу поділяються на спектральні (оптичні), електрохімічні, радіометричні, маселектрометричні, хроматографічні.

Детально ці методи буде представлено у розділі „Фізико-хімічні методи аналізу”.

РОЗДІЛ 6

ГРАВІМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ

Гравіметричним аналізом називається метод кількісного хімічного аналізу, заснований на точному вимірюванні маси речовини, яка досліджується, або її складових частин, що виділяються у хімічно чистому стані або у вигляді відповідних сполук точно відомого постійного складу.

Часто речовину, яку визначають, виділяють в осад у вигляді сполуки певного складу. Для цього зважену масу (наважку) досліджуваної речовини переводять у розчин, до отриманого розчину додають відповідний реактив, який реагує з одним із компонентів досліджуваної суміші з утворенням малорозчинної сполуки. При цьому частина досліджуваної речовини (катіони або аніони) виділяються з розчину у вигляді практично нерозчинного осаду. Цей осад відділяють від розчину фільтруванням або центрифугуванням, промивають для видалення всіх розчинних у даному розчиннику домішок, висушують або прожарюють до постійної маси і зважують на аналітичних терезах.

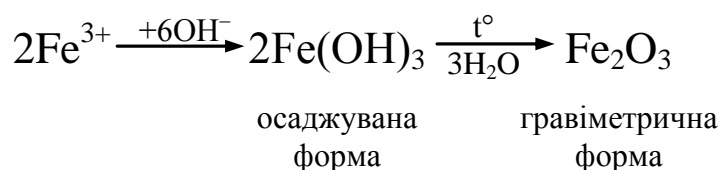
§ 26. Класифікація методів гравіметричного аналізу

Методи виділення. Компонент, який визначається, кількісно виділяють у вільному стані з досліджуваної речовини і зважують на аналітичних терезах. Прикладом такого визначення є визначення процентного вмісту золи у твердому паливі.

Методи осадження. Компонент, що визначається, кількісно осаджують хімічними способами у вигляді малорозчинної хімічної сполуки строго визначеного складу. Виділений осад промивають,

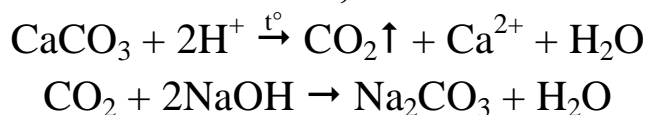
висушують або прожарюють. При цьому осад у більшості випадків перетворюється у нову речовину точно відомого складу, яку і зважують на аналітичних терезах. При такому методі аналізу розрізняють дві форми речовини, яка аналізується: *осаджувану форму*, тобто форму, у вигляді якої осаджують досліджувану речовину, і *гравіметричну форму*, тобто форму, у вигляді якої досліджувану речовину зважують. Інколи гравіметрична форма може бути такою ж як і осаджувана. Наприклад, при визначенні іонів SO_4^{2-} гравіметричним методом їх осаджують йонами Ba^{2+} . При цьому утворюється малорозчинний BaSO_4 . Його відділяють фільтруванням від розчину. Отже, осаджуваною формою SO_4^{2-} -іонів є BaSO_4 . Потім осад BaSO_4 висушують, прожарюють. При цьому ніяких змін з BaSO_4 не відбувається. Прожарений BaSO_4 є гравіметричною формою іонів SO_4^{2-} .

В інших гравіметричних методах визначення осаджувана форма речовини відрізняється від гравіметричної форми. Наприклад, при визначенні іонів Fe^{3+} :

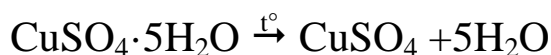


Методи відгонки. За цим методом компонент, який визначається, кількісно відганяють як летку сполуку. Частину, яку визначають, відділяють нагріванням досліджуваної речовини або дією відповідних реагентів, що супроводжується виділенням летких продуктів. Методи відгонки бувають прямі і непрямі.

При прямій відгонці досліджуваний леткий компонент поглинають специфічним поглиначем і за збільшенням його маси розраховують кількість компонента, який визначається. Наприклад:



При непрямих методах відгонки визначають масу залишку речовини після повного видалення речовини, яка визначається. Різниця маси до і після відгонки досліджуваної речовини є кількість компонента, який визначається. Наприклад, визначення кристалізаційної води:



Перевагою гравіметричних методів є велика точність визначення. Гравіметричний аналіз дозволяє робити визначення з точністю до 0,005%, що перевищує точність титриметричних методів. Але суттєвим недоліком гравіметрії є велика тривалість визначень.

При правильних операціях гравіметричного аналізу похибка визначення визначається точністю зважування. При однакової абсолютній похибці зважування велика наважка вихідної речовини дає більшу відносну точність результату аналізу, що виражається в процентах. Чим більша наважка досліджуваної речовини, тим вища відносна точність результатів аналізу.

Для розрахунку наважки треба знати приблизний вміст компонентів у досліджуваній пробі речовини, яка аналізується, або формулу цієї речовини. Осад, що одержується, не повинен бути дуже великим, бо робота з таким осадом потребує багато часу і викликає технічні труднощі. У той же час, величина осаду повинна бути достатньою для того, щоб було зручно з ним працювати. Крім того, дуже малі наважки є причиною значних відносних похибок при зважуванні.

У гравіметричному аналізі допустима похибка при зважуванні не повинна перевищувати 0,1%. Мінімальна наважка, яку можна зважувати на звичайних аналітичних терезах, не повинна бути меншою 0,1г. Чим менший процентний вміст досліджуваного компонента в пробі, тим більшою повинна бути наважка. Від точності, з якою взята наважка досліджуваної речовини, залежить достовірність результатів аналізу. Зважування твердих речовин проводять на годинниковому склі чи в бюксах, а рідких речовин – у маленьких колбах (1-2см³), крапельницях.

Для осадження кристалічних і аморфних осадів кількість розчину осаджувача слід брати приблизно у 1,5 рази більше розрахованого. Для досягнення повноти осадження необхідний надлишок осаджувача і небажані сторонні електроліти, які зменшують коефіцієнти активностей йонів малорозчинного електроліту, що призводить до зростання розчинності осаду. Разом з тим, надмірний надлишок осаджувача може призвести до часткового розчинення осаду внаслідок комплексоутворення і сольового ефекту. Крім того, надлишок осаджувача збільшує забрудненість осаду в результаті співосадження.

Для одержання кристалічних осадів використовують розведені розчини осаджувача, а для аморфних осадів—концентровані розчини осаджувача.

У більшості випадків осадження проводять при нагріванні на водяній чи повітряній бані. Не слід доводити розчин до кипіння. Осаджувач додають повільно краплинами при безперервному перемішуванні розчину скляною паличкою, але так, щоб паличка не торкалась стінок і дна стакана і не дряпала скло. Кожного разу, коли паличку виймають із стакана, її слід промити дистильованою водою над стаканом. Осаджувач слід приливати по стінці стакана. Коли осад збереться на дні і рідина над осадом стане прозорою, до неї додають декілька крапель осаджувача, щоб впевнитись у повноті осадження. Осаджений кристалічний осад не слід одразу відфільтровувати, його необхідно залишити на декілька годин (приблизно 6 год.) на водяній бані у накритому годинниковим склом стакані для дозрівання.

Повнота осадження досліджуваного йона зовсім не означає, що у розчині над осадом зовсім немає цих йонів. Концентрації йонів малорозчинного електроліту у розчині над осадом визначаються добутком розчинності цієї малорозчинної сполуки. Наприклад, йони SO_4^{2-} осаджуються йонами Ba^{2+} у вигляді BaSO_4 . Концентрація йонів SO_4^{2-} і Ba^{2+} у розчині над осадом можуть бути визначені:

$$DP(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}].$$

Осадження вважається повним, якщо у розчині залишається маса речовини, менша, ніж чутливість аналітичних терезів, тобто менша, ніж $1,0 \cdot 10^{-4} \text{г}$. Це значення не перевищує погрішності зважування і таким чином, не може змінити показання аналітичних терезів. Якщо молярну масу сполуки, яка осаджується, прийняти рівно 100г/моль і об'єм розчину 1дм^3 , то молярна концентрація речовини, яка осаджується, у розчині над осадом становитиме $1,0 \cdot 10^{-6} \text{моль/дм}^3$. Це значення часто приймається як кількісний критерій повноти осадження. Знайдемо, при якій концентрації йонів Ba^{2+} сульфат-аніон буде повністю осаджений з розчину, якщо повноту осадження вважати при $[\text{SO}_4^{2-}] \leq 1,0 \cdot 10^{-6} \text{моль/дм}^3$. Підставляючи це значення у вираження добутку розчинності, отримуємо:

$$[\text{BaSO}_4] > \frac{DP(\text{BaSO}_4)}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-10}}{1,0 \cdot 10^{-6}} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{моль/дм}^3$$

Значення $1,0 \cdot 10^{-4}$ є рівноважною концентрацією йонів Ba^{2+} у розчині після осадження і не включає ту кількість речовини Ba^{2+} , яка була використана на утворення осаду.

Добуток розчинності залежить від температури. З підвищенням температури добуток розчинності зростає. Таким чином, з точки зору повноти осадження низька температура сприяє осадженню. Але при дуже малих значеннях DP вплив температури на повноту осадження є дуже незначним, практично не суттєвим, так як повнота осадження досягається при всіх температурах.

Аморфні осади осаджують з гарячих концентрованих розчинів і концентрованими розчинами осаджувача. Осадження проводять швидким додаванням осаджувача, що дає можливість отримувати осади з мінімальною поверхнею. Коли осадження закінчено, у стакан додають $100\text{-}150\text{см}^3$ гарячої води і швидко фільтрують.

У гравіметричному аналізі застосовують беззольні фільтри, які згорають майже повністю. Маса золи, що залишається, складає $0,00003\text{-}0,00007\text{г}$. При проведенні дуже точних аналізів, масу золи, яка вказана на обгортці пачки фільтрів, враховують при розрахунках.

Інколи осади відділяють від розчину, використовуючи пористі скляні фільтри чи спеціальні лійки з пластинками з пористого скла.

У залежності від розмірів частинок отриманого осаду застосовують паперові фільтри різного ступеня пористості: синя стрічка—для дрібнозернистих осадів; біла стрічка—для осадів середньої зернистості; червона стрічка—для крупнозернистих і аморфних осадів. Розмір фільтра визначається величиною осаду, а не об'ємом рідини, яка фільтрується. Тільки третина фільтра повинна бути заповнена осадом. Розмір лійки підбирають так, щоб краї фільтра були на $0,5\text{-}1\text{см}$ нижче краю лійки. При зливанні рідини на фільтр користуються скляною паличкою, але яка не повинна торкатися фільтра.

Для промивання осадів на фільтрі використовують промивні рідини. Рідину для промивання вибирають у залежності від властивостей осаду. Найчастіше використовують дистильовану воду, у яку додають невелику кількість речовин, що понижують розчинність осаду і запобігають його розчиненню.

Але ці речовини повинні легко видалятися з осаду при підготовці його до зважування. При визначенні катіонів, осаджуваних у вигляді кристалічних осадів, промивання проводять розбавленими розчинами солей амонію, які мають з осадом загальний аніон. Сіль амонію, що

залишилася в осаді після промивання, звітрюється при наступному прожарюванні осаду.

Не можна переривати процес промивання осаду. Якщо непромитий осад залишити на деякий час на фільтрі, то осад швидко затвердіє, розтріскається на частини і тоді стане неможливо промити його повністю.

Для перевірки повноти промивання вміщують декілька крапель промивної рідини у пробірку чи на годинникове скло і виконують чутливу якісну реакцію на один із тих йонів, які повинні бути відмиті від осаду.

Для отримання гравіметричної форми досліджуваної речовини осад повинен бути висушений у сушильній шафі чи прожарений до постійної маси. Осади прожарюють у фарфорових, кварцових і платинових тиглях. Тигель ретельно промивають, сушать і прожарюють у муфельній чи тигельній печі. Тигель прожарюють 10–15 хвилин, виймають його з печі підігрітими тигельними щипцями (щоб тигель не тріснув від перепаду температур) і обережно ставлять в ексикатор для охолодження. Ексикатор закривають пришліфованою склянкою кришкою.

Коли тигель охолоне до кімнатної температури приблизно через 30-40хв. його виймають холодними щипцями з ексикатора і зважують на аналітичних терезах з точністю до 0,0002г. Прожарювання тигля з осадом проводять не менше двох раз. Якщо різниця результатів двох паралельних зважувань буде не більше 0,0002г, то прожарювання вважається закінченим.

Перед прожарюванням осаду його треба підготувати до цієї операції. Лійку з мокрим фільтром і осадом накривають зверху листочком паперу, проколотим у декількох місцях булавкою, вміщують у сушильну шафу і підсушують при температурі близько 100°C. Потім лійку з фільтром виймають із сушильної шафи, фільтр з осадом згортають і переносять у зважений тигель. Тигель ставлять на нагрівач і обвуглюють фільтр так, щоб папір не загорався, а тлів. При горінні фільтра полум'ям частинки осаду можуть бути винесені з тигля, що призведе до втрат. Після обвуглювання фільтра осад прожарюють у муфельній чи тигельній печі до постійної маси.

Висушену чи прожарену гравіметричну форму досліджуваної речовини зважують на аналітичних терезах.

У гравіметричному аналізі дуже важливою операцією є утворення осаду. Від якості, форми, структури і ступеня чистоти

отримуваних осадів у значній мірі залежить точність і надійність результатів аналізу.

Форма, структура і ступінь чистоти утворюваного осаду залежать від умов осадження і головним чином від швидкості осадження, від концентрації осаджуваної речовини, осаджувача, тривалості осадження, температури, перемішування, розчинності утворюваних осадів, рН середовища та ін.

При повільному осадженні утворювані первинні кристали встигають правильно орієнтуватися один по відношенню до іншого, в результаті утворюються правильної форми крупні кристали. Чим менш розчинна речовина, тим швидше утворюються осадки і дрібніші кристали. Чим більша швидкість утворення осаду, тим швидше порушується правильна орієнтація при кристалізації. При швидкому осадженні одразу з'являється багато центрів кристалізації. У результаті утворюється багато дрібних кристалів. Дрібні кристали можуть збиратись у пластівці, в яких кристалічну структуру можна виявити лише під мікроскопом.

Нарешті, при ще більшій швидкості осадження первинні центри кристалізації не встигають правильно орієнтуватися і розташовуються хаотично. У результаті утворюються аморфні осадки.

Випадінню осаду передуює пересичення розчину. У пересиченому розчині утворюються зародки кристалів осаджуваної речовини, які у міру дозрівання осаду збільшуються. Швидкість утворення цих зародків і їх число залежать від ступеня пересичення. Чим більше пересичення, тим більше зародків. Тому при осадженні з концентрованих розчинів утворюються дрібнокристалічні або аморфні осадки.

Для зменшення числа центрів кристалізації у розчині у відповідності до формули:

$$ВП = \frac{Q - S}{S}$$

де $ВП$ – відносне пересичення;

Q – концентрація компонента, що осаджується;

S – розчинність компонента, що осаджується, треба зменшити Q і збільшити S .

Для цього перед осадженням багатьох речовин розчин рекомендується розбавити для зменшення Q і нагріти для збільшення S , а також ввести електроліт, найчастіше солі амонію, для збільшення S або для цього ж підкислити розчин.

Осадження в кількісному аналізі майже завжди ведуть з кислих розчинів. Осаджувачами часто виступають аніони слабких кислот, концентрацію яких можна регулювати зміною рН розчину. При деякому значенні рН досягається добуток розчинності малорозчинного електроліту і починається випадіння осаду.

Осадження із розбавлених розчинів внаслідок малої кількості зародків кристалів відбувається повільніше і у процесі осадження дрібні кристали ростуть. При осадженні із розбавлених розчинів випадають крупнокристалічні осади.

При перемішуванні розчину число зародків кристалів зменшується і створюються умови для росту крупних кристалів. Тому осадження необхідно вести при перемішуванні розчину.

При нагріванні розчинність осадів збільшується і крупні кристали утворюються швидше. Отже, осадження необхідно вести з гарячих розчинів гарячими розчинами осаджувача.

При стоянні осаду, над яким є маточний розчин, у процесі дозрівання крупні кристали ростуть, а дрібні розчиняються.

§ 27. Вимоги до осадів

Сполука, у вигляді якої осаджують одну із складових частин досліджуваного розчину, повинна бути практично нерозчинна у середовищі, з якого ведеться осадження. Практично нерозчинною вважають таку сполуку, розчинність якої не перевищує 10^{-5} моль/дм³. Щоб зменшити розчинність осаду діють надлишком осаджувача реактиву.

Розчинність малорозчинних солей у системі осад-розчин може підвищуватись при додаванні до системи інших сильних електролітів. Це явище називається *сольовим ефектом*.

Причиною цього ефекту є те, що при додаванні до насиченого розчину малорозчинного електроліту розчину сильного електроліту, який не має з осадом однойменних йонів, йонна сила розчину підвищується. Внаслідок цього коефіцієнти активності йонів малорозчинного електроліту у розчині зменшуються і стають меншими від одиниці. Це призводить до того, що розчинність малорозчинного електроліту стає більшою величини добутку розчинності цього електроліту в чистій воді.

Таким чином, за теорією сильних електролітів сольовий ефект обумовлений зменшенням коефіцієнтів активності внаслідок

підвищення йонної сили розчину при додаванні сторонніх електролітів.

Внаслідок того, що йонна сила розчину залежить не тільки від концентрації, але і від величини зарядів йонів, то різні електроліти, додані в однаковій кількості, дають різний сольовий ефект.

Щоб розрахувати за масою осаду або за його гравіметричною формою вміст елемента, що визначається, який виділяється в осад, гравіметрична форма осаду повинна відповідати певному постійному хімічному складу. Сполуки змінного складу, якщо вони навіть малорозчинні, непридатні для гравіметричного аналізу.

Осадження треба проводити в умовах, які забезпечують отримання осаду, який, по можливості, має кристалічну структуру. Осад кристалічної структури не повинен захоплювати сторонніх домішок з розчину, що аналізується, тобто осад повинен бути хімічно чистим.

Осадження малорозчинної сполуки повинно бути по можливості специфічним і не супроводжуватись утворенням осадів інших супутніх елементів.

Таким чином, осад повинен бути практично нерозчинним, мати постійний склад і структуру, що забезпечує успішне фільтрування, промивання і перетворення його у певну гравіметричну форму.

Причиною забруднення осадів є співосадження. Співосадження обумовлено схильністю деяких сполук, добре розчинних у даному розчиннику, осаджуватись під час утворення осаду разом з малорозчинними сполуками, що випадають в осад. Наприклад, відносно добре розчинний магній оксалат осаджується разом з малорозчинним кальцій оксалатом.

Співосадження може бути наслідком того, що утворюється хімічна сполука між осаджуваною речовиною і присутніми у розчині домішками; утворюються змішані кристали, що складаються із основної сполуки і домішок, які кристалізуються в одній і тій же кристалічній формі.

Забруднюються осадки також внаслідок адсорбції на їх поверхнях домішок. Чим більша поверхня осаду, тим більше забруднення осаду. До адсорбції більш схильні осадки з розвиненою поверхнею, тобто аморфні осадки.

Процес адсорбції зворотний, тобто адсорбовані частинки знаходяться у рівновазі з частинками в розчині. Залежність кількості поглинутої речовини від концентрації розчину при постійній

температурі називається *ізотермою адсорбції*. Ця залежність може бути виражена рівнянням Ленгмюра:

$$n = n_{\infty} \frac{bc}{1 + bc},$$

де n – кількість адсорбованої речовини за умови рівноваги;
 n_{∞} – максимально можлива кількість речовини, яка може бути адсорбована;
 b – постійна величина;
 c – концентрація речовини в розчині.

Адсорбція йонів на поверхні осаду описується рівнянням Ленгмюра, проте має деякі особливості у порівнянні з адсорбцією молекул. Ці особливості пов'язані з вибірковою адсорбцією йонів йонним кристалом, а також із зарядом йонів. У відповідності з правилом Панета-Фаянса-Гана осад адсорбує з розчину ті йони, які утворюють найменш розчинну або найменш дисоційовану сполуку з одним із йонів осаду. У першу чергу на поверхні осаду адсорбуються йони, що входять до складу осаду і є у розчині у надлишку. Наприклад, при осадженні сульфат-йонів йонами Ba^{2+} з початку і до повного осадження BaSO_4 на осаді будуть адсорбуватися SO_4^{2-} -іони, так як в цей час вони є у надлишку, а після повного осадження BaSO_4 , коли до розчину додається надлишок барій хлориду, адсорбуватись будуть вже йони Ba^{2+} . Ці йони утворюють первинний шар, який досить міцно зв'язаний з осадом. До йонів первинного шару притягуються йони протилежного заряду, які утримуються менш міцно і утворюють так званий дифузний шар. Протиіонами вторинного шару є йони, які утворюють найменш розчинну або найменш дисоційовану сполуку з йонами первинного шару. Адсорбція йона збільшується із зростанням його заряду.

Причиною забруднення осаду може бути *оклюзія* – захоплення утворюваним осадом розчинних домішок, що спостерігається при швидкому рості кристалічних осадів. При оклюзії забруднення осаду відбувається не тільки на поверхні, але і всередині його кристалів.

Одною з основних причин оклюзії є нерівноважна адсорбція, коли швидкість росту частинок осаду перевищує швидкість установлення адсорбційної рівноваги. Наприклад, при осадженні йонів SO_4^{2-} йонами Ba^{2+} на початку процесу, коли ще не всі сульфат-іони осадженні, йони SO_4^{2-} будуть адсорбуватись на поверхні BaSO_4 у первинний шар, а у вторинний будуть притягуватись протиіони –

катіони домішок. При повільному додаванні осаджувача BaCl_2 адсорбовані на осаді катіони домішок внаслідок зміщення адсорбційної рівноваги будуть заміщуватись на йони Ba^{2+} і кристали BaSO_4 будуть рости. Якщо ж розчин осаджувача BaCl_2 додавати швидко, зміщення адсорбційної рівноваги відбувається лише частково і адсорбовані йони (катіони домішок) будуть частково захоплені всередину кристалу BaSO_4 .

Крім нерівноважної адсорбції причиною оклюзії може бути механічний захват домішок чи розчинника всередину кристалу при утворенні осаду.

Для отримання чистих осадів їх промивають дистильованою водою або відповідними розчинниками, а також переосаджують. Переосадження полягає в розчиненні отриманого осаду з наступним його повторним осадженням.

Крупнокристалічні осади, які легко фільтруються, промивають безпосередньо на фільтрі. Аморфні осади перед перенесенням на фільтр промивають декантацією, зливаючи прозору рідину над осадом через фільтр і знову змучуючи осад промивною рідиною і знову зливаючи її. Промивання декантацією часто застосовують при переосадженні. При цьому первинний осад весь не переносять на фільтр, а після промивання декантацією розчиняють і переосаджують.

Осад на фільтрі промивають невеликими порціями промивної рідини, так як при одному і тому ж об'ємі промивних рідин багаторазова промивка невеликими порціями є більш ефективною, ніж при меншому числі разів великими порціями рідини.

Для промивання осадів воду застосовують рідко. Зазвичай беруть розчин солі амонію, що має загальний йон з осадом, розведений розчин амоніаку чи нітратної кислоти або якогось іншого електроліту. При виборі промивної рідини враховується розчинність осаду, можливість гідролізу при промиванні і схильність осаду до пептизації. Щоб зменшити втрати при промиванні осаду за рахунок розчинності, до промивної рідини вводять електроліт, що має загальний йон з осадом. За правилом добутку розчинності наявність у розчині загального йона буде знижувати розчинність осаду.

§ 28. Умови осадження кристалічних осадів

1. Осадження вести із достатньо розбавлених розчинів розбавленими розчинами осаджувача. При осадженні з розбавлених розчинів випадають крупнокристалічні осадки.

2. Додавати осаджувач повільно, краплинами. При швидкому осадженні одразу з'являється багато центрів кристалізації і в результаті утворюється багато дрібних кристалів.

3. Перемішувати розчин скляною паличкою, щоб уникнути сильних локальних перенасичень при додаванні осаджувача. Перемішування сприяє утворенню крупних кристалів.

4. Вести осадження з гарячого розчину гарячим розчином осаджувача. При нагріванні збільшується розчинність дрібних кристалів і утворюються крупні кристали.

Для зменшення явища оклюзії осаджувача слід додавати повільно, краплинами, щоб у момент утворення кристалів не було надлишку зайвих йонів у розчині (йонів-домішок). Надлишок осаджувачого йона слід додавати по закінченні осадження. Після додавання надлишку реактиву осаду дають можливість дозріти.

§ 29. Умови осадження аморфних осадів

Аморфні осадки схильні до адсорбції і утворюють колоїдні системи. Тому осадження необхідно вести з гарячого розчину і за наявності коагулюючого електроліту. Для попередження адсорбції на поверхні аморфного осаду осадження слід вести з концентрованих розчинів. Осадки, що при цьому утворюються, добре згортаються, їх легше відфільтрувати і промити. По закінченні осадження до розчину з осадом зразу ж додають великий об'єм води і суміш перемішують, а потім одразу фільтрують.

§ 30. Розрахунки у гравіметричному аналізі

Наприклад, необхідно визначити вміст Феруму у досліджуваному зразку. Для цього точну (аналітичну) наважку зразка розчиняють у відповідному розчиннику, переводять Ферум у стан Fe^{3+} , осаджують ці йони у формі $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (осаджувана форма), промивають осад, висушують і переводять Ферум у гравіметричну форму – Fe_2O_3 . Далі зважують гравіметричну форму з точністю до 0,0002г на аналітичних

терезах і розраховують вміст Феруму у даній наважці гравіметричної форми за формулою:

$$m = \frac{m_1 \cdot n \cdot M_1}{M},$$

де m – маса Феруму в гравіметричній формі, г;

m_1 – маса гравіметричної форми, г;

M_1 – молярна маса Феруму, г/моль;

M – молярна маса гравіметричної форми, г/моль;

n – кількість молів Феруму в молі гравіметричної форми.

Потім розраховують відсотковий вміст Феруму в досліджуваному зразку:

$$w = \frac{m_1 \cdot 100}{m} \%,$$

де m_1 – маса Феруму в наважці гравіметричної форми, г;

m – маса взятого для дослідження зразка, г.

Кількість осаджувача визначається вмістом досліджуваного елемента в речовині, а це залежить від величини наважки досліджуваної речовини. Величина наважки впливає, як вже зазначалось, на точність аналізу. Чим більша величина наважки досліджуваної речовини, тим вища точність аналізу.

Оптимальна маса кристалічних осадів становить близько 0,5г, а аморфних осадів – близько 0,2-0,3г. Виходячи з цього, можна розрахувати оптимальну масу наважки досліджуваної речовини.

Наважка досліджуваної речовини визначається, виходячи з рівнянь реакцій.

Для кристалічних осадів:

$$m = \frac{aM_1 \cdot 0,5}{bM_2},$$

де m – маса наважки досліджуваної речовини, г;

M_1 – молярна маса досліджуваної речовини, г/моль;

M_2 – молярна маса гравіметричної форми, г/моль;

0,5 – оптимальна маса наважки для кристалічних осадів, г;

a, b – коефіцієнти в рівнянні реакції переходу досліджуваної речовини в гравіметричну форму.

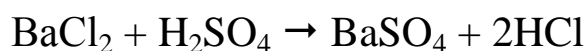
Для аморфних осадів:

$$m = \frac{aM_1 \cdot 0,2}{bM_2}$$

де m – маса навашки досліджуваної речовини, г;
 M_1 – молярна маса досліджуваної речовини, г/моль;
 M_2 – молярна маса гравіметричної форми, г/моль;
 $0,2$ – оптимальна маса навашки для аморфних осадів, г;
 a, b – коефіцієнти в рівнянні реакції переходу досліджуваної речовини в гравіметричну форму.

Розрахунки об'єму розчину осаджувача

Розрахунки об'єму розчину осаджувача проводять, виходячи з рівняння реакції між речовиною, що визначається, і осаджувачем. Наприклад:



Йони Ba^{2+} осаджуються розчином сульфатної кислоти.

Масу осаджувача (сульфатної кислоти), необхідну для осадження Ba^{2+} -іонів із зразка BaCl_2 , розраховують за формулою:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot m(\text{BaCl}_2)}{M(\text{BaCl}_2)} z.$$

Для визначення об'єму розчину осаджувача треба знати його концентрацію і густину розчину.

У загальному вигляді для розрахунку об'єму розчину осаджувача користуються формулою:

$$V = \frac{1,5 \cdot aM_1 \cdot m \cdot 100}{bM_2 \cdot w \cdot \rho},$$

де V – об'єм розчину осаджувача, см^3 ;
 m – навашка зразка досліджуваної речовини, г;
 M_1 – молярна маса осаджувача, г/моль;
 M_2 – молярна маса досліджуваної речовини, г/моль;
 w – масова частка осаджувача в розчині осаджувача, %;
 ρ – густина розчину осаджувача, г/см³;
 $1,5$ – оптимальний надлишок осаджувача, см^3 ;
 a, b – коефіцієнти, що визначаються з рівнянь реакцій.

Відношення молярної маси компонента, що визначається, до молярної маси гравіметричної форми називається фактором перерахунку або гравіметричним множником.

Наприклад, визначають вміст йонів Ba^{2+} у досліджуваній речовині шляхом переведення їх у гравіметричну форму BaSO_4 . Тоді:

$$m(\text{Ba}^{2+}) = m(\text{BaSO}_4) \frac{M(\text{Ba}^{2+})}{M(\text{BaSO}_4)}.$$

$$\text{Але } \frac{M(\text{Ba}^{2+})}{M(\text{BaSO}_4)} = F \text{ (гравіметричний множник).}$$

Отже, можна записати:

$$m(\text{Ba}^{2+}) = m(\text{BaSO}_4) \cdot F.$$

При розрахунку гравіметричного множника слід враховувати коефіцієнти в рівняннях реакцій переходу досліджуваної речовини у гравіметричну форму.

РОЗДІЛ 7

ЗАДАЧІ З ГРАВИМЕТРИЧНОГО АНАЛІЗУ

§ 31. Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Розрахувати розчинність CaSO_4 у воді, в розчині KNO_3 з молярною концентрацією калій нітрату $0,01 \text{ моль/дм}^3$ і в розчині $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ з молярною концентрацією магній нітрату $0,01 \text{ моль/дм}^3$.

Дано:

$$c(\text{KNO}_3) = 0,01 \text{ моль/дм}^3$$

$$D_P(\text{CaSO}_4) = 2,37 \cdot 10^{-5}$$

$$c(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) = 0,01 \text{ моль/дм}^3$$

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

Розв'язування

Позначимо розчинність CaSO_4 у воді через x . Так як CaSO_4 при розчиненні дає по одному йону Ca^{2+} і SO_4^{2-} , то

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = [\text{CaSO}_4] = x$$

$$D_P(\text{CaSO}_4) = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = x \cdot x = 2,37 \cdot 10^{-5}$$

$$x^2 = 2,37 \cdot 10^{-5}; x = \sqrt{2,37 \cdot 10^{-5}} = 4,868 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$$

Знайдемо розчинність CaSO_4 у розчині KNO_3 з молярною концентрацією речовини $0,01 \text{ моль/дм}^3$. Йонна сила розчину буде визначатися концентрацією і зарядами всіх присутніх у розчині йонів:

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2}([\text{K}^+] \cdot 1^2 + [\text{NO}_3^-] \cdot 1^2 + [\text{Ca}^{2+}] \cdot 2^2 + [\text{SO}_4^{2-}] \cdot 2^2) = \frac{1}{2}(0,01 \cdot 1^2 + \\ &+ 0,01 \cdot 1^2 + 0,004868 \cdot 2^2 + 0,004868 \cdot 2^2) = \frac{1}{2}(0,01 + 0,01 + 0,0195 + \\ &+ 0,0195) = 0,0295 \end{aligned}$$

Так як у таблиці немає йонної сили розчину, що дорівнює 0,0295, то величину коефіцієнтів активності $f_{\text{Ca}^{2+}} = f_{\text{SO}_4^{2-}}$ знаходять методом інтерполяції:

$$f_{\text{Ca}^{2+}} = f_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,55 - 0,018 = 0,532 \text{ або приблизно } 0,53$$

$$\begin{aligned} DP(\text{CaSO}_4) &= [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \cdot f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot f_{\text{SO}_4^{2-}} = x \cdot x \cdot 0,53^2 = 2,37 \cdot 10^{-5} \\ x^2 \cdot 0,53^2 &= 2,37 \cdot 10^{-5} \end{aligned}$$

$$x = \sqrt{\frac{2,37 \cdot 10^{-5}}{0,53^2}} = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$$

Знайдемо розчинність CaSO_4 у розчині $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ з молярною концентрацією речовини $0,01 \text{ моль/дм}^3$.

У цьому випадку йонна сила розчину становить:

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2}([\text{Mg}^{2+}] \cdot 2^2 + 2[\text{NO}_3^-] \cdot 1^2 + [\text{Ca}^{2+}] \cdot 2^2 + [\text{SO}_4^{2-}] \cdot 2^2) = \\ &= \frac{1}{2}(0,01 \cdot 4 + 2 \cdot 0,01 + 0,004868 \cdot 4 + 0,004868 \cdot 4) = 0,0495 \approx 0,05 \end{aligned}$$

Отже, $f_{\text{Ca}^{2+}} = f_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,45$.

$$\begin{aligned} DP(\text{CaSO}_4) &= [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \cdot f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot f_{\text{SO}_4^{2-}} = x \cdot x \cdot 0,45^2 = 2,37 \cdot 10^{-5} \\ x^2 \cdot 0,45^2 &= 2,37 \cdot 10^{-5} \end{aligned}$$

$$x = \sqrt{\frac{2,37 \cdot 10^{-5}}{0,45^2}} = 1,082 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$$

З цих розрахунків випливає, що розчинність кальцій сульфату в розчинні калій нітрату ($c=0,01 \text{ моль/дм}^3$) приблизно в 1,9 рази більша від розчинності у чистій воді, а розчинність CaSO_4 у розчині $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ($c=0,01 \text{ моль/дм}^3$) приблизно в 2,2 рази більша, ніж у чистій воді.

Приклад 2. Обчислити інтервал значень рН розчину для кількісного розділення йонів Fe^{3+} і Mg^{2+} шляхом осадження їх у формі гідроксидів.

Розв'язування

Спочатку розраховується значення рН розчину, при якому буде досягнута повнота осадження йонів Fe^{3+} у вигляді $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Критерієм повноти осадження буде $[\text{Fe}^{3+}] \leq 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$.

Виходячи з добутку розчинності

$$DP(\text{Fe}(\text{OH})_3) = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = 6,3 \cdot 10^{-38},$$

знаходять концентрацію йонів OH^- , при якій буде досягнута повнота осадження йонів Fe^{3+} :

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{DP(\text{Fe}(\text{OH})_3)}{[\text{Fe}^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{6,3 \cdot 10^{-38}}{1,0 \cdot 10^{-6}}} = 4,0 \cdot 10^{-11} \text{ моль/дм}^3$$

Звідси

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{4,0 \cdot 10^{-11}} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

$$pH = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(2,5 \cdot 10^{-4}) = 3,6$$

Отже, для повноти осадження йонів Fe^{3+} у формі $\text{Fe}(\text{OH})_3$ необхідно підтримувати в розчині pH 3,6.

Йони Mg^{2+} , будуть залишатися в розчині до тих пір, доки не буде досягнуто добуток розчинності $\text{Mg}(\text{OH})_2$, тобто умовою збереження йонів Mg^{2+} у розчині буде

$$[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 < DP(\text{Mg}(\text{OH})_2); DP(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 6,0 \cdot 10^{-10}$$

Звідси

$$[\text{OH}^-] \leq \sqrt{\frac{DP(\text{Mg}(\text{OH})_2)}{[\text{Mg}^{2+}]}} \leq \sqrt{\frac{6,0 \cdot 10^{-10}}{[\text{Mg}^{2+}]}} \text{ моль/дм}^3$$

Якщо у вихідному розчині $[\text{Mg}^{2+}] = 0,1 \text{ моль/дм}^3$, то умовою невинадіння в осад $\text{Mg}(\text{OH})_2$ буде

$$[\text{OH}^-] \leq \sqrt{\frac{6,0 \cdot 10^{-10}}{[\text{Mg}^{2+}]}} \text{ моль/дм}^3; [\text{OH}^-] \leq 7,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3,$$

а якщо $[\text{Mg}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$, то

$$[\text{OH}^-] \leq \sqrt{\frac{6,0 \cdot 10^{-10}}{[\text{Mg}^{2+}]}} \text{ моль/дм}^3; [\text{OH}^-] \leq 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3,$$

Якщо концентрація йонів Mg^{2+} у вихідному розчині становить $0,1 \text{ моль/дм}^3$, то для збереження цих йонів у розчині $[\text{OH}^-] \leq 7,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$, що відповідає

$$[\text{H}^+] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{7,8 \cdot 10^{-5}} = 1,3 \cdot 10^{-10} \text{ моль/дм}^3, \text{ або } pH \leq 9,9.$$

Таким чином, якщо у розчині буде підтримуватися значення pH не менше, ніж 3,6 і не більше, ніж 9,9, то Fe^{3+} повністю буде в осаді у вигляді $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а йони Mg^{2+} повністю залишаться в розчині. Цю умову можна записати у вигляді формули:

$$3,6 \leq pH \leq 9,9.$$

Приклад 3. Який об'єм розчину аргентум нітрату з масовою часткою AgNO_3 2% необхідно взяти для осадження йонів Cl^- із наважки $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ масою 0,4382г?

Дано:

$$m(\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,4382\text{г}$$

$$w(\text{AgNO}_3) = 2\%$$

$$V(\text{AgNO}_3(\text{p})) - ?$$

Розв'язування

Обчислення виконуються наближено, тому числа, які беруться для розрахунків, слід округлити.

Визначається маса аргентум нітрату, необхідна для осадження йонів Cl^- :

$$m(\text{AgNO}_3) = \frac{m(\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{AgNO}_3)}{M(\frac{1}{2} \text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,4382 \cdot 170}{110} = 0,68\text{г}$$

Далі визначається об'єм розчину AgNO_3 ($w(\text{AgNO}_3)=2\%$), у якому міститься розрахована маса AgNO_3 . Густина розчину можна прийняти за одиницю.

$$V(\text{AgNO}_3(\text{p})) = \frac{0,68 \cdot 100}{2} = 34\text{см}^3.$$

Приклад 4. Обчислити втрату маси і відносну похибку за рахунок розчинності осаду $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, якщо до 20см^3 розчину CaCl_2 з молярною концентрацією речовини CaCl_2 0,1моль/дм³ додали 30см^3 розчину $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ з молярною концентрацією речовини амоній оксалату 0,1моль/дм³.

Дано:

$$V(\text{CaCl}_2(\text{p})) = 20\text{см}^3$$

$$c(\text{CaCl}_2) = 0,1\text{моль/дм}^3$$

$$V((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{p})) = 30\text{см}^3$$

$$c((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,1\text{моль/дм}^3$$

$$m(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) - ?$$

$$\eta - ?$$

$$DP(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$$

$$M(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 146,12\text{г/моль}$$

Розв'язування

Після зливання розчинів кальцій хлориду і амоній оксалату об'єм утвореного розчину становить: $20\text{см}^3 + 30\text{см}^3 = 50\text{см}^3$. Надлишок розчину осаджувача складає 10см^3 . Концентрація оксалат-іонів у отриманому розчині дорівнює:

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{0,1 \cdot 10}{50} = 0,02\text{моль/дм}^3$$

Позначимо через x розчинність $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Тоді $[\text{Ca}^{2+}] = x$ моль/дм³, $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = (0,02 + x)$ моль/дм³. Виходячи із значення $DP(\text{CaC}_2\text{O}_4)$,

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = x \cdot (0,02 + x) = 2,3 \cdot 10^{-9}$$

Так як $x \ll 0,02$, то $(0,02 + x) \approx 0,02$. Отже, $x \cdot 0,02 = 2,3 \cdot 10^{-9}$. Звідси:

$$x = \frac{2,3 \cdot 10^{-9}}{0,02} = 1,15 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3$$

Розчинність CaC_2O_4 дорівнює $1,15 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³. Втрати через розчинність кальцій оксалату у розчині об'ємом 50 см^3 становитимуть:

$$m(\text{CaC}_2\text{O}_4)_{\text{втрачена}} = \frac{1,15 \cdot 10^{-7} \cdot 50 \cdot 146,12}{1000} = 8,4 \cdot 10^{-7} \text{ г.}$$

Маса осаду $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, отриманого при зливанні розчинів кальцій хлориду і амоній оксалату становить:

$$m(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{0,1 \cdot 30 \cdot 146,12}{1000} = 0,4383 \text{ г.}$$

$$\text{Тоді } \eta = \frac{8,4 \cdot 10^{-7} \cdot 100}{0,4383} = 1,9 \cdot 10^{-4} \%$$

Приклад 5. Обчислити масову частку втрат магній гідроксиду за рахунок розчинності осаду $\text{Mg}(\text{OH})_2$ масою $0,2 \text{ г}$ при промиванні водою об'ємом 250 см^3 . Визначити концентрацію амоніаку у промивній рідині, щоб втрати при промиванні осаду таким же об'ємом склали не більше $0,1 \%$.

Дано:

$$m(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 0,2 \text{ г}$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 250 \text{ см}^3$$

$$V(\text{NH}_3(\text{p})) = 250 \text{ см}^3$$

$$w(\text{Mg}(\text{OH})_2) = ?$$

$$c(\text{NH}_3(\text{p})) = ?$$

$$DP(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 6,0 \cdot 10^{-10}$$

$$M(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 58,32 \text{ г/моль}$$

$$K_0(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

Розв'язування

Виходячи з добутку розчинності $\text{Mg}(\text{OH})_2$ визначають концентрацію йонів Mg^{2+} і рівну їй концентрацію $\text{Mg}(\text{OH})_2$ у водному насиченому розчині.

$$DP(\text{Mg}(\text{OH})_2) = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 6,0 \cdot 10^{-10}$$

Позначимо через x моль/дм³ розчинність Mg(OH)₂. Тоді [Mg²⁺] = x моль/дм³, а [OH⁻] = $2x$ моль/дм³. Підставляючи ці значення у формулу добутку розчинності Mg(OH)₂, маємо:

$$x \cdot (2x)^2 = 6,0 \cdot 10^{-10}; 4x^3 = 6,0 \cdot 10^{-10}; x^3 = \frac{6,0 \cdot 10^{-10}}{4};$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{6,0 \cdot 10^{-10}}{4}} = 5,31 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

Отже, втрати при промиванні осаду Mg(OH)₂ водою за рахунок розчинності будуть складати:

$$\frac{5,31 \cdot 10^{-4} \cdot 58,32 \cdot 250}{1000} = 7,74 \cdot 10^{-3} \text{ г Mg(OH)}_2,$$

$$\text{або } \frac{7,74 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{0,2} = 3,87\%.$$

Якщо промивати осад Mg(OH)₂ розчином амоніаку, розчинність магній гідроксиду знижується внаслідок введення однойменних з осадом іонів OH⁻. Знаючи, що втрати Mg(OH)₂ при промиванні цією промивною рідиною не повинні перевищувати 0,1%, знаходимо розчинність Mg(OH)₂ в моль/дм³:

$$S(\text{Mg(OH)}_2) = \frac{0,2 \cdot 0,1 \cdot 1000}{100 \cdot 58,32 \cdot 250} = 1,37 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

Отже, [Mg²⁺] = $1,37 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

Використовуючи значення добутку розчинності Mg(OH)₂, визначаємо рівноважну концентрацію OH⁻-іонів:

$$6,0 \cdot 10^{-10} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 1,37 \cdot 10^{-5} \cdot [\text{OH}^-]^2$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{6,0 \cdot 10^{-10}}{1,37 \cdot 10^{-5}}} = 6,62 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

На основі константи дисоціації NH₃·H₂O

$$K_\delta = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}$$

розраховуємо концентрацію NH₃ у розчині, у якому [OH⁻] = $6,62 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Так як у водному розчині амоніаку [NH₄⁺] = [OH⁻], то з константи дисоціації виходить:

$$[\text{NH}_3] = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{K_\delta(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \frac{(6,62 \cdot 10^{-3})^2}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 2,5 \text{ моль/дм}^3.$$

Приклад 6. Після відповідної обробки мінералу, що містить Сульфур, взятого масою 2,6248г було отримано 0,3248г BaSO₄. Розрахувати масову частку Сульфур у досліджуваному мінералі.

Дано:

$$\begin{array}{ll} m(\text{мінералу}) = 2,6248\text{г} & M(\text{S}) = 32,06\text{г/моль} \\ \frac{m(\text{BaSO}_4) = 0,3248\text{г}}{w(\text{S}) - ?} & M(\text{BaSO}_4) = 233,39\text{г/моль} \end{array}$$

Розв'язування

Фактор перерахунку (гравіметричний множник):

$$F = \frac{M(\text{S})}{M(\text{BaSO}_4)}$$

Тоді:

$$w(\text{S}) = \frac{M(\text{S}) \cdot m(\text{BaSO}_4) \cdot 100}{M(\text{BaSO}_4) \cdot m(\text{мінералу})} = \frac{32,06 \cdot 0,3248 \cdot 100}{233,39 \cdot 2,6248} = 1,7\%$$

Масова частка Сульфур у досліджуваному мінералі складає 1,7%.

§ 32. Запитання для самоперевірки

1. Які вимоги ставляться до осаджуваної форми у гравіметричному аналізі?

2. Які вимоги ставляться до гравіметричної форми?

3. Як впливають на повноту осадження BaSO₄ температура розчину, концентрація і об'єм розчину осаджувача, наявність сторонніх електролітів?

4. Які йони будуть адсорбуватися на поверхні осаду на початку осадження BaCl₂ розчином Na₂SO₄ і Na₂SO₄ розчином BaCl₂?

5. Які йони будуть адсорбуватися на поверхні осаду при додаванні надлишку осаджувача після осадження BaCl₂ розчином Na₂SO₄ і Na₂SO₄ розчином BaCl₂?

6. Яку сіль – Ba(NO₃)₂, BaBr₂, BaCl₂ чи Ba(ClO₄)₂ – доцільно використати як осаджувач для отримання найбільш чистого осаду BaSO₄?

7. Яку сполуку – K₂C₂O₄, Na₂C₂O₄, H₂C₂O₄ чи (NH₄)₂C₂O₄ – доцільно використати як осаджувач для осадження йонів Ca²⁺?

8. У якому випадку втрати при промиванні осаду $\text{Fe}(\text{OH})_3$ будуть найменшими: а) при промиванні осаду водою; б) розчином NH_4NO_3 ; в) розчином NH_4NO_3 з NH_3 ?

9. Яка сполука найбільш придатна як гравіметрична форма для кількісного визначення Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} ?

10. Як зв'язано відносно пересичення розчину з числом центрів кристалізації, швидкістю кристалізації, розміром кристалів?

11. Які процеси відбуваються при дозріванні кристалічних осадів?

12. Чому осадження барій сульфату проводиться з розведених розчинів, у кислому середовищі, при нагріванні розчинів, у присутності солей амонію?

13. Які фізико-хімічні процеси у розчині призводять до співосадження?

14. Які аналітичні заходи застосовуються для зменшення адсорбції і оклюзії при отриманні кристалічних осадів?

15. Які умови осадження аморфних осадів? Чому їх осадження проводять з концентрованих розчинів?

§ 33. Контрольні задачі

1. Обчислити об'єм розчину натрій гідрофосфату з молярною концентрацією речовини Na_2HPO_4 $0,5 \text{ моль/дм}^3$, який треба взяти для осадження йонів Mg^{2+} у вигляді MgNH_4PO_4 із $0,5\text{г}$ сплаву, що містить магній масовою часткою 90% , за умови стехіометричного співвідношення реагуючих речовин.

Відповідь: $37,0\text{см}^3$.

2. Обчислити об'єм хлоридної кислоти ($\rho=1,17\text{г/см}^3$), який треба взяти для осадження йонів Ag^{2+} у вигляді AgCl з $2,0\text{г}$ сплаву, що містить срібло масовою часткою 22% за умови використання півторакратною кількості осаджувача.

Відповідь: $0,56\text{см}^3$.

3. Для визначення сірки наважку руди масою $2,0\text{г}$, що містить $20\% \text{S}$, сплавляють з Na_2O_2 і сплав розчиняють у 200см^3 води. Розрахувати об'єм розчину BaCl_2 з молярною концентрацією барій хлориду $0,25\text{моль/дм}^3$, який необхідний для осадження сульфат-іонів

у вигляді BaSO_4 з 20см^3 отриманого розчину за умови півторакратною кількості осаджувача.

Відповідь: $7,5\text{см}^3$.

4. Обчислити масу диметилсульфату $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$, яка необхідна для осадження йонів Ba^{2+} з розчину, що містить $0,2\text{г}$ $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ за умови трикратної кількості осаджувача.

Відповідь: $0,31\text{г}$.

5. Обчислити втрати PbSO_4 (в г і $\%$) за рахунок розчинності осаду, якщо до 20см^3 розчину $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ з молярною концентрацією плумбум нітрату $0,1\text{моль/дм}^3$ додали півторакратний надлишок розчину сульфатної кислоти з молярною концентрацією H_2SO_4 $0,1\text{моль/дм}^3$.

Відповідь: $1,21 \cdot 10^{-5}\text{г}$; $2,0 \cdot 10^{-3}\%$.

6. Розрахувати втрати CaCO_3 при промиванні $0,3\text{г}$ осаду водою об'ємом 250см^3 .

Відповідь: $1,54 \cdot 10^{-3}\text{г}$.

7. Розрахувати об'єм води, який треба взяти для промивання осаду $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ масою $0,5\text{г}$, щоб втрати за рахунок розчинності не перевищували $0,05\%$.

Відповідь: $16,2\text{см}^3$.

8. Наважку алюмокалієвого галуно масою $2,671\text{г}$ розчинили в $200,0\text{см}^3$ води і з $20,0\text{см}^3$ цього розчину отримали $0,2680\text{г}$ BaSO_4 . Обчислити масову частку Алюмінію в препараті.

Відповідь: $5,80\%$.

9. Із наважки сплаву масою $2,700\text{г}$ отримали $0,2004\text{г}$ Al_2O_3 і $0,0518\text{г}$ SiO_2 . Розрахувати масові частки Al і Si у сплаві.

Відповідь: $3,93\%$; $0,90\%$.

10. Наважку технічного натрію масою $0,2120\text{г}$ розчинили у $200,0\text{см}^3$ води і з $20,0\text{см}^3$ отриманого розчину отримали $0,5578\text{г}$ $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Розрахувати масову частку Na_2O у досліджуваному зразку.

Відповідь: $53,02\%$.

11. Наважку сильвініту масою 5,000г розчинили у мірній колбі об'ємом 500см^3 . З $10,0\text{см}^3$ цього розчину отримали 0,1948г калій тетрафенілборату $\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$. Розрахувати масову частку KCl у вологому сильвініті, якщо вміст води у зразку складає 2,50%.

Відповідь: 40,53%.

12. Наважку органічної речовини масою 0,4004г мінералізували і залишок розчинили в колбі об'ємом $200,0\text{см}^3$. З $20,0\text{см}^3$ цього розчину отримали 0,1982г $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$. Розрахувати масову частку Фосфору в досліджуваній речовині.

Відповідь: 8,17%.

13. Для визначення саліцилової кислоти наважку фармацевтичного препарату масою 0,2101г перевели в розчин Na_2CO_3 , додали йод і отримали 0,5175г тетраїодфеніленхінону $(\text{C}_6\text{H}_2\text{I}_2\text{O})_2$. Розрахувати масову частку саліцилової кислоти $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$ у препараті.

Відповідь: 98,93%.

14. З наважки технічного цинк сульфату масою 1,135г отримали 0,5298г $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ і 0,9052г BaSO_4 . Розрахувати масові частки ZnSO_4 і K_2SO_4 у технічному продукті.

Відповідь: 49,46%; 6,16%.

15. Із наважки суміші NaCl і KCl масою 0,1225г отримали 0,2850г AgCl . Розрахувати масові частки NaCl і KCl у суміші.

Відповідь: 76,26%; 23,74%.

16. Наважку Fe_2O_3 і Al_2O_3 масою 0,7000г відновили воднем і отримали 0,6350г продукту, що містить Fe і Al_2O_3 . Розрахувати масові частки Fe_2O_3 і Al_2O_3 у вихідній суміші.

Відповідь: 30,90%; 69,10%.

17. Обчислити об'єм розчину оксихіноліну з масовою часткою $\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$ 5% ($d=1,07\text{г}/\text{см}^3$), який треба взяти для осадження Mg^{2+} із 20см^3 розчину, отриманого при розчиненні 5г доломіту $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ у 200см^3 розчину хлоридної кислоти, якщо реагенти беруться в стехіометричних кількостях.

Відповідь: $14,77\text{см}^3$.

18. Обчислити об'єм розчину амоній сульфату з молярною концентрацією $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, який треба додати до 300см^3 води, щоб при промиванні осаду BaSO_4 масою $0,5\text{г}$ цим розчином втрати за рахунок розчинності не перевищували $0,01\%$.

Відповідь: $0,92\text{см}^3$.

19. Розрахувати масову частку $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ у технічному препараті натрій тіосульфату, якщо з наважки препарату масою $0,1852\text{г}$ після окиснення $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ до SO_4^{2-} отримали осад масою $0,3448\text{г}$.

Відповідь: $98,98\%$.

20. Обчислити число молекул води в молекулі залізоамонійного галуну, якщо з наважки галуну масою $0,5020\text{г}$ отримали $0,0891\text{г}$ Fe_2O_3 .

Відповідь: 12.

РОЗДІЛ 8

ХІМІЧНІ ТИТРИМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

§ 34. Основні поняття титриметричного аналізу

Титриметричним (об'ємним) методом називають метод кількісного аналізу, заснований на визначенні кількості реагенту, який необхідний для завершення реакції з даною кількістю речовини, що визначається.

Метод полягає в тому, що до розчину речовини, яка визначається, поступово додають розчин реактиву відомої концентрації. Додавання реактиву продовжують доти, доки його кількість не стане еквівалентною кількості реагуючої з ним речовини, що визначається.

Основоположником титриметричного аналізу є Ж.Л. Гей-Люссак.

Речовиною, що визначається, називають хімічний елемент, просту чи складну речовину, вміст якої визначають у даному зразку продукту, який аналізується. До речовин, що визначаються, відносять також атоми, йони, зв'язані і вільні радикали і функціональні групи.

Реагентом називають тверду, рідку чи газоподібну речовину, яка вступає в реакцію з речовиною, що визначається.

Реактивом називають хімічний препарат, який може являти собою суміш різних речовин, яка містить поряд з реагентом і допоміжні речовини та розчинник.

Титруванням називають процес безперервно контролюваного поступового змішування точно виміряного об'єму стандартного розчину реагенту з розчином досліджуваної речовини. При цьому кількість реагенту відповідає вмісту компонента, що визначається, який реагує з реагентом у строго еквівалентних кількостях.

Стандартним, або титрованим розчином (титрантом) називають розчин реагенту точно відомої концентрації, який застосовують для титрування в методах титриметричного аналізу.

Наприклад, якщо розчин кислоти титрують розчином лугу, то розчин лугу називають титрантом, або робочим розчином.

Титрування проводять до досягнення *точки еквівалентності* – такого моменту в процесі титрування, коли кількість добавленого титранту еквівалентна кількості речовини, що аналізується.

Однак на практиці титрування закінчують у точці *кінця титрування*, якій відповідає видима зміна певних властивостей розчину (зміна забарвлення, помутніння).

§ 35. Класифікація методів титриметричного аналізу

Методи нейтралізації або кислотно-основного титрування ґрунтуються на реакціях нейтралізації кислот, основ, солей слабких кислот або основ, що сильно гідролізуються у водних розчинах, різних неорганічних і органічних сполук, які проявляють в неводних розчинах кислі або основні властивості.

Методи окиснення-відновлення (оксидиметрії) ґрунтуються на реакціях окиснення-відновлення елементів, які здатні переходити з нижчих ступенів окиснення у вищі, і навпаки.

Методи осаджувального титрування використовують реакції, в результаті яких утворюються важкорозчинні осадки.

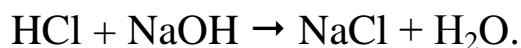
Комплексонометричне титрування засноване на реакціях утворення комплексних сполук, з яких найбільш широко застосовують реакції йонів металів з комплексонами (наприклад, ЕДТА).

У титриметричному аналізі може бути використана не будь-яка хімічна реакція, а лише та, яка відповідає певним вимогам:

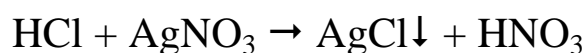
- реакція повинна відбуватись кількісно, тобто константа її рівноваги має бути достатньо великою;
- вона повинна мати достатньо велику швидкість;
- реакція не повинна ускладнюватися побічними процесами;
- повинен бути достовірний спосіб визначення точки еквівалентності.

§ 36. Прийоми титрування

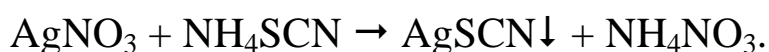
Пряме титрування. Полягає в тому, що точний об'єм розчину досліджуваної речовини титрують робочим титрованим розчином, причому досліджувана речовина безпосередньо реагує з титрантом. Наприклад:



Зворотне титрування (титрування за залишком). Суть полягає в тому, що до точно взятого розчину досліджуваної речовини додають точний об'єм робочого титрованого розчину (основний робочий розчин), який беруть у надлишку. Цей надлишок, що не прореагував з досліджуваною речовиною, відтитровують іншим титрованим розчином (допоміжним робочим розчином). Отже, для проведення визначення за методикою зворотного титрування потрібно мати два робочих розчини. Приклад: визначення HCl у хлоридній кислоті:

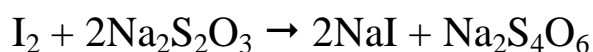
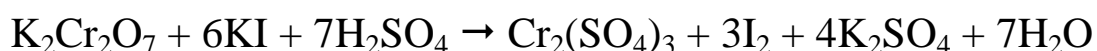


Надлишок AgNO₃, що не прореагував:



Основний робочий розчин – розчин AgNO₃; допоміжний робочий розчин – NH₄SCN.

Титрування замісника (непряме титрування). До розчину досліджуваної речовини додають надлишок допоміжного реагенту, який у результаті реакції з досліджуваною речовиною утворює еквівалентну кількість нової речовини, яку потім відтитровують робочим розчином реагенту. Наприклад:



K₂Cr₂O₇ – досліджувана речовина; KI – допоміжний реагент; I₂ – замісник; Na₂S₂O₃ – титрант.

§ 37. Стандартні розчини

Стандартизація розчину – встановлення його точної концентрації.

Приготування титрованого розчину по точній наважці вихідної речовини.

Знаючи масу розчиненої у воді хімічно чистої речовини і об'єм отриманого розчину можна визначити титр (T) приготованого реактиву.

$$T(X) = \frac{m(X)}{V(X(p))} \text{ г/см}^3.$$

Цим методом готують титровані розчини реагентів, які можна легко одержати у чистому вигляді, склад цих речовин має точно відповідати певній хімічній формулі, не змінюватись у процесі зберігання.

Приготування розчинів з установленим титром.

Для стандартизації таких робочих розчинів використовують такі спеціальні речовини – *первинні стандарти*, які повинні відповідати наступним вимогам:

- речовина повинна бути чистою, не містити сторонніх домішок або легко очищуватись перекристалізацією;
- мати склад, що точно відповідає хімічній формулі;
- бути стійкою під час зберігання;
- не повинна бути гігроскопічною;
- мати велику молекулярну масу, щоб відносна похибка при її зважуванні була мінімальною;
- реакція титранту з первинним стандартом (установочною речовиною) повинна відбуватися швидко, кількісно та описуватись законами стехіометрії.

Найчастіше в об'ємному аналізі використовують такі стандартні речовини: Na_2CO_3 ; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; NaCl ; KCl ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Крім первинних стандартів іноді використовують і вторинні стандарти, тобто вже стандартизовані робочі розчини, які здатні взаємодіяти з титрантом.

Для приготування титрантів використовують також стандарт-титри або фіксанали, що являють собою запаяні в скляні ампули точні кількості (переважно 0,1 моль-еквівалент) речовини.

Вимірювання об'ємів розчинів

Об'єм вимірюють в кубічних метрах (м^3) і його частках – дм^3 , см^3 . Раніше об'єм вимірювали в літрах і його частках.

Літр – об'єм одного кілограма хімічно чистої води, зваженої при найбільшій її густині (при 3,98°C) і нормальному атмосферному тиску.

1см^3 не рівнозначний 1мл . $1\text{мл} = 1,000028\text{см}^3$.

Оскільки об'єм, виражений в літрах, залежить від температури і тиску, то літр не є системною одиницею і не повинен вживатися як одиниця об'єму.

§ 38. Точка еквівалентності і кінцева точка титрування

Момент у процесі титрування, коли кількість стандартного розчину реагенту (титранту) стає теоретично строго еквівалентним кількості речовини, що визначається, яка реагує з додаваним реагентом згідно рівнянню хімічної реакції, називається *точкою еквівалентності*.

Точка еквівалентності встановлюється різними способами: за зміною забарвлення індикатора, який додають в розчин, що титрується, за зміною забарвлення титранту чи досліджуваного розчину. Застосовують також спеціальні прилади, які дають можливість визначити зміни в розчині, що титрується, під час титрування. Такі методи називають інструментальними методами визначення точок еквівалентності. Вони засновані на вимірюванні електропровідності досліджуваного розчину під час титрування, значенні потенціалів, оптичної густини і інших фізико-хімічних параметрів розчинів, що титруються; ці параметри різко змінюються в точці еквівалентності.

Момент, при якому відбуваються спостережувані зміни у розчині, називають *кінцевою точкою титрування*.

Але часто кінцева точка титрування не зовсім співпадає з точкою еквівалентності, яка відповідає теоретичній точці кінця титрування.

Точка еквівалентності настає в той момент, коли в розчин, що титрується, добавлено теоретично необхідну кількість реагенту, який націло реагує з речовиною, що визначається. Теоретично в точці еквівалентності не повинно бути ні досліджуваної речовини, ні реагенту, якщо реакція їх взаємодії відбувається кількісно. Однак реакції, що застосовуються в титриметричному аналізі, зворотні, і в точці еквівалентності практично не доходять до кінця. Внаслідок цього точка еквівалентності не завжди співпадає з кінцевою точкою титрування.

§ 39. Індикатори

Індикаторами називають такі речовини, за допомогою яких можна з певною ступінню достовірності встановити кінцеву точку титрування. При правильному виборі індикатора точка еквівалентності співпадає з кінцевою точкою титрування.

Внутрішніми індикаторами називають індикатори, які в процесі титрування весь час знаходяться у розчині, який титрується.

Зовнішніми індикаторами називають такі індикатори, за якими визначають кінець титрування, відбираючи краплю рідини з розчину, який титрується, і додаючи цю краплю до індикатора поза розчину досліджуваної речовини.

Зворотні і незворотні індикатори. Індикатор може являти собою зворотну систему, яка змінюється в ту чи іншу сторону при зміні того чи іншого фізико-хімічного параметра (концентрації речовини, що визначається; pH розчину, редокс-потенціалу та ін.). Такі індикатори називають *зворотними*. До них, наприклад, відносяться кислотно-основні індикатори, які застосовуються в методі нейтралізації. Ці індикатори здатні змінювати своє забарвлення практично скільки завгодно разів у міру зміни pH в залежності від кислої чи лужної реакції середовища.

Незворотні індикатори. За їх допомогою можна спостерігати кінцеву точку титрування тільки один раз, що обумовлюється незворотною зміною хімічного складу і будови індикатора.

Серед таких індикаторів слід відзначити окиснювально-відновні індикатори, які в процесі окиснення-відновлення хімічно руйнуються. Прикладом можуть бути деякі органічні барвники.

Індикатори, що утворюються у процесі титрування. Роль індикатора виконує одна із речовин, що бере участь у реакції, або утворюється у процесі титрування. Приклад – титрування відновників перманганатом, надлишок якого вказує на кінець титрування зміною забарвлення розчину, що титрується.

Класифікація індикаторів

У залежності від типу реакції, що застосовується при титруванні, індикатори поділяють на такі групи:

Кислотно-основні індикатори. Реагують на зміну pH розчину. Застосовуються в методах нейтралізації і колориметрії для

визначення pH середовища. Приклад: фенолфталеїн, метилоранж, метиловий червоний та ін.

Окисно-відновні (ред-окс) індикатори. Реагують на зміну окисно-відновного потенціалу системи. Приклади: дифеніламін, азобарвники та ін.

Комплексонометричні індикатори. Реагують на зміну pK_t . Приклади: еріохром чорний Т, ксиленоловий оранжевий та ін.

Адсорбційні індикатори. Реагують на зміну концентрації йонів, що осаджуються у вигляді малорозчинних сполук. Приклади: флуоресцеїн, еозин.

Інші типи індикаторів: радіоактивні, хемілюмінесцентні, флуоресцентні (люмінесцентні) та ін.

Радіоактивні ізотопи застосовують при вивченні процесів осадження, екстракції, хроматографічного розділення, дистиляції, розчинення, адсорбції та ін.

Дія хемілюмінесцентних індикаторів заснована на виникненні чи зникненні випромінювання видимого світла у процесі окиснювально-відновних реакцій при певних значеннях pH середовища. Приклад: люмінол, силоксен та ін.

Флуоресцентні індикатори при освітленні УФ-променями у процесі титрування при певному значенні pH розчину викликають зміну кольору флуоресценції, який не залежить від забарвлення чи прозорості розчину, що титрується. Приклади: родамін 6Ж, еозин, резофурин, хінін, ріванол та ін.

Розділ 9

КИСЛОТНО-ОСНОВНЕ ТИТРУВАННЯ.

МЕТОД НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ

Сутність методу. Основним рівнянням процесу нейтралізації у водних розчинах є взаємодія йонів гідроксонію (або H^+) з гідроксид-іонами з утворенням слабкодисоційованої молекули води.

Методи нейтралізації дають можливість визначати кількісно кислоти з допомогою титрованих розчинів лугів, основи з допомогою титрованих розчинів кислот та інші речовини, які реагують у стехіометричних співвідношеннях з кислотами чи основами у водних розчинах, зокрема солі, що гідролізуються.

§ 40. Титранти, їх приготування та стандартизація

Робочими розчинами кислотно-основного титрування є розчини сильних кислот і лугів, які швидко і кількісно реагують з речовинами, здатними вступати в реакції нейтралізації. Найчастіше готують титровані розчини хлоридної або сульфатної кислот. Ці розчини є стійкими. Як робочі розчини лугів використовують розчини гідроксидів Натрію, Калію, Барію, які є стійкими при зберіганні без доступу повітря у пластиковому посуді. У скляному посуді розчини лугів мутніють. При контакті розчинів лугів з вуглекислим газом повітря утворюються відповідні гідрокарбонати або карбонати.

Такі титранти є розчинами з установленим титром. Як первинні стандарти для встановлення точної концентрації розчинів кислот використовують $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ або Na_2CO_3 . Еквівалент установочної речовини визначають виходячи з конкретної реакції її з кислотою.

Розчини лугів стандартизують за допомогою оксалатної кислоти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ або калій гідрогенфталату $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$.

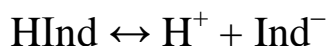
Крім первинних стандартів можна використовувати вторинні – титровані розчини кислот або лугів.

§ 41. Визначення кінцевої точки титрування.

Кисотно – основні індикатори

При титруванні кислотами та основами застосовують різні методи визначення точки еквівалентності. Частіше застосовують різного роду органічні кислоти, які змінюють своє забарвлення в залежності від рН розчину

Властивості кислотних індикаторів характеризуються рівновагою;



Молекулярна форма (кислотна) HInd відрізняється своїм забарвленням від йонної (сольової). Важливою характеристикою індикатора як кислоти є його константа дисоціації:

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

Для основних індикаторів, які є похідними амоніаку і в загальному вигляді мають формулу R-NH_2 , зміна забарвлення обумовлена рівновагою $\text{R-NH}_2 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{R-NH}_3^+$. Молекулярна (основна) форма індикатора R-NH_2 має інше забарвлення в порівнянні з йонною (сольовою).

Всі залежності кислотних індикаторів такі ж як і основних, тому ознайомимось більш детально з властивостями кислотних індикаторів.

Інтервал переходу забарвлення індикатора. Зміна забарвлення кислотного індикатора обумовлена порушенням рівноваги $\text{HInd} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Ind}^-$ при зміні рН розчину.

Якщо відома константа дисоціації індикатора, то можна завжди розрахувати умови, при яких даний індикатор змінює своє забарвлення.

Як приклад розглянемо метилоранж.

$$K_{\text{д}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{Ind}^-] / [\text{HInd}] = 1 \cdot 10^{-4}$$

Молекулярна форма (HInd) цього індикатора має червоне забарвлення, а йонна (Ind⁻) – жовте. Позначимо концентрацію молекулярної форми через Счерв., а йонної – Сжовт. Тоді одержимо:

$$K_{дис.} = \frac{[H^+] \cdot C_{жовт.}}{C_{черв.}} = 1 \cdot 10^{-4}$$

Забарвлення індикатора визначається співвідношенням його молекулярної та йонної форм, яке в свою чергу залежить від концентрації гідроген-іонів. $C_{черв.} / C_{жовт.} = [H^+] / 1 \cdot 10^{-4}$;

Співвідношення Счерв. / Сжовт. при зміні рН також змінюється в широких межах. Однак при візуальному спостереженні зміна забарвлення розчину помітна не при всякій зміні рН. Наприклад, якщо рН=1, тобто $[H^+] = 1 \cdot 10^{-1}$ моль/дм³, то можна розрахувати співвідношення двох забарвлених форм індикатора: $C_{черв.} / C_{жовт.} = [H^+] / 10^{-4} = 1 \cdot 10^{-1} / 1 \cdot 10^{-4} = 1000$. Тобто, при рН =1 в розчині на 1000 частинок червоного кольору припадає одна частинка жовтого кольору. Око сприймає таке забарвлення як червоне.

При зміні кислотності розчину до рН=2 знаходимо: $C_{черв.}/C_{жовт.}=[H^+]/1 \cdot 10^{-4} = 1 \cdot 10^{-2}/1 \cdot 10^{-4} = 100$. При такому співвідношенні концентрацій частинок червоного та жовтого кольору (100:1) забарвлення розчину сприймається також як червоне. Тобто, хоч при зміні рН від 1 до 2 співвідношення двох забарвлених форм також змінилось, однак це практично не вплинуло на забарвлення розчину. При подальшому збільшенні рН спостерігається більш помітна зміна забарвлення індикатора. Так, при рН=3 співвідношення Счерв./Сжовт.=10/1 і колір розчину буде сприйматись як червоний з оранжевим відтінком. При рН= 4 співвідношення Счерв./Сжовт.=1:1 (тобто одна частинка червона і одна частинка жовта), розчин буде мати оранжевий колір. При рН=5 співвідношення Счерв./Сжовт.=1:10. В цей момент на одну червону частинку припадає десять жовтих і око сприймає забарвлення розчину як жовте (з оранжевим відтінком). При подальшому збільшенні рН забарвлення розчину не зміниться – розчин буде жовтим.

Тобто, при поступовій зміні рН розчину забарвлення індикатора змінюється досить різко в деякому інтервалі значень рН розчину. Інтервал, в якому зі зміною рН помітно змінюється колір індикатора, називається *інтервалом переходу забарвлення індикатора*. В даному випадку інтервал переходу забарвлення дорівнює $pH = pK \pm 1$.

Інтервал переходу забарвлення індикатора не є абсолютно точною характеристикою. Він залежить від інтенсивності забарвлення обох форм індикатора, а також від сприйняття ока до різних кольорів. Однак знання інтервалу переходу необхідно для вибору індикатора при титруванні. Цілком зрозуміло, що в рамках звичайної шкали рН від 0 до 14 не можна обмежитись якимось одним індикатором і вважати його кращим. Для різного роду титрувань необхідно мати цілий набір індикаторів. При цьому, індикатори, які змінюють забарвлення в кислому середовищі, іноді називають *сильними*. Ці індикатори в дуже розведених водних розчинах порівняно сильно дисоціюють і тому забарвлені в колір йонної форми (метилоранж – жовтий).

Індикатори з інтервалом переходу забарвлення при рН >7 називають *слабкими*.

Деякі індикатори є двоосновними кислотами і відповідно мають два інтервала переходу при різних значеннях рН (тимоловий синій, фенолфталеїн).

Фенолфталеїн має властивості багатоосновної кислоти і тому в концентрованих розчинах лугів знебарвлюється.

Таблиця 3

Забарвлення молекулярної та йонної форм деяких індикаторів

Індикатор	рК Інд = -lg K _{інд}	Забарвлення молекулярної форми	Забарвлення йонної форми
Метилоранж	3,6	червоне	жовте
Бромфеноловий синій	4,1	жовте	синьо-фіолетове
Метилоранж червоний	5,2	червоне	жовте
Бромкрезоловий пурпуровий	6,4	жовте	червоно- фіолетове
Нейтральний червоний	6,9	червоне	жовте
Феноловий червоний	8,0	жовте	червоне
Фенолфталеїн	9,1	безбарвне	малинове
Тимолфталеїн	10,0	безбарвне	синє

Показник титрування індикатора. В об'ємному аналізі дуже часто зручніше характеризувати індикатор не інтервалом переходу забарвлення, а показником титрування. В межах інтервалу переходу можна знайти таке значення рН, при якому спостерігається різка

зміна забарвлення індикатора. Це значення рН називається *показником титрування* і позначається рТ.

При титруванні дослідник додає робочий розчин до тих пір, доки не помітить саме різку зміну забарвлення. Тобто, величина рТ означає рН кінця титрування. Показник титрування також не є абсолютно точною величиною і визначається з точністю до $\pm 0,3$.

На основі властивостей індикаторів можна сказати, що рТ близький до рК індикатора і знаходиться приблизно в середині інтервалу переходу забарвлення. Крім того, рТ мало залежить від концентрації індикатора, так як зміна забарвлення розчину обумовлена різкою зміною співвідношення двох забарвлених форм (молекулярної та йонної), які мають різний колір (це стосується двоколірних індикаторів).

У одноколірних індикаторів рТ в значній мірі залежить від концентрації. Так, для фенолфталеїну $K_D = [H^+] \cdot [Ind^-] / [HInd] = 1 \cdot 10^{-10}$. HInd – (молекулярна форма) безбарвна, Ind⁻ – (сольова форма) має малиновий колір. При рН=9 фенолфталеїн наполовину переходить в забарвлену форму:

$C_B / C_M = [H^+] (10^{-9}) / K (10^{-9}) = 1:1$. Тому, якщо додати при титруванні 2-3 краплі фенолфталеїну, то різка зміна забарвлення відбудеться при рН=9. Якщо додати 10-15 крапель 0,1% розчину цього індикатора, то поява забарвлення буде спостерігатися при меншому значенні рН. Так, при рН=8 в забарвлену форму перейде всього 10% індикатора. Але якщо додати індикатора в 5 разів більше, ніж звичайно, то інтенсивність забарвлення буде таким, як при рН=9 із звичайною кількістю індикатора.

Таблиця 4

рТ деяких індикаторів

Індикатор	рТ	Індикатор	рТ
Метилоранж	4	Фенолфталеїн (велика концентрація)	8
Метиловий червоний	5	Фенолфталеїн (мала концентрація) 3-5 крапель	9
Лакмус	7	Тимолфталеїн	10

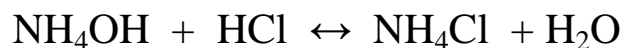
§ 42. Вибір індикатора при титруванні

Основна вимога при виборі індикатора в процесі титрування полягає в тому, щоб рТ індикатора був якомога ближче до величини рН в точці еквівалентності. Таким чином, для вибору індикатора необхідно скласти рівняння реакції, розрахувати рН в точці еквівалентності і підібрати індикатор, у якого величина рТ дорівнювала б рН в точці еквівалентності.

Титрування сильних кислот або сильних основ. Внаслідок титрування сильною кислотою сильною основою або сильною основою сильною кислотою утворюється сіль сильною кислотою або сильною основою, яка не гідролізується, і тому рН в точці еквівалентності дорівнює 7. Найбільш підходящим індикатором у даному випадку є лакмус або нейтральний червоний (рТ=7).

Титрування слабкої основи сильною кислотою. В точці еквівалентності утворюється сіль слабкої основи і сильною кислотою. В результаті гідролізу цієї солі розчин буде кислим. Тому необхідно застосовувати сильний індикатор з рТ < 7. Більш точно вибрати індикатор можна шляхом розрахунку рН в точці еквівалентності.

Наприклад. Треба вибрати індикатор для титрування розчину NH_4OH ($c=0,1$ моль/дм³) робочим розчином HCl ($c=0,1$ моль/дм³). В точці еквівалентності буде сіль NH_4Cl :



В результаті титрування об'єм розчину збільшиться приблизно в 2 рази. Тобто, в кінці титрування утворюється розчин NH_4Cl з $c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,05$ моль/дм³. Виходячи з формули : $\text{pOH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн.}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} = 7 + \frac{1}{2} 4,74 + \frac{1}{2} \lg 5 \cdot 10^{-2} = 7 + 2,35 - 0,7 = 8,72$; $\text{pH} = 5,28$

Найкращим індикатором у даному випадку буде метиловий червоний (хоча розчин буде перетитрований).

Титрування слабких кислот сильними основами. В точці еквівалентності утворюється сіль слабкої кислоти та сильною основою, яка гідролізується, і рН розчину буде >7. Для даного титрування індикатор потрібен слабкий, який саме – покажуть розрахунки.

Наприклад. Треба вибрати індикатор для титрування сульфатної (IV) кислоти до середньої солі, тобто: $\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Якщо $C_{\text{соли}}$ в точці еквівалентності прийняти $0,1$ моль/дм³, то:

$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K''_{\text{кисл.}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} = 7 + 3,6 + \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 10,6 - 0,5 = 10,1$ Отже, доцільно використати індикатор тимолфталейн з рТ = 10.

Якщо взяти фенолфталеїн (pT=8-9), то забарвлення розчину зміниться раніше точки еквівалентності (кислота буде недотитрована).

Титрування солей слабких кислот та сильних основ. В результаті реакції розчину такої солі з сильною кислотою утворюється слабка кислота, тобто в точці еквівалентності розчин буде кислим. І для такого титрування індикатор потрібен сильний.

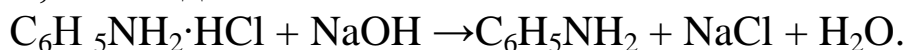
Наприклад. Треба вибрати індикатор для титрування розчину Na_2CO_3 ($c=0,03$ моль/дм³) до утворення карбонатної кислоти, тобто: $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{CO}_3$. Якщо взяти для титрування розчин HCl ($c(\frac{1}{1}\text{HCl})=0,1$ моль/дм³), то зміну об'єму можна не брати до уваги. Тобто утворюється розчин H_2CO_3 з $c=0,03$ моль/дм³. При цьому:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{кисл.}}^1 - \frac{1}{2} \lg C_{\text{кисл.}} = \frac{1}{2} \cdot 6,5 - \frac{1}{2} \lg 3 \cdot 10^{-2} = 3,25 + 0,8 = 4,05$$

Для такого титрування краще взяти індикатор метилоранж (pT=4,0). Якщо застосувати індикатор метиловий червоний (pT=5), то розчин буде недотитовано.

Титрування розчинів солей слабких основ та сильних кислот. В точці еквівалентності утворюється слабка основа, тому необхідно використати слабкий індикатор з pT > 7.

Наприклад, титрується розчин анілін хлориду розчином NaOH з $c(\frac{1}{1}\text{NaOH}) = 0,1$ моль/дм³:



В точці еквівалентності

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{осн.}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{осн.}} = \frac{1}{2} 9,4 - \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 4,7 + 0,5 = 5,2 ; \\ \text{pH} &= 14 - 5,2 = 8,8. \end{aligned}$$

У цьому випадку краще вибрати індикатор фенолфталеїн (pT=9). Але розчин буде трохи перетитрованим.

Титрування багатоосновної кислоти (або її середньої солі) до утворення кислих солей. Найчастіше застосовують титрування багатоосновних кислот до утворення кислої солі в точці еквівалентності. Кислі солі можуть створювати як кисле, так і лужне середовище.

Приклад 1. Треба вибрати індикатор для титрування Na_2CO_3 до утворення NaHCO_3 : $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$. У точці еквівалентності $\text{pH} = (\text{pK}' + \text{pK}'') / 2 = (6,5 + 10,22) / 2 = 8,36$. У даному разі слід використати індикатор фенолфталеїн (10-15 крапель). Розчин буде перетитрований.

Приклад 2. Треба вибрати індикатор для титрування H_2SO_3 до NaHSO_3 , тобто:

$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaHSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. У точці еквівалентності $\text{pH} = (\text{pK}' + \text{pK}'') / 2 = (1,8 + 7,2) / 2 = 4,5$. Для даного титрування краще використати індикатор метилоранж ($\text{pT}=4$). Розчин буде трохи паретитровано.

§ 43. Криві титрування

Точність титрування в значній мірі залежить від того, наскільки різко змінюється pH в точці еквівалентності. В ході аналізу не завжди вдається підібрати індикатор, pT якого точно відповідав би pH в точці еквівалентності. Крім того, значення pT саме по собі є наближеним. Як було показано вище, зміну забарвлення індикатора в умовах титрування можна спостерігати в межах $\text{pT} = \pm 0,3$. Практика показує, що в деяких випадках навіть значна різниця між pT індикатора і pH в точці еквівалентності не має суттєвого значення. В інших же випадках, навіть незначне відхилення pT від pH в точці еквівалентності може призвести до значних помилок титрування. Для того, щоб остаточно вирішити питання про вибір індикатора, необхідно знати як змінюється pH розчину поблизу точки еквівалентності. Таку характеристику дають криві титрування, які є графічним відображенням зміни pH розчину при поступовому додаванні робочого розчину.

Для спрощення розрахунків pH в процесі титрування приймають, що об'єм розчину під час титрування не змінюється і становить 100 см^3 .

§ 44. Розрахунки та побудова кривих титрування

Титрування сильної кислоти сильною основою

Наприклад, титрують 100 см^3 розчину HCl ($c(^{1/1}\text{HCl})=0,1 \text{ моль/дм}^3$) розчином лугу ($c(^{1/1}\text{NaOH})=0,1 \text{ моль/дм}^3$). На початку титрування—це розчин HCl ($c(^{1/1}\text{HCl})=0,1 \text{ моль/дм}^3$), $\text{pH}=1$. Якщо додати 90 см^3 розчину NaOH ($c(^{1/1}\text{NaOH})=0,1 \text{ моль/дм}^3$), то в об'ємі 100 см^3 залишиться невідтитрованим 10 см^3 хлоридної кислоти, концентрація якої становитиме:

$$c(^{1/1}\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}(p)) = c(^{1/1}\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}(p));$$

$$10 \cdot 0,1 = 100 \cdot c(^{1/1}\text{HCl}); \quad c(^{1/1}\text{HCl}) = 1/100 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3; \quad \text{pH} = 2.$$

Додамо ще 9 см^3 розчину NaOH , тобто всього 99 см^3 . Невідтитрованої кислоти залишиться 1 см^3 , а концентрація становитиме:

$$1 \cdot 0,1 = 100 \cdot c(^{1/1}\text{HCl}). \quad c(^{1/1}\text{HCl}) = 0,1 / 100 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3; \quad \text{pH} = 3.$$

Якщо додати ще $0,9\text{см}^3$ розчину NaOH , тобто всього $99,9\text{см}^3$, то невідтитрованої кислоти залишається $0,1\text{см}^3$, а концентрація вже буде:

$$0,1 \cdot 0,1 = 100 \cdot c(^{1/1}\text{HCl}). \quad c(^{1/1}\text{HCl}) = 0,1 \cdot 0,1 / 100 = 0,01 / 100 = \\ = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/см}^3; \quad \text{pH} = 4.$$

Якщо додати ще $0,1\text{ см}^3$ розчину NaOH , то всього розчину буде 100 см^3 . Вся кислота буде відтитрована, тобто: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$; $\text{pH} = \text{pOH}$; $\text{pH} = 7$.

При наступному додаванні ще $0,1\text{см}^3$ розчину лугу загальний об'єм його становитиме $100,1\text{см}^3$. Тепер в розчині є надлишок $0,1\text{см}^3$ лугу. Концентрація його буде дорівнювати $0,1 \cdot 0,1 = 100 \cdot c(^{1/1}\text{NaOH})$; $c(^{1/1}\text{NaOH}) = (0,1 \cdot 0,1) / 100 = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, а $\text{pOH} = 4$; $\text{pH} = 10$.

При додаванні ще $0,9\text{ см}^3$ розчину загальний об'єм внесеного розчину становитиме 101см^3 . Надлишок становить 1см^3 . Концентрація його буде:

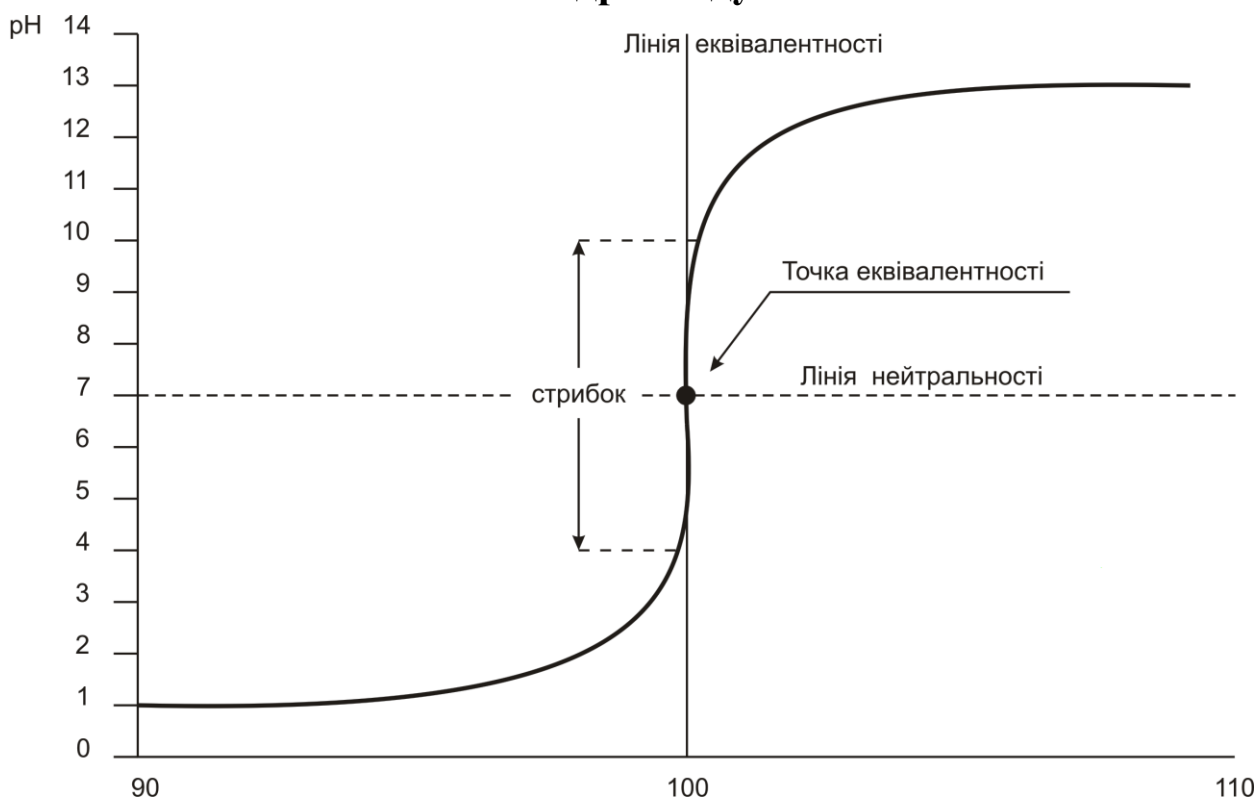
$$1 \cdot 0,1 = 1 = 100 \cdot c(^{1/1}\text{NaOH}); \quad c(^{1/1}\text{NaOH}) = 0,1 / 100 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3; \\ \text{pOH} = 3; \quad \text{pH} = 11.$$

Якщо додати 110см^3 розчину лугу, тепер надлишок його становитиме 10см^3 , а концентрація буде: $10 \cdot 0,1 = 100 \cdot c(^{1/1}\text{NaOH})$; $c(^{1/1}\text{NaOH}) = 10 \cdot 0,1 / 100 = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³; $\text{pOH} = 2$; $\text{pH} = 12$.

При додаванні 200 см^3 розчину лугу, надлишок його буде 100 см^3 , концентрація становитиме: $100 \cdot 0,1 = 100 \cdot c(^{1/1}\text{NaOH})$; $c(^{1/1}\text{NaOH}) = 100 \cdot 0,1 / 100 = 1 \cdot 10^{-1}$ моль/дм³; $\text{pOH} = 1$, а $\text{pH} = 13$.

Додано розчину NaOH ($c(^{1/1}\text{NaOH}) = 0,1$ моль/дм ³), см ³ (відтитровано HCl , %)	Електроліт, який визначає pH розчину	Формула для розрахунків pH розчину	pH
0,0	$c(^{1/1}\text{HCl}) = 0,1$ моль/дм ³	$\text{pH} = -\lg C_{\text{HCl}}$	1
90,0	$c(^{1/1}\text{HCl}) = 0,01$ моль/дм ³	$\text{pH} = -\lg C_{\text{HCl}}$	2
99,0	$c(^{1/1}\text{HCl}) = 0,001$ моль/дм ³	$\text{pH} = -\lg C_{\text{HCl}}$	3
99,9	$c(^{1/1}\text{HCl}) = 0,0001$ моль/дм ³	$\text{pH} = -\lg C_{\text{HCl}}$	4
100	—	$\text{pH} = \text{pOH}$	7
100,1	$c(^{1/1}\text{NaOH}) = 0,0001$ моль/дм ³	$\text{pOH} = -\lg C_{\text{NaOH}}$	10
101,1	$c(^{1/1}\text{NaOH}) = 0,001$ моль/дм ³	$\text{pOH} = -\lg C_{\text{NaOH}}$	11
110,0	$c(^{1/1}\text{NaOH}) = 0,01$ моль/дм ³	$\text{pOH} = -\lg C_{\text{NaOH}}$	12
200,0	$c(^{1/1}\text{NaOH}) = 0,1$ моль/дм ³	$\text{pOH} = -\lg C_{\text{NaOH}}$	13

Крива титрування хлоридної кислоти розчином натрій гідроксиду



Додано розчину NaOH (см³)

Таким чином, якщо проаналізувати зміну концентрацій реагуючих речовин поблизу точки еквівалентності в процесі титрування, то можна зробити наступний висновок. Після додавання 90% необхідної кількості реактиву в розчині залишається 10% (або 0,1 частина) взятої кількості досліджуваного компонента. Якщо зважити на умову про те, що об'єм розчину при титруванні не змінювався, то концентрація досліджуваного йона зменшилась в 10 разів. Якщо додати ще 9% робочого розчину (всього 99% від теоретично еквівалентної кількості), то невідтитрованим залишається 1% (або 0,01 частина) речовини. Тобто, концентрація речовини змінилась знову в 10 разів, але для цього потрібно було додати в 10 разів менше робочого розчину (9% замість 90%). Після додавання ще 0,9% (99,9% від теоретично еквівалентної кількості) концентрація речовини зменшилась знову в 10 разів і так далі. Таким чином, в міру наближення до точки еквівалентності для того, щоб викликати однакову зміну концентрації досліджуваного компонента, необхідно додавати кожного разу меншу кількість реактиву. Інакше кажучи, *при*

рівномірному додаванні робочого розчину концентрація досліджуваного компонента змінюється стрибкоподібно.

Після точки еквівалентності умови рівноваги визначаються вже не залишком компонента, який визначають, а надлишком реактиву. Так, якщо додати 0,1% надлишку реактиву (100,1% від еквівалентної кількості), в розчині утворюється деяка надлишкова концентрація реактиву. Якщо додати 1% надлишку реактиву, концентрація його збільшиться в 10 разів, і у відповідності з законом діючих мас зменшиться концентрація досліджуваного компонента, і т.д. Таким чином, після точки еквівалентності продовжується зміна концентрацій в тому ж самому напрямку і крива титрування характеризується другою симетричною частиною.

Різка зміна концентрації гідроген-іонів від додавання останньої краплі робочого розчину називається *стрибком титрування*.

Необхідно відмітити, що криві титрування не мають безпосереднього відношення до вибору індикатора при титруванні. Точку еквівалентності визначають при умові еквівалентності, а також константи, яка характеризує властивості продукту реакції (розчинність, константу дисоціації кислоти і т.д.). Тому для вибору індикатора нема необхідності розраховувати всю криву титрування.

Криві титрування мають значення для загального уявлення про зміну концентрацій реагуючих речовин в процесі титрування та стрибкоподібний характер зміни їх поблизу точки еквівалентності. Головне в кривих титрування те, що за ними можна встановити можливість застосування об'ємного аналізу для визначення окремих речовин.

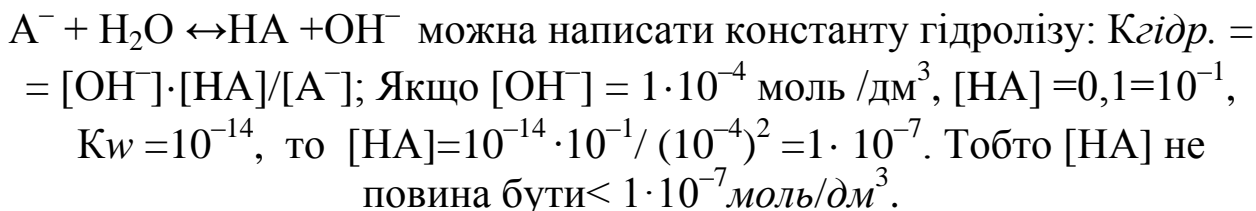
Точність вимірювання об'єму в даному методі аналізу становить $\pm 0,1\%$. Тому, в об'ємному методі слід застосовувати тільки такі реакції і умови їх проведення, при яких в точці еквівалентності в стані рівноваги буде знаходитись не більше 0,1% компонентів, що не прореагували.

Розрахунки на основі цього положення дають можливість зробити наступні практичні висновки. При кислотно-основних методах аналізу можна використовувати тільки такі реакції, які відбуваються з утворенням таких продуктів, коли рН середовища при цьому знаходиться в межах від 4 до 10.

Так, при титруванні розчину HCl ($c(^{1/1}\text{HCl})=0,1$ моль/дм³) в кінці титрування може бути 0,1% від початкової концентрації йонів H⁺. Тобто $c(\text{H}^+)=0,1 \cdot 0,1 / 100 = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; рН=4,0.

По відношенню до індикаторів цей висновок можна сформулювати так: *в кислотно-основних методах не застосовують індикатори з $pT < 4$ або > 10* . Це положення стосується всіх методів об'ємного аналізу. Так, при методі осадження, наприклад, можна знайти граничне значення ДР. Нехай титрують розчин з ($c^{1/1}X$)=0,1 моль/дм³). В точці еквівалентності повинно залишитись не зв'язаними 0,1% йонів від початкової концентрації, тобто $0,1 \cdot 0,1 / 100 = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Тоді, ДР для АВ=($1 \cdot 10^{-4}$)²= $1 \cdot 10^{-8}$. Тому *в об'ємному аналізі можна використовувати тільки такі реакції осадження, при яких утворюються осади з ДР < $1 \cdot 10^{-8}$* . Або, при титруванні слабких кислот (основна реакція: $HA + OH^- \leftrightarrow H_2O + A^-$) треба, щоб сіль, яка утвориться, в точці еквівалентності гідролізувалась не більш як на 0,1%. Концентрація солі в точці еквівалентності $\approx 0,1$ моль/дм³. Звідси, в точці еквівалентності $[OH^-]$ в результаті гідролізу не повина перевищувати $0,1 \cdot 0,1\% / 100 = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Звідси $pOH = 4$, а $pH = 10$. З цього випливає, що *не можна застосовувати в об'ємному аналізі таких кислотно-основних реакцій, при яких утворюються продукти, що створюють у розчині $pH > 10,0$* .

В іншій формі цю умову можна описати так. Для реакції гідролізу:



У тому випадку, коли утворюються продукти реакції з кислим значенням рН середовища (титрування слабкої основи), то подібні розрахунки показують: *не можна застосовувати кислотно-основні реакції, при яких продукти реакції створюють рН середовища $\leq 4,0$* .

Титрування слабкої кислоти. Як приклад розглянемо криву титрування розчину ацетатної кислоти лугом.

Умови титрування такі ж, як у випадку титрування сильної кислоти.

На початку титрування – це 100 см³ CH₃COOH, $c^{1/1} CH_3COOH = 0,1$ моль/ дм³; $pH = \frac{1}{2}pK_{к-ти} - \frac{1}{2} \lg C_{к-ти} = \frac{1}{2} 4,74 - \frac{1}{2} \lg 1 \cdot 10^{-1} = 2,37 + 0,5 = 2,87$.

Якщо додати кількість лугу, яка відповідатиме 9 см³ розчину з $c^{1/1}CH_3COOH = 0,1$ моль/дм³, 9% CH₃COOH перетвориться в сіль

CH_3COONa і залишиться 91% невідтитрованої ацетатної кислоти. Тобто, утвориться буферний розчин, в якому співвідношення концентрацій солі та кислоти, а також рН становитиме: $\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{C_{\text{солі}}}{C_{\text{кисл.}}} = 4,74 + \lg 1 - \lg 10 = 3,8$ ($C_{\text{солі}} / C_{\text{кисл.}} = 9/91 = 1/10$).

Інші значення рН:

Після додавання 50 см^3 розчину NaOH $\text{pH} = 4,74 + \lg 1/1 = 4,74$;
 – 91 см^3 розчину NaOH $\text{pH} = 4,74 + \lg 10 - \lg 1 = 5,74$

($C_{\text{солі}}/C_{\text{кисл.}} = 91/9 = 10/1$;

– 99 см^3 розчину NaOH $\text{pH} = 4,74 + \lg 100 = 6,74$.

$C_{\text{солі}}/C_{\text{кисл.}} = 99/1 = 100/1$;

– $99,9 \text{ см}^3$ розчину NaOH $\text{pH} = 4,74 + \lg 1000 = 7,74$;

– $100,0 \text{ см}^3$ розчину NaOH – утворюється сіль CH_3COONa ,

$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{кисл.}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{солі}} = 7 + \frac{1}{2} 4,74 + \frac{1}{2} 10^{-1} = 9,37 - 0,5 = 8,87$.

Якщо внесено розчину лугу $100,1 \text{ см}^3$, з'являється надлишок лугу $0,1 \text{ см}^3$. Концентрація його становитиме: $0,1 \cdot 0,1 = 100 \cdot c(^{1/1}\text{NaOH})$;
 $c(^{1/1}\text{NaOH}) = 0,1 \cdot 0,1 / 100 = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; $\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = 4$;
 $\text{pH} = 10$.

При внесенні розчину лугу об'ємом $101,0 \text{ см}^3$ надлишок розчину лугу становитиме 1 см^3 . Концентрація дорівнюватиме:

$1 \cdot 0,1 = 100 \cdot c(^{1/1}\text{NaOH})$; $c(^{1/1}\text{NaOH}) = 1 \cdot 0,1 / 100 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³;

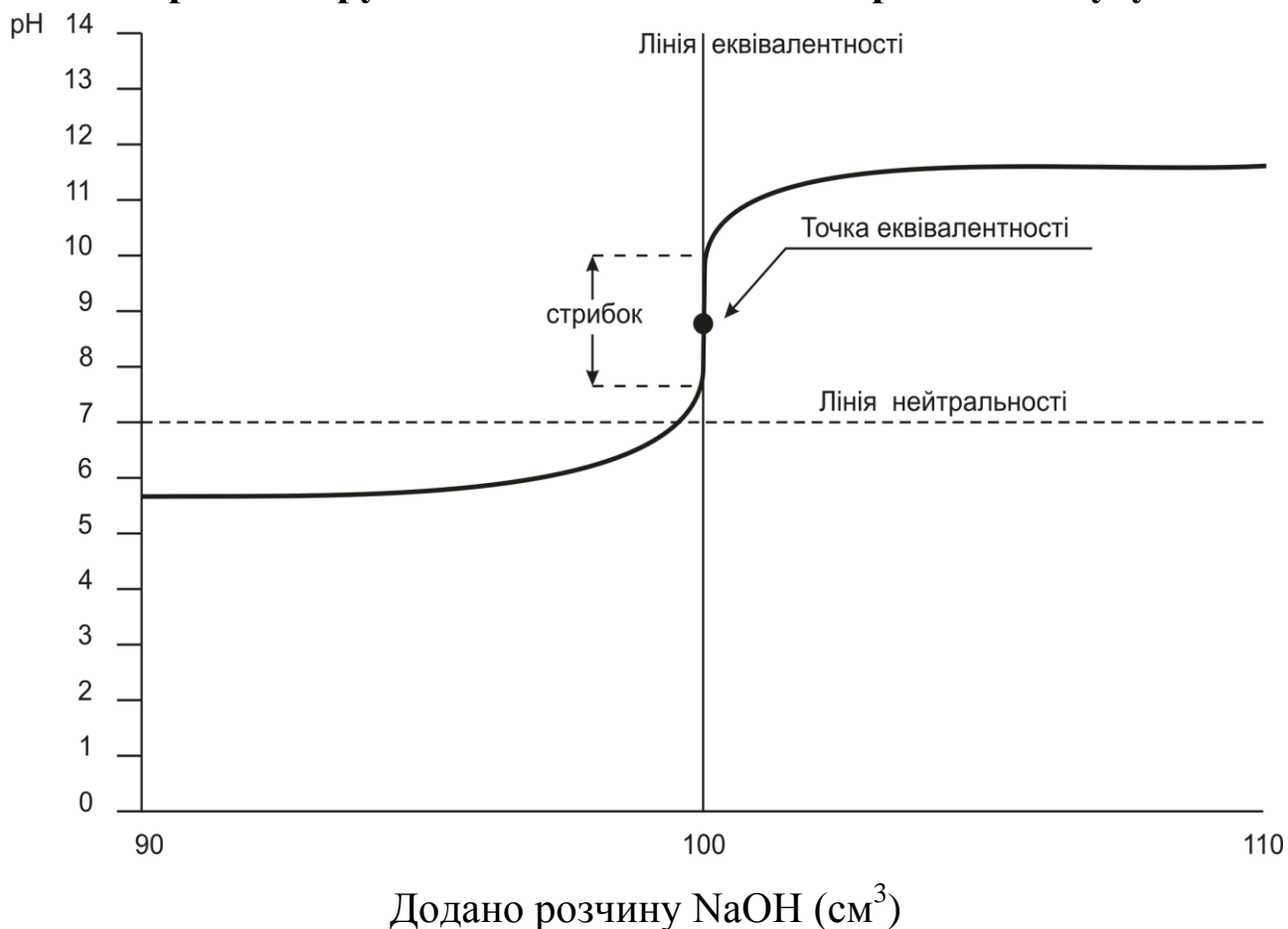
$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = 3$; $\text{pH} = 11$.

При загальному об'ємі розчину лугу 110 см^3 надлишок розчину лугу буде 10 см^3 . Концентрація становитиме:

$10 \cdot 0,1 = 100 \cdot c(^{1/1}\text{NaOH})$; $c(^{1/1}\text{NaOH}) = 10 \cdot 0,1 / 100 = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³;

$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = 2$; $\text{pH} = 12$.

Крива титрування ацетатної кислоти розчином лугу



Крива титрування слабкої кислоти має ряд особливостей у порівнянні з кривою титрування сильної кислоти. По-перше, поблизу точки еквівалентності спостерігається значно менш різка зміна pH розчину. Тому вимоги до вибору індикатора в цьому випадку зростають. Так, якщо застосувати метилоранж, то це призведе до грубої помилки. Метилоранж змінить своє забарвлення задовго до точки еквівалентності, коли буде відтитровано менше половини ацетатної кислоти. Оскільки точка еквівалентності зміщена від нейтральної реакції (pH=7) до лужної (pH=8,87), не можна також застосувати індикатор лакмус (pT=7).

Подібні криві і висновки стосуються і при титруванні слабких основ.

Титрування багатоосновних кислот. Для двохосновних кислот характерно дві точки еквівалентності: одна відповідає кислій солі, друга – середній. На кривій титрування спостерігається два перегини. Загальний діапазон вимірювання pH залишається таким самим, як і

при титруванні слабких кислот, тому зміна рН поблизу кожної точки еквівалентності має менш стрибкоподібний характер. Якщо окремі константи дисоціації мало відрізняються одна від одної, то титрування до кислій солі проводити дуже важко. Окремі константи дисоціації багатоосновних кислот повинні відрізнятися одна від одної приблизно в $10^5 - 10^7$ разів.

Титрування солі багатоосновної кислоти.

Розглянемо титрування Na_2CO_3 хлоридною кислотою (умови титрування такі ж самі). Рівняння реакцій:



Для розчину Na_2CO_3 з $c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,1$ моль/дм³ рН становить:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}'' + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} = 7 + \frac{1}{2} 10,22 + \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 7 + 5,11 - 0,5 = 11,65$$

При титруванні за першим рівнянням утворюється буферний розчин, в якому гідрогенкарбонат виступає в ролі кислоти, а натрій карбонат – у ролі солі цієї кислоти.

Так, якщо додати 9 см³ розчину HCl з $c(\frac{1}{1}\text{HCl}) = 0,1$ моль/дм³, то утвориться 9 см³ розчину NaHCO_3 з $c(\frac{1}{1}\text{NaHCO}_3) = 0,1$ моль/дм³ і залишиться 91 см³ розчину Na_2CO_3 ($c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,1$ моль/дм³). Співвідношення

$$\frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{кисл.}}} = 91/9 \approx 10/1. \quad \text{Звідки,} \quad \text{pH} = \text{pK}'' + \lg \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10,22 + \lg 10 - \lg 1 = 11,22. \quad \text{Далі:}$$

$$\text{При додаванні } 50 \text{ см}^3 \text{ розчину } \text{HCl} \text{ (} c(\frac{1}{1}\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{) } \text{pH} = 10,22 + \lg 1 = 10,22;$$

$$- 90 \text{ см}^3 \text{ розчину } \text{HCl} \text{ (} c(\frac{1}{1}\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{) } \text{pH} = 10,22 + \lg 1/10 = 9,22;$$

$$- 99 \text{ см}^3 \text{ розчину } \text{HCl} \text{ (} c(\frac{1}{1}\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{) } \text{pH} = 10,22 + \lg 1/99 = 8,22;$$

$$- 99,9 \text{ см}^3 \text{ розчину } \text{HCl} \text{ (} c(\frac{1}{1}\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{) } \text{pH} = 10,22 + \lg 0,1/99,9 = 7,22;$$

- 100,0 см³ розчину HCl ($c(\frac{1}{1}\text{HCl}) = 0,1$ моль/дм³) – утвориться NaHCO_3 . Це перша точка еквівалентності.

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}' + \text{pK}'') = \frac{1}{2} (6,5 + 10,22) = 8,36.$$

Після першої точки еквівалентності розчин являтиме собою буферну систему, яка буде складатись тепер з слабкої кислоти (H_2CO_3) та солі цієї кислоти (NaHCO_3). Константа для розрахунків рН – pK' .

Додамо розчин HCl до загального об'єму 109см^3 ($c(^{1/1}\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$). Утворилась буферна суміш, для якої $\text{pH} = \text{pK}' + \lg 9/1 = 6,5 + \lg 10/1 = 7,5$. (співвідношення $\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{CO}_3 \approx 10/1$;
 -150 см^3 розчину HCl, ($c(^{1/1}\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$), $\text{pH} = \text{pK}' + \lg 50/50 = 6,5 + \lg 1 = 6,5$

Якщо внесено 190см^3 розчину HCl ($c(^{1/1}\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$),
 $\text{pH} = \text{pK}' + \lg 10/90 = 6,5 + \lg 1/10 = 5,5$;
 $- 200\text{см}^3$ розчину HCl, ($c(^{1/1}\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$) – утворюється H_2CO_3 .

$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}' - \frac{1}{2} \lg C_{\text{кисл.}} = 3,25 + 0,5 = 3,75$. (Друга точка еквівалентності).

Коли додано 201см^3 розчину HCl, ($c(^{1/1}\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$), в розчині з'являється 1см^3 надлишку розчину HCl. Концентрація її складає:

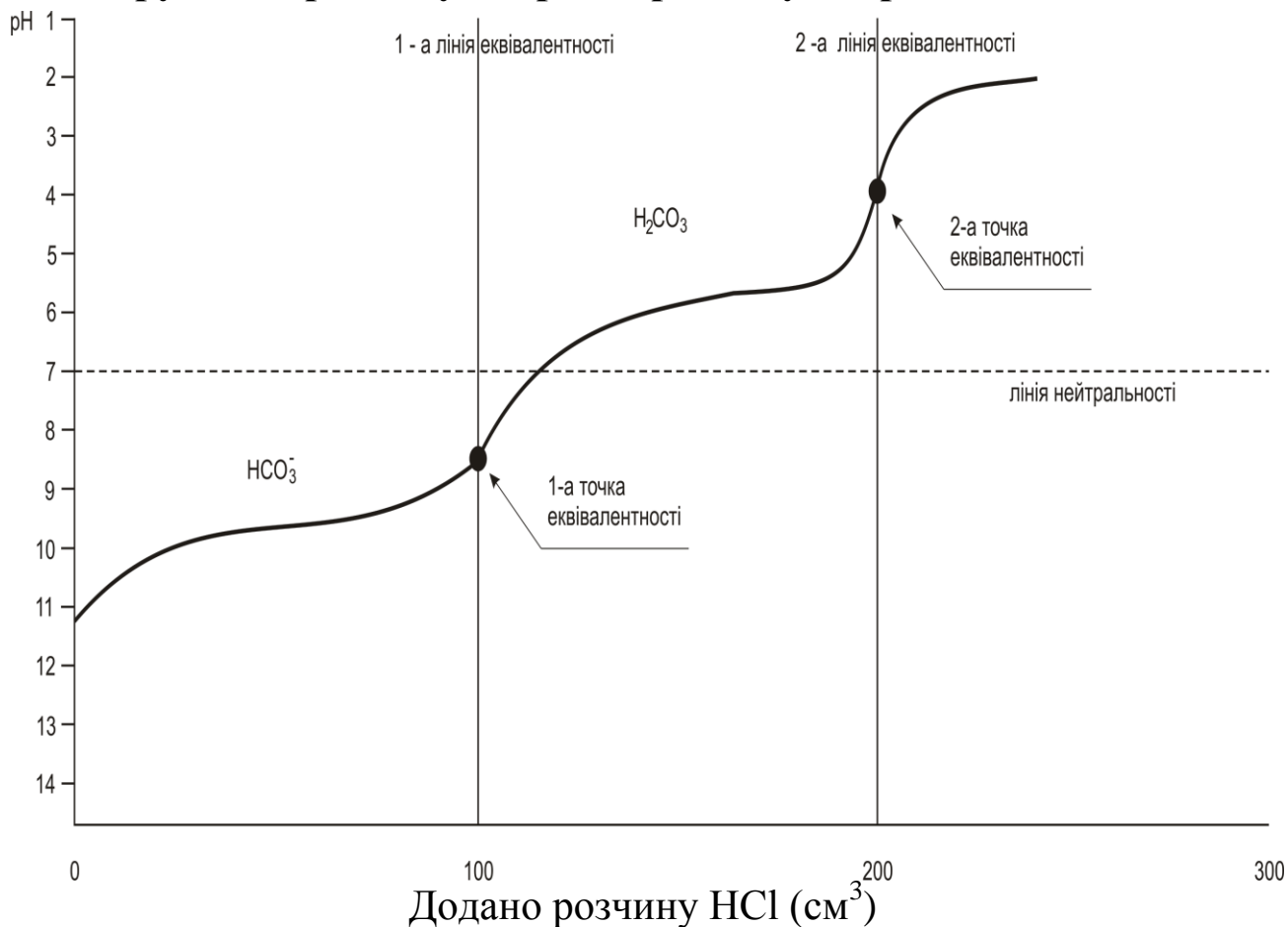
$$1 \cdot 0,1 = 100 \cdot c(^{1/1}\text{HCl}). \quad c(^{1/1}\text{HCl}) = 0,001 \text{ моль/дм}^3;$$

$$[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3; \quad \text{pH} = 3;$$

При додаванні 210 см^3 розчину HCl надлишок розчину HCl становить 10см^3 , а концентрація буде: $10 \cdot 0,1 = 100 \cdot c(^{1/1}\text{HCl})$.
 $c(^{1/1}\text{HCl}) = 0,01 \text{ моль/дм}^3$; $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$; $\text{pH} = 2$.

З одержаних даних видно, що поблизу обох точок еквівалентності спостерігається не зовсім різка (але досить помітна) зміна pH. Більш різко змінюється pH поблизу другої точки еквівалентності. Для титрування Na_2CO_3 до утворення гідрогенкарбонату застосовують фенолфталеїн, а до утворення карбонатної кислоти – метилоранж. При цьому, титрування до карбонатної кислоти більш точне (буде показано при розрахунках помилок титрування).

Титрування розчину натрій карбонату хлоридною кислотою



§ 45. Розрахунки індикаторних помилок титрування

Помилки титрування зумовлені невідповідністю рТ індикатора з рН розчину в точці еквівалентності і вимірюються відношенням концентрацій невідтитрованої (або перетитрованої) частин речовини до відтитрованої.

Розрізняють такі індикаторні помилки кислотно-основного титрування:

1. Гідрогенна (недотитрована сильна кислота; H^+ – помилка);
2. Гідроксидна (недотитрована сильна основа; OH^- – помилка);
3. Кислотна (недотитрована слабка кислота; HA – помилка);
4. Лужна помилка (недотитрована слабка основа; MeOH – помилка).

У перших двох випадках при титруванні сильної кислоти лугом і навпаки визначають недотитрований об'єм сильної кислоти, або лугу, який спричиняє рН, що дорівнює рТ індикатора. Наприклад, при титруванні сильної кислоти (НСІ) лугом в присутності метилоранжу

загальний об'єм розчину в кінці титрування становить 50 см^3 , $\text{pH} = 4$. Який об'єм кислоти залишається в розчині, pH якого $=4$?

$50 \cdot 1 \cdot 10^{-4} = 0,1 \cdot V_{\text{к-ти}}$; $V_{\text{к-ти}} = 50 \cdot 10^{-4} / 1 \cdot 10^{-1} = 0,05 \text{ см}^3$; ПТ (помилка титрування) $= 0,05 \cdot 100\% / 50 = 0,1\%$.

При титруванні розчину лугу з метилоранжем останній буде перетитровано, тобто додано певний надлишок сильної кислоти, який створить pH , що дорівнює 4. Цей об'єм і треба знайти: $50 \cdot 1 \cdot 10^{-4} = 0,1 \cdot V_{\text{к-ти}}$; $V_{\text{к-ти}} = 50 \cdot 1 \cdot 10^{-4} / 1 \cdot 10^{-1} = 0,05 \text{ см}^3$; ПТ $= 0,05 \cdot 100\% / 50 = 0,1\%$.

При титруванні розчину сильної кислоти розчином лугу в присутності тимолфталейну ($\text{pT}=10$) розчин буде перетитрований. Отже, необхідно розрахувати об'єм розчину лугу, який буде додано в надлишку. $\text{pH}=\text{pT}=10$ (концентрація H^+ становить $1 \cdot 10^{-10}$ моль/дм³, тоді концентрація $\text{OH}^- = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; Об'єм, який буде добавлено в надлишку становить :

$$50 \cdot 1 \cdot 10^{-4} = 0,1 \cdot V_{\text{лугу}} ;$$

$$V_{\text{лугу}} = 50 \cdot 1 \cdot 10^{-4} / 1 \cdot 10^{-1} = 0,05 \text{ см}^3 ; \text{ ПТ} = 0,05 \cdot 100\% / 50 = 0,1\%.$$

В загальному вигляді для розрахунку об'єму можна скористатись формулою:

$$V_{\text{к-ти}} (\text{лугу}) = 10^{-\text{pT}} \cdot V_{\text{к-ти}} (\text{лугу}) (\text{загальн.}) / c(1/z) \text{ к-ти} (\text{лугу})$$

Для випадків 3 та 4 помилка титрування вимірюється відношенням концентрації невідтитрованої і відтитрованої частин речовини, яку визначають у вигляді дробу, або в %. (%ПТ);

При титруванні слабкої кислоти за рівнянням $\text{HA} + \text{OH}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$, якщо в розчині залишається невідтитрованою кислота, то ПТ = невідтитр./ відтитр. $= [\text{HA}] / [\text{A}^-]$; (це співвідношення помножують на 100). ПТ в %.

При титруванні солі слабкої кислоти згідно реакції: $\text{A}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HA}$; якщо в розчині залишається невідтитрованою сіль, то ПТ = невідтитр./ відтитр. $= [\text{A}^-] / [\text{HA}]$; (це співвідношення помножують на 100). ПТ в %.

Відношення $[\text{A}^-] / [\text{HA}]$ та $[\text{HA}] / [\text{A}^-]$ залежить від pH розчину. Щоб розрахувати ПТ необхідно знати ці співвідношення при $\text{pH} = \text{pT}$. При заданому pT індикатора ПТ легко визначити з виразу константи дисоціації відповідної кислоти.

Приклади

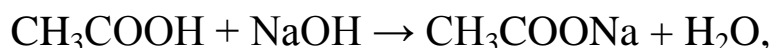
1. Титрування ацетатної кислоти. В точці еквівалентності $\text{pH}=8,9$. При цьому треба застосувати індикатор фенолфталейн. Якщо

застосувати лакмус з рТ =7, індикатор змінить своє забарвлення до того, як буде відтитрована вся кислота, тобто в розчині залишиться деяка її кількість.

$$\text{ПТ} = \frac{\text{невідтитр.}}{\text{відтитр.}} = \frac{[\text{НАс}]}{[\text{Ас}^-]}; K_a = [\text{H}^+] \cdot [\text{Ас}^-] / [\text{НАс}] = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{ПТ} = \frac{[\text{НАс}]}{[\text{Ас}^-]} = 1 \cdot 10^{-7} / 1,8 \cdot 10^{-5} = 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ або } 0,5\%$$

2. Титрування ацетатної кислоти розчином лугу в присутності метилоранжу (рТ=4):



рН в точці еквівалентності 8,9. Розчин ацетатної кислоти буде недотитрований. $\text{ПТ} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_a} = 10^{-\text{рТ}} / 10^{-\text{рК}} = 10^{\text{рК}-\text{рТ}} = 10^{4,74-4} = 10^{0,74} = 5,5$; тобто $[\text{CH}_3\text{COOH}] / [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 5,5 / 1$. Кількість всіх частин становить 6,5; тоді $5,5 \cdot 100\% / 6,5 = 85\%$. (Інакше $\text{ПТ} = \frac{\text{недотитр.}}{\text{відтитр.}} = 1 \cdot 10^{-4} / 1,8 \cdot 10^{-5} = 5,5 \text{ — } 85\%$).

Якщо одержане співвідношення невідтитрованої частини до відтитрованої помножить на 100%, то одержимо невірне значення ПТ, яка становитиме 550%. В таких випадках ПТ розраховують шляхом віднесення невідтитрованої (перетитрованої) частин до загальної їх кількості.

3. Титрування CH_3COONa .

В точці еквівалентності утворюється слабка ацетатна кислота:

$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$. рН в точці еквівалентності = $\frac{1}{2} \text{рК} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{к-ти}} = \frac{1}{2} 4,74 + 0,5 = 2,9$. Використати індикатор з рТ=3 не можна, так як в розчині залишиться невідтитрованою значна частина солі. Якщо взяти індикатор метилоранж (рТ=4), то сіль також буде недотитрованою. Звідси:

$\text{ПТ} = \frac{[\text{невідтитр.}]}{[\text{відтитр.}]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]} = 1,8 \cdot 10^{-5} / 1 \cdot 10^{-4} = 1,8 \cdot 10^{-1} \cdot 100\% = 18\%$. Точніше: оскільки співвідношення невідтитрованої частини до відтитрованої становить 0,18, то всього частин буде $1 + 0,18 = 1,18$; $\text{ПТ} = 0,18 \cdot 100\% / 1,18 = 15,25\%$.

4. Титрування Na_2CO_3 хлоридною кислотою при рН=9. В точці еквівалентності утвориться гідрокарбонат, рН розчину якого становить

$\frac{1}{2} (6,5 + 10,22) = 8,36$. При рН = 9 сіль буде недотитрована.

$\text{ПТ} = \frac{[\text{недотитр.}]}{[\text{відтитр.}]} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K''}{[\text{H}^+]} = 6 \cdot 10^{-11} / 1 \cdot 10^{-9} = 6 \cdot 10^{-2} \cdot 100\% = 6\%$. (або точніше - $0,06 / 1$; всього частин $1,06$; $0,06 \cdot 100\% / 1,06 = 5,66\%$).

Якщо вибрати індикатор з $pT=8$ (фенолфталеїн 15 крапель), у порівнянні з pH в точці еквівалентності розчин натрій карбонату буде перетитровано, а значить уже з'явиться H_2CO_3 . $PT = \frac{[перетитр.]}{[відтитр.]} = \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]} = \frac{[H^+]}{K'} = \frac{1 \cdot 10^{-8}}{3 \cdot 10^{-7}} = 0,03 \cdot 100\% = 3\%$, або точніше $0,03 / 1$; всього частин $1,03$; $0,03 \cdot 100\% / 1,03 = 2,91\%$.

Якщо титрувати натрій карбонат з метилоранжем ($pT=4$), у порівнянні з pH в точці еквівалентності ($3,75$) розчин натрій карбонату буде недотитровано.

$$PT = \frac{[недотитр.]}{[відтитр.]} = \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = \frac{K'}{[H^+]} = \frac{3 \cdot 10^{-7}}{1 \cdot 10^{-4}} = 3 \cdot 10^{-3} \cdot 100\% = 0,3\%.$$

Ці дані свідчать, що титрувати розчин натрій карбонату при $pT=8$ вдвічі точніше, ніж при $pT=9$. При титруванні з метилоранжем, тобто титрування натрій карбонату до карбонатної кислоти, результат буде найточнішим.

Знайти співвідношення невідтитрованої (перетитрованої) частин можна, використовуючи формулу для буферних розчинів.

Наприклад, при титруванні натрій карбонату хлоридною кислотою з індикатором, у якого $pT=9$ (приклад вище), розчин буде недотитрований, і в цей момент суміш $[CO_3^{2-}]$ (це сіль) та $[HCO_3^-]$ (кислота) утворюють буфер.

$$pH = pK'' + \lg \frac{C_{солі}}{C_{кисл.}}; \quad 9 = 10,22 + \lg \frac{C_{солі}}{C_{кисл.}}; \quad 9 - 10,22 = \lg \frac{C_{солі}}{C_{кисл.}};$$

$$-1,22 = \lg \frac{C_{солі}}{C_{кисл.}}; \quad 10^{-1,22} = 10^{-2} \cdot 10^{0,78} = 6 \cdot 10^{-2} \cdot 100\% = 6\%.$$

Або: $\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 10^{-pK} / 10^{-pT} = 10^{-10,22} / 10^{-9} = 10^{-1,22} = 6\%$. (те ж саме).

Розділ 10

ОСАДЖУВАЛЬНЕ ТИТРУВАННЯ

Титриметричні методи осадження базуються на використанні при титруванні реакцій, які супроводжуються утворенням малорозчинних сполук.

До розчину досліджуваної речовини додають еквівалентну кількість осаджувача у вигляді стандартного розчину.

До реакцій в осаджувальному титруванні пред'являються такі вимоги:

- утворений осад повинен бути практично нерозчинним ($DP \leq 10^{-10} - 10^{-12}$);
- реакція осадження повинна відбуватись швидко, кількісно, стехіометрично, без утворення пересичених розчинів;
- в процесі осадження не повинні відбуватись реакції співосадження.

Поблизу точки еквівалентності додавати титрант потрібно повільно та інтенсивно перемішувати розчин для усунення впливу адсорбції.

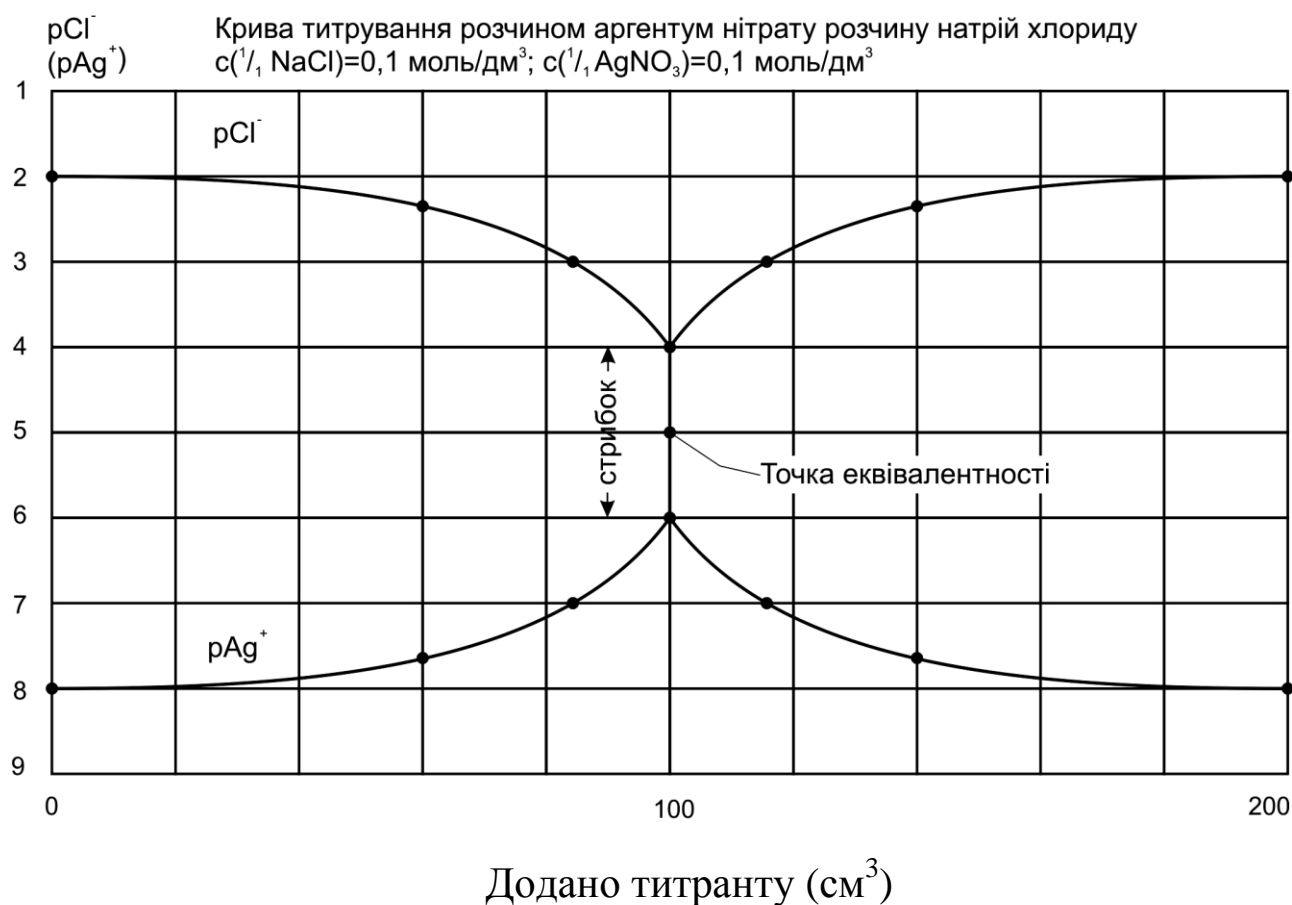
Серед титриметричних методів осадження найбільше значення мають аргентометрія, роданометрія, меркурометрія.

§ 46. Побудова та аналіз кривих титрування

Наприклад, титрують робочим розчином AgNO_3 досліджуваний розчин NaCl . При цьому утворюється малорозчинний осад AgCl . Знаючи добуток розчинності AgCl і концентрації йонів Cl^- , які титруються, та йонів Ag^+ стандартного розчину, можна розрахувати зміну концентрацій $c(\text{Ag}^+)$ і $c(\text{Cl}^-)$ у будь-який момент титрування. На основі даних розрахунків $p\text{Cl}$ і $p\text{Ag}$ будують систему координат,

відкладаючи на осі абсцис відсотковий вміст NaCl, що залишається в розчині в різні моменти титрування, і доданого надлишку аргентум нітрату, а на осі ординат відповідне значення pCl . Будують найбільш характерну частину кривої, що лежить в межах 10% залишку NaCl до 10% надлишку $AgNO_3$.

Крива титрування NaCl розчином $AgNO_3$ симетрична відносно точки еквівалентності. Ця крива дає можливість прослідкувати зміну pCl і pAg в різні моменти процесу титрування. На початку титрування pCl розчину змінюється дуже повільно, поблизу точки еквівалентності – дуже швидко.



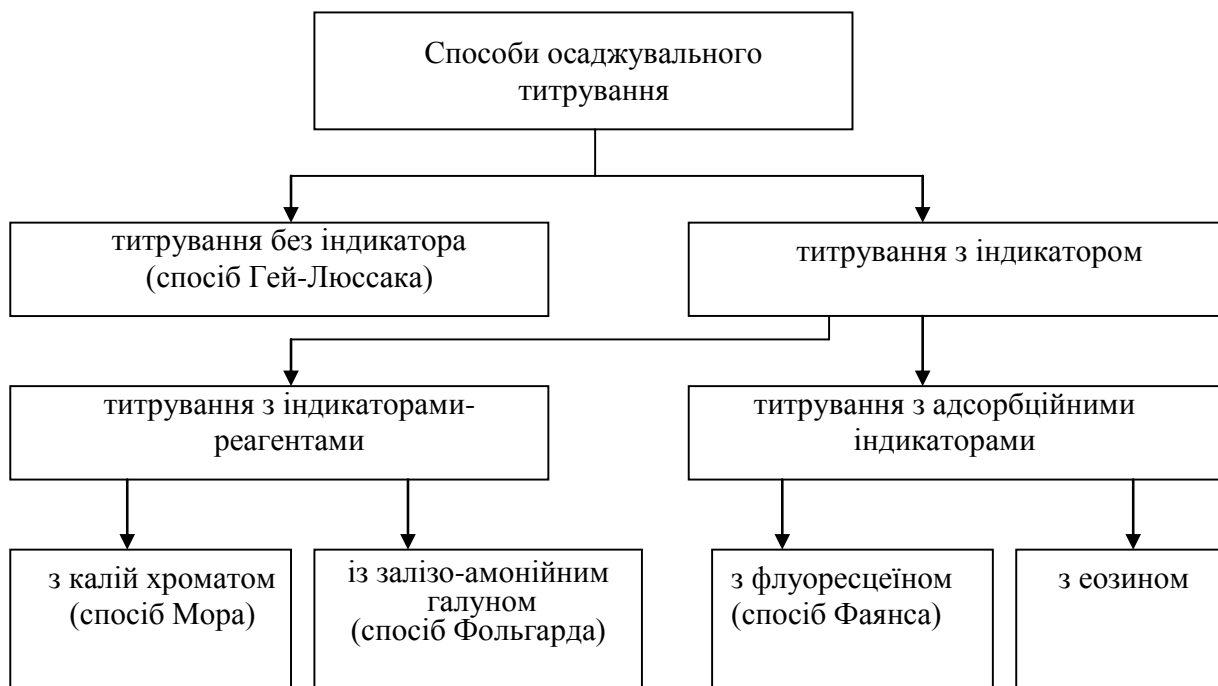
§ 47. Індикатори осаджувального титрування

В методах осаджувального титрування застосовуються для визначення кінцевої точки титрування індикатори–реагенти та адсорбційні індикатори. Осаджувальні – (K_2CrO_4); адсорбовані на осаді, що утворюється, (флуоресцеїн, еозин); комплексоутворюючі (напр.: $Fe^{3+} + SCN^- \rightarrow [Fe(SCN)]^{2+}$ (червоний)).

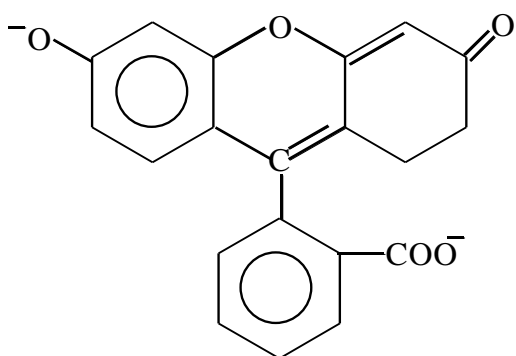
Індикатори–реагенти, так як і речовини, що визначаються, вступають в реакції з титрантом з утворенням осадів чи розчинних

забарвлених сполук, забарвлення яких інакше, ніж забарвлення основного осаду чи розчину. Крім забарвлення, осад повинен мати більшу розчинність, ніж основний осад.

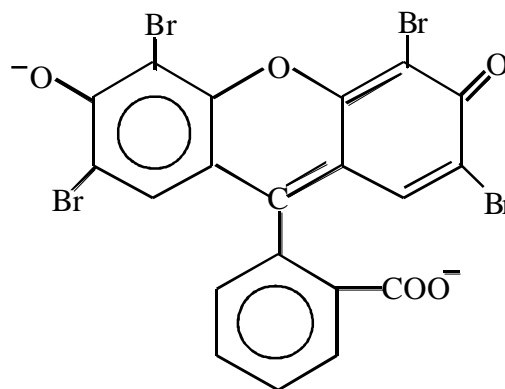
В методах осаджувального титрування застосовують такі прийоми:



Флуоресцеїн є продукт конденсації фталевого ангідриду з резорцином. У лужному середовищі флуоресцеїн існує у вигляді аніону, який інтенсивно флуоресціює жовто-зеленим світлом. Еозин – тетрабромфлуоресцеїн.



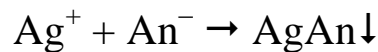
флуоресцеїн



еозин

§ 48. Аргентометрія

Метод заснований на застосуванні як осаджувача стандартного розчину аргентум нітрату:



Метод застосовується головним чином для кількісного визначення галогенід-іонів, а також для визначення йонів Аргентуму. При цьому робочим розчином є титрований розчин NaCl чи KCl.

Якщо робочим розчином є розчин AgNO_3 , то застосовують цей розчин з концентрацією $c=0,1 \text{ моль/дм}^3$ або $c=0,05 \text{ моль/дм}^3$. Розчин AgNO_3 є вторинним стандартним розчином (готується не за наважкою, бо кристалічний AgNO_3 не задовольняє вимогам до первинних стандартів). Стандартизується робочий розчин за хімічно чистими NaCl та KCl. Під дією світла AgNO_3 розкладається.

Метод Мора

Титрантом методу є розчин AgNO_3 , $c=0,05 \text{ моль/дм}^3$ або $c=0,1 \text{ моль/дм}^3$. Індикатором є розчин K_2CrO_4 . Його застосування засновано на тому, що при титруванні хлорид-іонів у присутності CrO_4^{2-} в першу чергу осаджуються йони Cl^- . $DP(\text{AgCl})=1,78 \cdot 10^{-10}$. $S(\text{AgCl})=1,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$. Після повного осадження хлорид-іонів надлишкова крапля розчину AgNO_3 викликає утворення цегляно-червоного осаду Ag_2CrO_4 . $DP(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)=2,1 \cdot 10^{-12}$; $S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)=8,1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$.

Метод Мора має ряд суттєвих недоліків:

1. Цей метод можна застосувати тільки для визначення хлоридів і бромідів і непридатний для визначення йодидів і роданідів, титрування яких супроводжується утворенням колоїдних систем і адсорбцією, що унеможлиблює встановлення кінцевої точки титрування.
2. Метод не можна застосовувати в кислих і сильнолужних середовищах. У кислому середовищі хромат переходить в дихромат, який утворює з Ag^+ червоний осад, що розчиняється в кислоті. У сильнолужному розчині утворюється Ag_2O і AgOH . Тому рН середовища при титруванні повинен бути не менше 6,5 і не більше 10. У присутності солей амонію рН розчину повинен бути 6,5-7,2.
3. Йони Hg^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} і інші, які утворюють з хромат-іонами осади хроматів, заважають визначенню за методом Мора.

4. За методом Мора не можна титрувати забарвлені розчини, що маскують забарвлення аргентум хромату в точці еквівалентності.
5. Титруванню за методом Мора заважають аніони (S^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} ,
6. $C_2O_4^{2-}$ та ін.), які утворюють з аргентум-іонами малорозчинні сполуки.
7. За цим методом суттєвою є індикаторна помилка, тому що розчин свідомо перетитровують.

Метод Фаянса-Ходакова

Метод заснований на прямому титруванні галогенідів стандартним розчином $AgNO_3$ у присутності адсорбційних індикаторів – флуоресцеїну, еозину та ін.

Аніони цих індикаторів адсорбуються на поверхні утворюваних осадів галогенідів Аргентуму поблизу точки еквівалентності, що призводить до зміни забарвлення суміші, яку титрують, і дозволяє фіксувати кінцеву точку титрування.

Титрування хлоридів у присутності флуоресцеїну проводять у нейтральному середовищі. При низькому значенні pH флуоресцеїн, будучи кислотою $HInd$, слабо дисоціює, концентрація Ind^- незначна, а вони і обумовлюють забарвлення. У лужному середовищі осаджується Ag_2O .

При застосуванні індикатора еозину титрують у слабкокислому середовищі.

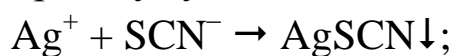
Метод Фольгарда

Роданометричний метод Фольгарда титриметричного аналізу заснований на застосуванні як осадника титрованого розчину, що містить йони тіоціанату (SCN^-).

Стандартними розчинами є розчини амоній тіоціанату або калій тіоціанату, $c=0,05\text{моль/дм}^3$ чи $c=0,1\text{моль/дм}^3$, а також розчини аргентум нітрату з $c=0,05\text{моль/дм}^3$; $c=0,1\text{моль/дм}^3$.

Методом прямого титрування визначають Ag^+ та SCN^- у присутності індикатора – солей $Fe(III)$ у вигляді залізоамонійного галуу $NH_4[Fe(SO_4)_2] \cdot 12H_2O$.

Визначення солей Аргентуму засновано на реакції:

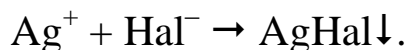


$$DP(AgSCN) = 1,1 \cdot 10^{-12}.$$

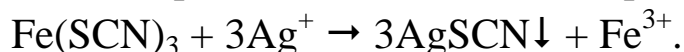
Після повного осадження іонів Ag^+ надлишкова крапля титранту реагує з іонами Fe^{3+} з утворенням водорозчинних комплексних іонів $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$, а також $\text{Fe}(\text{SCN})_3$.

Непрямий метод Фольгарда передбачає пряме титрування досліджуваного йона розчином аргентум нітрату, але до досліджуваного розчину галогеніду, підкисненого нітратною кислотою, додають індикатор – розчин залізоамонійного галууну та невелику кількість ($0,1\text{см}^3$) розчину NH_4SCN ($c=0,1\text{моль/дм}^3$) та титрують до зникнення рожевого забарвлення $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, що утворюється при взаємодії Fe^{3+} з SCN^- .

Спочатку Ag^+ взаємодіє з галогенід-іонами:

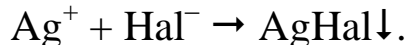


Надлишкова крапля реагенту AgNO_3 взаємодіє із забарвленим $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, внаслідок чого розчин над осадом знебарвлюється:

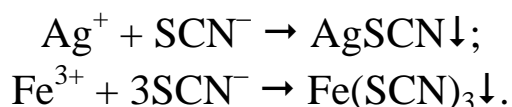


У методі зворотного титрування використовується два робочих розчина – розчин AgNO_3 та розчин NH_4SCN або KSCN .

До розчину галогеніду, що аналізується, додають у надлишку певний об'єм стандартного розчину AgNO_3 :



Надлишок Ag^+ відтитровують стандартним розчином NH_4SCN у присутності індикатора – розчину залізоамонійного галууну:

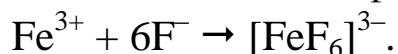


У кінцевій точці титрування розчин над осадом забарвлюється в червоний колір.

Метод Фольгарда має ряд переваг у порівнянні з методами Мора і Фаянса. Його використовують для визначення хлоридів, бромідів, йодидів, роданідів і Ag^+ -іонів. Метод можна застосовувати для титрування кислих розчинів, бо AgSCN нерозчинний у кислотах.

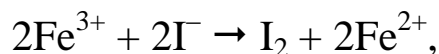
При титруванні за цим методом присутні у досліджуваному розчині йони Ba^{2+} , Pb^{2+} та ін. у більшості випадків не заважають визначенню.

Заважають йони Hg^{2+} , які утворюють осад з SCN^- -іонами, а також йони F^- , які утворюють комплекс із солями феруму(III):



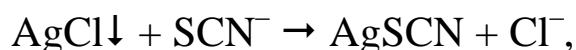
Осаджений аргентум роданід адсорбує на своїй поверхні йони Ag^+ , що збільшує помилку визначення, тому титрування потрібно проводити при інтенсивному перемішуванні.

При визначенні йодид-іонів можливе їх окиснення до вільного йоду йонами Fe^{3+} :



тому індикатор треба додавати наприкінці титрування.

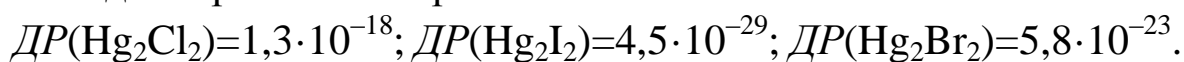
При визначенні хлорид-іонів можлива обмінна реакція:



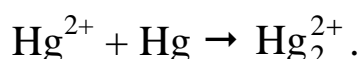
і для запобігання контакту частинок AgCl з тіоціанат-іонами додають у розчин 1-2 см³ CCl_4 , CHCl_3 .

§ 49. Меркурометрія

Меркурометричний метод аналізу заснований на реакціях осадження галогенід-іонів йонами Hg_2^{2+} . Утворювані меркурій(I) галогеніди є практично нерозчинні:

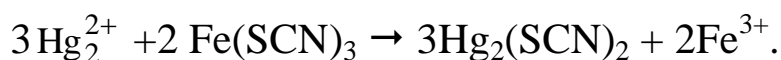


Титрантом у цьому методі є розчин $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ в розведеній нітратній кислоті. Цей стандартний розчин є вторинним стандартом, оскільки приготувати титрований робочий розчин $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ з наважки неможливо, так як меркурій(I) нітрат є нестійкий і містить домішки Hg^{2+} -іонів. У зв'язку з цим, перед стандартизацією титрант витримують над металевою ртуттю не менш доби, що сприяє відновленню йонів Hg^{2+} :



У меркурометрії використовують індикатори – ферум (III) тіоціанат, дифенілкарбазон.

Застосування індикатора $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ засноване на тому, що після осадження галогенід-іонів у розчині з'являється надлишок йонів Hg_2^{2+} , які реагують з роданід-іонами, внаслідок чого червоне забарвлення розчину зникає.



Дія індикатора дифенілкарбазону заснована на тому, що після повного осадження галогенід-іонів надлишкова крапля титранту утворює з дифенілкарбазоном або осад синього кольору в нейтраль-

ному чи слабкокислому середовищі, або розчин синього кольору в середовищі нітратної кислоти з $c(\text{HNO}_3)=6,0\text{моль/дм}^3$:

Дифенілкарбазон має переваги над ферум(III) роданідом, бо створюється можливість титрування в сильнокислому середовищі, а також у забарвлених чи каламутних розчинах. З іншого боку, з дифенілкарбазоном можливе зворотне титрування.

Оскільки меркурій(I) галогеніди менш розчинні, ніж аргентум галогеніди, тому при титруванні розчинів галогенідів розчином меркурій (I) нітрату спостерігається різкий стрибок титрування поблизу точки еквівалентності, що значно підвищує точність визначення.

Меркурометричному визначенню хлорид-іонів не заважають деякі окисники чи відновники (MnO_4^- ; CrO_4^{2-} ; H_2O_2 ; NO_2^- ; SO_3^{2-} ; S^{2-}).

РОЗДІЛ 11

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧНЕ ТА КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

§ 50. Титрування розчинами комплексоутворюючих речовин

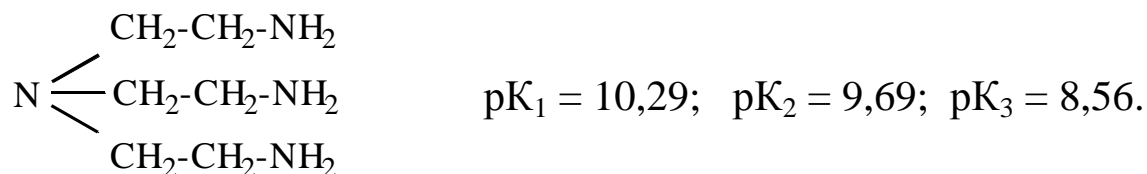
Комплексометричним називається титрування розчинів, що містять йони металів, розчинами реагентів, які виступають у ролі лігандів. Внаслідок взаємодії досліджуваного йона з лігандами титранту утворюються комплексні йони, властивості яких суттєво відрізняються від властивостей вихідних речовин.

Але у більшості випадків при утворенні простих комплексів реакції відбуваються не завжди стехіометрично, часто реакції відбуваються повільно, комплекси, що швидко утворюються, зазвичай, являють собою нестабільні продукти приєднання. Як виняток можуть бути комплекси Hg^{2+} , Ag^+ , Ni^{2+} з CN^- - іонами, які відзначаються високою стабільністю.

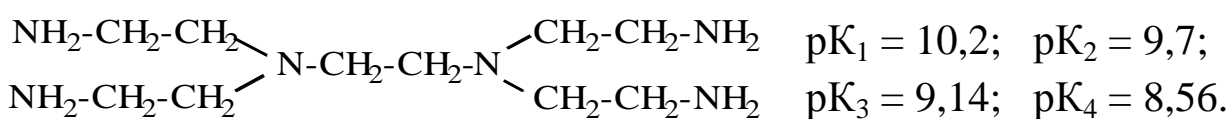
Заміна молекул води з гідратних оболонок йонів металів, що знаходяться у водному розчині, на інші ліганди, наприклад, NH_3 чи CN^- , відбувається, як правило, ступінчасто. При поступовому додаванні розчину ліганду до розчину, що містить йони металу, утворюється ряд різних комплексів. Комплексоутворення закінчується повністю лише після додавання комплексоутворюючого реагенту у значному надлишку. Внаслідок цього кінцева точка титрування не може бути визначена ні за різким зменшенням концентрації йона металу, який досліджується, ні за швидким збільшенням концентрації вільного ліганду.

Кращі результати можна отримати, якщо, наприклад, замість кількох окремих молекул амоніаку застосувати у якості ліганду органічний поліамін, атоми Нітрогену якого розташовані в молекулі таким чином, що при комплексоутворенні можуть виникнути п'ятичленні чи шестичленні цикли.

Як приклад можна навести β , β' , β'' - триамінотриетиламін:



та N, N, N', N' -тетра-(β -аміноетил)-етилендіамін:



При застосуванні таких лігандів виключається ступінчастість процесу комплексоутворення, так як для утворення комплексу потрібно замість чотирьох чи шести молекул амоніаку лише одна молекула поліаміну. При цьому також підвищується стійкість хелатного комплексу у порівнянні з відповідним комплексом з простими лігандами.

Органічні поліаміни можна успішно застосовувати в комплексонометрії в якості титрантів. Але їх застосування обмежується титруванням лише тих йонів металів, які легко приєднують атоми амінного Нітрогену у якості лігандів, зокрема Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} . Крім того, поліамінні комплекси чутливі до кислот, здатні приєднувати декілька протонів за амінними групами, а при комплексоутворенні йон металу витісняє ці протони.

§ 51. Амінополікарбонові кислоти як ліганди в комплексоутворенні

Комплексонометрія – методи аналізу, які базуються на реакціях, що супроводжуються утворенням комплексних сполук катіонів з органічними реактивами – *комплексонами*. Сполуки, що утворюються, називають внутрішньоконкомплексними (*кешньовидними, хелатними*).

У сучасній комплексонометрії застосовують комплекси, які є найчастіше похідними амінополікарбонових кислот. Серед комплексонів найбільше значення має етилендіамінтетраоцтова кислота (ЕДТА):



Їх аніони можуть утворювати п'ятичленні хелатні цикли з йонами металів.

Крім ЕДТА, як комплексонони застосовують:
нітрилотриоцтову кислоту (НТА)

транс-1,2,-діаміноциклогексантиетраоцтову кислоту (ДЦТА)

диетилентриамінпентаоцтову кислоту (ДТПА)

та інші.

Карбоксильні групи теж здатні бути лігандами для йонів металів. Аніони амінополікарбонових кислот є сильними комплексоутворювачами, які мають меншу, у порівнянні з поліамінами, вибірковість до йонів і реагують майже з будь-якими йонами металу. У той час, як амоніак і поліаміни утворюють продукти приєднання лише з катіонами елементів 1б; 2б; 3б і т.д. груп Періодичної системи, амінополікарбонові кислоти утворюють комплекси також з катіонами металів 1а; 2а; 3а і т. д груп, наприклад з Al^{3+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} і навіть, хоча і в меншій мірі, з Li^+ та Na^+ .

У 95% випадків комплексометричних титрувань застосовують ЕДТА (комплексон II), а ще краще – динатрієву сіль ЕДТА (комплексон III), яка має технічну назву «трилон Б».

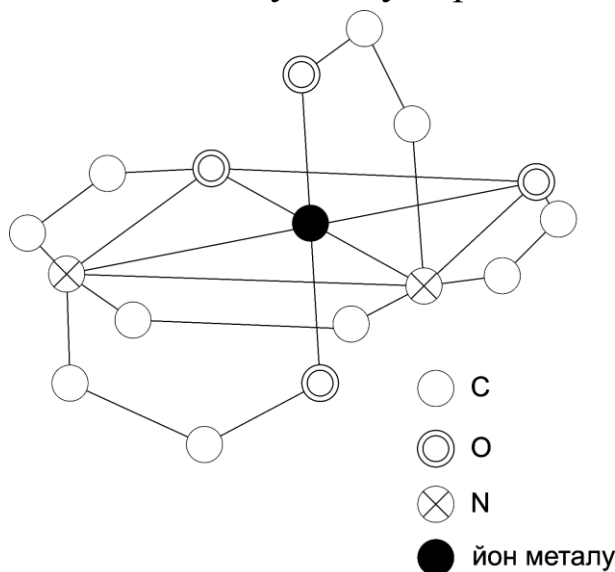
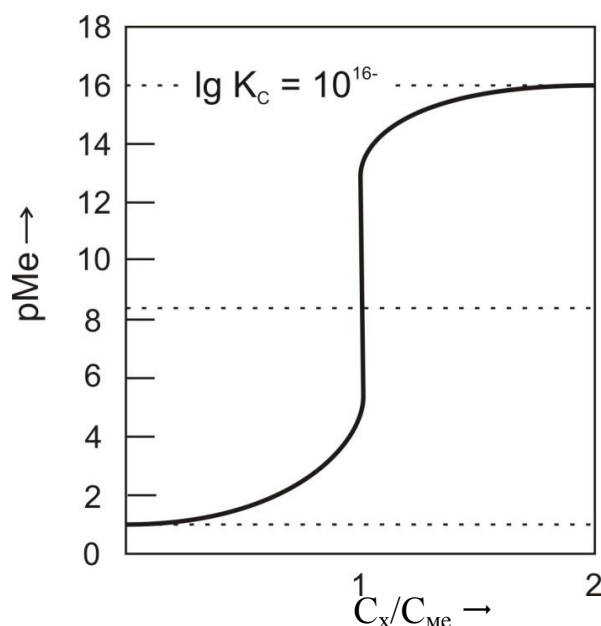


Рис. 2. Структура ЕДТА-Ме – комплексу

Комплексон ДЦТА утворює з йонами металів більш стійкі комплекси, ніж трилон Б. Комплексон ДТПА утворює комплекси з йонами металів з координаційним числом 8, причому ці комплекси більш стійкі, ніж комплекси ЕДТА, тому ДТПА має переваги при титруванні великих катіонів.



Крива комплексометричного титрування розчину, що містить йони металу ($c = 0,1$ моль/дм³) ($K_c = 10^{16}$)

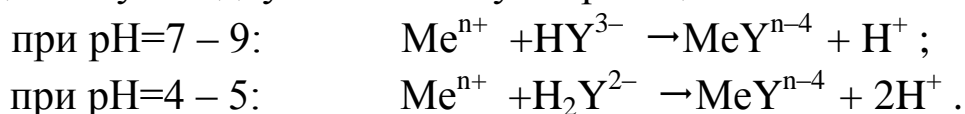
C_X – концентрація комплексону в розчині, що титрується, моль/дм³

C_{Me} – концентрація йона металу в розчині, що титрується, моль/дм³
 K_C – константа стійкості хелатного комплексу

§ 52. Утворення і стійкість комплексонів

У процесі утворення комплексу з йонами металу звільнюються гідроген-іони і знижується рН розчину. Якщо розчин не має буферних властивостей, то таке пониження рН розчину може досягти декількох одиниць.

При взаємодії ЕДТА з солями металів у залежності від рН середовища можуть відбуватися наступні реакції:



Кислотність середовища впливає на стійкість комплексів. Так, лужноземельні метали при додаванні еквівалентної кількості ЕДТА у розчинах з рН>10 повністю зв'язуються в комплекс, але при рН=5 стійкість комплексів настільки мала, що їх більше не можна титрувати, оскільки для цього необхідно, щоб ефективна константа стійкості комплексу була не менше 10⁶. Присутність йонів лужноземельних металів не заважає титруванню двозарядних йонів важких металів при рН=5, так як комплекси важких металів в таких слабкокислих розчинах ще достатньо стійкі; їх константи стійкості порядку 10¹⁰–10¹². При рН=2 комплекси двозарядних йонів важких металів утворюються вже в незначних кількостях, константа стійкості складає близько 10¹². Тому йони Fe³⁺ і деякі інші тризарядні катіони можна титрувати комплексом в такому сильноокислому середовищі.

Точного вираження залежності стійкості комплексів від концентрації гідроген-іонів у всьому інтервалі значень рН немає. Це пояснюється тим, що комплекси амінополікарбонових кислот з металами у сильноокислому розчині можуть приєднувати протони, а в лужному розчині – гідроксид-іони. При цьому H⁺-іон приєднується до карбоксильної групи, яка не є лігандом, а OH⁻-іон або витісняє із сфери лігандів карбоксильну групу, або підвищує координаційне число центрального йона до 7 чи 8. Тому стійкість комплексів як при низьких, так і при високих значеннях рН змінюється менше, ніж очікувалось. У комплексів двозарядних йонів металів цей ефект виникає при рН<3 і рН>10.

Комплекси Al³⁺, Fe³⁺, Ві³⁺ значно більш кислі і приєднують OH⁻ вже в нейтральних розчинах. Комплекси цих металів мають дуже

великі значення констант стійкості ($K_{MeY} > 10^{20}$). Ці йони титрують завжди в сильнокислому середовищі, оскільки внаслідок гідролізу тільки в таких умовах не зв'язані у комплекс йони можуть існувати у вигляді вільних катіонів.

У комплексонометрії досліджувані йони металів в розчині, який титрується, можуть знаходитись не тільки у вигляді вільних йонів чи у складі хелатного комплексу з титрантом, а також у вигляді інших комплексів, утворених цими йонами з іншими лігандами, наприклад з амоніаком, який інколи додається до розчину, що титрується, для пониження кислотності середовища. Інші речовини, що використовуються для приготування буферних сумішей, наприклад ацетати, теж утворюють комплекси з йонами досліджуваних металів і тому це треба враховувати, визначати коефіцієнт розподілення досліджуваного йона між комплексами різних типів виходячи із значень константи стійкості комплексів.

§ 53. Індикатори для комплексонометричних титрувань

Для визначення кінця титрування в комплексонометрії використовують зміну забарвлення розчину, який титрують, яка обумовлена руйнуванням раніше утвореного комплексу досліджуваного йона з індикатором. При цьому можуть бути два випадки:

1. Забарвлення утвореного комплексу характерне для самого комплексу (наприклад, забарвлення роданідних комплексів Fe^{3+}); такі комплекси слабо забарвлені.

2. Індикатор є органічним барвником, який здатний утворювати комплекс з йоном металу; у даному випадку забарвлення обумовлене структурними особливостями ліганду. Такі комплекси мають інтенсивне забарвлення.

У комплексонометрії застосовуються флуоресцентні індикатори, які можуть утворювати комплекси з йонами металів, а також окисно-відновні індикатори; при цьому йон металу, стрибок pK_t якого визначається, є одним із компонентів окисно-відновної системи.

Але найбільш важливими є індикатори, що являють собою комплексоутворюючі барвники.

Характеристика індикаторів, що утворюють слабо забарвлені комплекси з йонами металів

Прикладом може бути утворення при взаємодії Fe^{3+} з роданід-йонами комплексів $[Fe(SCN)_n]^{3-n}$, які забарвлені у криваво-червоний

колір. Ці сполуки не стійкі, тому доцільно до розчину додавати етанол або ацетон для зменшення дисоціації таких комплексів. При цьому рН повинно бути в межах 2-3. Оскільки роданідні комплекси слабо забарвлені, необхідно застосовувати великий надлишок NH_4SCN для того, щоб в кінці титрування всі йони Fe^{3+} , ще не зв'язані в комплекс з ЕДТА, були присутні у вигляді забарвлених роданідних комплексів.

При наближенні до точки еквівалентності обумовлене цими комплексами забарвлення стає все менш інтенсивним, кінцеву точку титрування дуже важко встановити точно, тому що комплекс Феруму з ЕДТА, який утворюється при титруванні, забарвлений у неконтрастний жовтий колір. При додаванні dietyлового етеру чи амілового спирту ферум роданід екстрагується цими розчинниками, забарвлення переходить з водного шару в шар органічної рідини.

Загальновідоме утворення забарвлення комплексу Fe^{3+} з фенолом. Саліцилова кислота, сульфосаліцилова кислота, 3-окси-2-нафтоїна кислота, бензгідроксамова кислота і деякі інші також утворюють з Fe^{3+} забарвлені сполуки, що являють собою достатньо стабільні хелатні комплекси. Тому такі речовини можна застосовувати як індикатори при комплексонометричному титруванні Fe^{3+} . Молекули цих речовин містять по дві функціональні групи, які здатні координуватись з йонами металу з утворенням п'яти- чи шестичленних хелатних циклів.

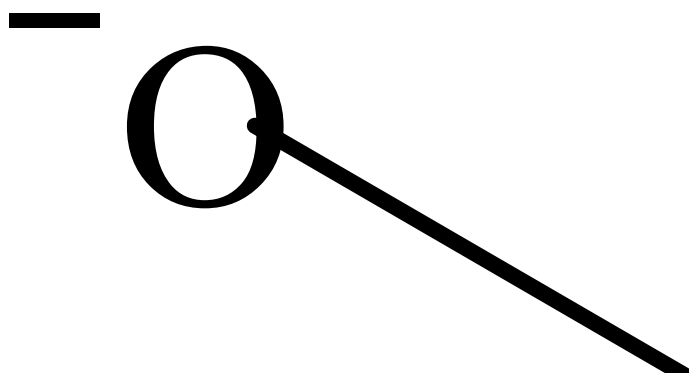
Металохромні індикатори комплексонометричного титрування

Металохромні індикатори являють собою органічні барвники, які здатні змінювати своє забарвлення при утворенні комплексів з йонами металів. У порівнянні з металоіндикаторами, які були описані вище, вони мають перевагу в тому, що інтенсивність забарвлення їх комплексів з йонами металів в 10-100 разів більша. Тому чітку зміну забарвлення можна спостерігати при концентрації металохромного індикатора порядку 10^{-6} – 10^{-5} моль/дм³. Вільний індикатор майже завжди забарвлений, і кінець титрування визначається не за зникненням чи появою, а за зміною забарвлення індикатора.

Металохромні індикатори, так само як і титранти-комплексони, повинні бути здатними утворювати внутрішньоконкомплексні сполуки з йонами, які визначаються, оскільки тільки такі комплекси мають задовільну стабільність. Отже, молекула металохромного індикатора

повинна мати принаймні два атома (O або N), які як ліганди можуть координуватися з йонами металу і брати участь в утворенні п'яти- чи шестичленних хелатних циклів. Якщо хоча б один атом-ліганд, зв'язаний з йоном металу, в той же час входить до складу хромофорної чи ауксохромної групи молекули індикатора-барвника, то при комплексоутворенні відбувається зміна забарвлення.

Як індикатори в комплексометрії застосовуються трифенілметанові барвники. Типовим представником цього класу барвників є бензаурин:



Цей барвник є рН-індикатором, так як у кислому середовищі до атома Оксигену приєднується протон і забарвлення індикатора змінюється від червоного до жовтого. Якщо в положенні 2'' міститься сульфогрупа, то такі барвники називаються *сульфопфталеїнами*, у пфталеїнів положення 2'' зайнято карбоксильною групою.

Пфталеїнові та сульфопфталеїнові індикатори практично не утворюють комплекси з йонами металів. Але якщо в молекулу такого індикатора по сусідству з фенольною оксигрупою в положення 3, 3' чи 5, 5' ввести замісник, який так, як і атом Оксигену, здатен координуватися з йоном металу з утворенням п'яти- чи шестичленного хелатного циклу, то утворена сполука є металоіндикатором. Так як електрони ауксохромних атомів Оксигену належать до тієї електронної системи, яка обумовлює поглинання світла, то координування йона металу з цими атомами має вплив на забарвлення сполуки. У більшості металоіндикаторів такого типу замісники, здатні утворювати комплекс з йонами металу, є в обох кільцях (А та В), хоча в принципі достатньо, щоб молекула металоіндикатора мала єдину здатну до хелатоутворення структурну групу.

Серед замісників, які, знаходячись в положеннях 3,3' та 5,5', здатні надавати трифенілметановому барвнику властивості хелатоутворювача та металоіндикатора, перш за все є окси-, карбокси- та метиленімінодіацетатні групи. Як приклади таких комплексометричних індикаторів можна назвати:

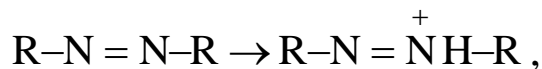


ксиленоловий оранжевий

Надзвичайно важливими в комплексометрії є металохромні індикатори, що являють собою азобарвники.

В азобарвниках ароматичні ядра зв'язані між собою через азогрупи $-N=N-$. В орто- чи пароположенні до хромофорної азогрупи розташовані ауксохромні замісники, найчастіше окси- чи аміногрупи як первинні, так і вторинні та третинні. Всі азобарвники є кислотно-

основними індикаторами. При пониженні рН відбувається приєднання H^+ -іонів до ауксохромних окси- чи аміногруп або до атома Нітрогену азогрупи:



а при підвищенні рН відбувається зворотний процес.

Але якщо в молекулу азобарвника ввести групи атомів, які можуть відігравати роль лігандів, то азобарвник набуває здатність утворювати комплекси з йонами металів. Причому ці групи атомів потрібно ввести так, щоб при комплексоутворенні могли утворюватись п'яти- чи шестичленні хелатні цикли. Якщо до числа лігандів входять ауксохромні групи, комплексоутворення впливає на забарвлення сполуки, яка утворюється. При цьому, якщо йон металу зв'язаний також і з азогрупою, перехід забарвлення буде дуже чітким. Зв'язок азогрупи з йоном металу забезпечується введенням замісників, що виконують роль лігандів, в орто-положення до азогрупи. У багатьох металохромних азоіндикаторів орто-положення зайняті оксигрупами (*o,o'*-диоксиазобарвники), причому ці групи є одночасно і ауксохромами, і лігандами. Інколи як ліганди в орто-положенні виступають карбоксильні групи.

Металохромним індикатором, який найбільш часто застосовується в комплексонометричному титруванні, є еріохром чорний Т:

рН<6 – червоне забарвлення

Від'ємний заряд сульфогрупи забезпечує здатність розчинятися у воді. При підвищенні рН розчину відщеплюються гідроген-іони від оксигруп і при рН-6,3 червона форма переходить в синю, яка при рН=11,5 переходить в жовто-оранжеву повністю депротоновану форму. Металокомплекси забарвлені в червоний чи фіолетовий колір,

і перехід забарвлення при їх утворенні надзвичайно різкий, якщо реакція відбувається в інтервалі рН=7–11. Для аналітичної практики мають значення лише комплекси з молярним співвідношенням 1:1,

Металокомплекс еріохрому чорного Т

так як при тих малих концентраціях індикатора і йонів металу, які відповідають кінцевим точкам комплексометричних титрувань, комплекси з молярним співвідношенням 1:2 (на один моль йонів металу 2 моля індикатора) є в дуже незначній кількості і їх можна не враховувати.

Дотепер відомо близько 100 різних металохромних індикаторів, що є азобарвниками. Більшість з них є моноазобарвниками – похідними бензену чи нафталіну, причому у похідних нафталіну азогрупи можуть бути як в α -, так і в β -положенні. Близько чверті індикаторів є *o,o'*-диоксиазобарвниками, які утворюють зв'язки з металом аналогічно еріохрому чорному Т, інші індикатори є *o*-окси-*o'*-карбоксихазобарвниками, в яких йон металу координується з атомом Оксигену карбоксильної групи, атомом Нітрогену та атомом Оксигену оксигрупи. Ряд індикаторів є похідними піридину, в яких азогрупа розташована поряд з атомом Нітрогену піридину, і, крім того, в орто-положенні до оксигрупи, зв'язаної з ароматичним ядром.

Особливо стійкі комплекси піридинових азоіндикаторів з Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} .

Особливим видом азобарвників є формагани. Серед дифенілформаганів важливе значення мають дітізон і цинкон. Дітізон



застосовується для визначення Na^+ , Al^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} . Особливістю таких індикаторів є те, що при утворенні комплексів з йонами металів відбувається відщеплення H^+ -іонів не тільки від замісників кислотного характеру, а також і від гідрозогрупи.

Дітізон має зелене забарвлення, а його комплекси з йонами металів забарвлені у жовтий, червоний чи фіолетовий колір. Йон металу у комплексах координується з атомом Сульфуру і атомом Нітрогену азо- чи гідрозогрупи. Внаслідок поганої розчинності у воді цього індикатора і його комплексів з йонами металів, титрування проводять у водно-ацетоновому чи водно-спиртовому середовищі.

Інший представник дифенілформазанів – цинкон



застосовується для визначення Zn^{2+} , Ca^{2+} . Цинкон у сильнокислому середовищі має червоно-фіолетове забарвлення, при $\text{pH}=4,5$ забарвлення переходить у жовте, а при $\text{pH}=8,3$ – у червоно-оранжеве. Комплекс індикатора з Zn^{2+} забарвлений у синій колір; в цьому комплексі йон металу координується з обома атомами Нітрогену, безпосередньо сполученими з бензеновими ядрами, та з атомом Оксигену одного із замісників, що знаходиться в орто-положенні до азо- чи гідрозогрупи. Титрування йонів Zn^{2+} у присутності цинкону проводять при pH близько 10 бо в таких умовах перехід забарвлення є найбільш чітким. Цинкон використовують також і для визначення Ca^{2+} -іонів у присутності Mg^{2+} -іонів титруванням розчином β,β' -діамінодиетилгліколевого етеру N,N,N',N' -тетраоцтової кислоти (ГЕДТА).

Здатність утворювати сполуки з йонами металів мають оксихінони. Утворювати комплекси з йонами металів здатні прості оксибензохінони, але особливо оксинафтохінони та оксиантрахінони. Серед металоіндикаторів, що відносяться до класу оксихінонів, важливими є родизонова кислота, хлоранілова кислота, нафтоловий пурпуровий, алізарин S, кармінова кислота. Особливо часто застосовують металоіндикатор алізарин, у який введена сульфогрупа для підвищення розчинності барвника.

Родизонова
кислота

Хлоранілова
кислота

Нафтоловий пурпуровий

Алізарин S

В усіх комплексах оксихінонів з йонами металів йон металу координується з атомом Оксигену карбонільної групи і атомом Оксигену сусідньої депротонованої оксигрупи. Таким чином, в оксихінонах атомами-донорами електронів є тільки атоми Оксигену і тому оксихінони мають велику спорідненість до багатозарядних катіонів з незаповненими d-орбіталями.

Утворювати комплекси з йонами металів може відомий природний барвник мурексид, що являє собою амонійну сіль пурпурової кислоти. Червоно-фіолетовий аніон мурексиду має будову:

У такому стані від'ємний заряд аніона рівномірно розподіляється між чотирма атомами Оксигену в центральній частині молекули.

Вільна забарвлена у жовтий колір пурпурова кислота утворюється тільки при додаванні сильних мінеральних кислот. Вона дуже нестійка і при $\text{pH} < 3$ її фіолетове забарвлення швидко зникає.

При підвищенні pH розчину від аніона мурексиду відщеплюється ще два H^+ -іона від аміногрупи. Це супроводжується зміною червоно-фіолетового забарвлення на синьо-фіолетове.

Здатність мурексиду утворювати металокомплекси обумовлена будовою його молекули, яка дає можливість утворювати два п'ятичленних хелатних цикли при його взаємодії з іоном металу внаслідок одночасного координування йона металу з центральним атомом Нітрогену і двома атомами Оксигену:

Мурексид, зазвичай, застосовують як металоіндикатор при титруванні йонів Ca^{2+} .

Флуоресцентні індикатори комплексометрії

В комплексометрії застосовують і флуоресцентні індикатори. Молекули цих сполук мають декілька атомів, які здатні бути лігандами, і тому такі речовини можуть утворювати комплекси з йонами металів. Зв'язування йона металу, як правило, супроводжується зміною флуоресценції комплексоутворюючої речовини, при цьому змінюється чи забарвлення, чи інтенсивність флуоресценції. Зміну флуоресценції, так як і зміну забарвлення, можна використати для визначення точки еквівалентності при комплексометричному титруванні. Флуоресцентні індикатори ще називають *металофлуорохромними*. Їх зручно застосовувати при титруванні забарвлених розчинів.

Як приклади флуоресцентних індикаторів, що застосовуються в комплексометрії, можна назвати 8-оксихінолін-5-сульфо кислоту, 3-окси-2-нафтоїну кислоту; кальцеїн, що є продуктом конденсації флуоресцеїну, формальдегіду і імінодиоцтової кислоти; похідні бензидину та інші.

8-оксихінолін-5-сульфо кислота

Цей індикатор утворює при взаємодії з йонами металів розчинні комплекси, а не осад. Так, у розчині, що містить йони Zn^{2+} при $pH \approx 10$ даний індикатор дає інтенсивну жовто-зелену флуоресценцію, яка зникає в кінцевій точці титрування розчину з йонами Zn^{2+} розчином ЕДТА.

Кислі розчини 3-окси-2-нафтоїної кислоти

мають зелену флуоресценцію, яка у присутності йонів Al^{3+} переходить у синю. Цей ефект використовують для визначення кінцевої точки титрування йонів Al^{3+} .

За участі індикатора 3-окси-2-нафтоїної кислоти можливо роздільно визначати титруванням розчином ЕДТА йони Fe^{3+} і Al^{3+} при їх сумісній присутності. При цьому Fe^{3+} титрують при $pH \approx 2$ до зникнення синього забарвлення комплексу Феруму з індикатором, а потім при $pH=3$ титрують Al^{3+} до переходу синьої флуоресценції розчину в зелену.

Кальцеїн застосовують переважно для титрування йонів Ca^{2+} у сильнолужному розчині. Точку еквівалентності при цьому визначають за зміною забарвлення розчину від зелено-жовтого до коричневого. Одночасно із зміною забарвлення відбувається зміна флуоресценції, причому зміна флуоресценції відбувається більш інтенсивно, ніж зміна забарвлення. При утворенні комплексів Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} з ЕДТА у присутності кальцеїну флуоресценція індикатора гаситься, що і використовують для визначення кінця титрування.

В інтервалі pH від 4,0 до 10,0 флуоресценція вільного кальцеїну гаситься йонами Cu^{2+} , тому деякі йони металів можливо визначати зворотним титруванням надлишку ЕДТА стандартним розчином

Cu^{2+} -іонів, встановлюючи кінцеву точку титрування за гасінням флуоресценції кальцеїну. Таким способом визначають йони Cu^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Mo^{3+} . Можливо також проводити пряме титрування Cu^{2+} -іонів розчином ЕДТА чи поліаміну.

Серед інших флуоресцентних індикаторів слід назвати метилкальцеїн синій

та похідні бензидину, наприклад, *o*-дианізидинкомплексон:

Розчини *o*-дианізидинкомплексону при рН 4,0–10,0 мають синю флуоресценцію, яка гаситься при внесенні в розчин Cu^{2+} -іонів. Тому за участі цього індикатора можна визначати ряд катіонів методом зворотного титрування надлишку ЕДТА розчином солі Купруму (II).

Окисно-відновні індикатори комплексометрії

Якщо титрувати хелатоутворюючим реагентом розчин, в якому знаходяться у рівновазі два йона якогось металу з різними ступенями окиснення, то в точці еквівалентності відбувається різка зміна редокс-потенціалу розчину, що обумовлено різною стійкістю комплексів йонів металу у різних ступенях окиснення. Стрибок редокс-потенціалу в точці еквівалентності може бути виявлений не тільки потенціометрично, але і за допомогою кольорового індикатора.

Прикладом цього може бути система $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, де співвідношення констант стійкості комплексів Fe^{3+} - та Fe^{2+} -іонів з ЕДТА становить близько 10^{11} . Йони Fe^{3+} можна титрувати навіть у сильноокислому розчині, у якому Fe^{2+} -іони практично не утворюють комплексу. Тому

редокс-потенціал розчину $E = E^0 + 0,059 \cdot (\lg[\text{Fe}^{3+}] - \lg[\text{Fe}^{2+}])$ при такому титруванні залежить від концентрації Fe^{3+} -іонів, оскільки

концентрація Fe^{2+} -іонів залишається практично сталою. Отже, зміна E пов'язана із зміною концентрації Fe^{3+} -іонів, і стрибок редокс-потенціалу, що відповідає стрибку $p\text{Fe}$, відбувається тоді, коли до розчину додано таку кількість ЕДТА, що еквівалентно вмісту у розчині Fe^{3+} -іонів. Концентрація Fe^{2+} -іонів при цьому не має суттєвого значення, так як вона впливає лише на абсолютне значення E , а не на його зміну у процесі титрування.

Іншим прикладом може бути система $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$. Лише Cu^{2+} -іони утворюють стабільний комплекс з ЕДТА, тоді як Cu^+ -іони практично не беруть участі в комплексоутворенні. Тому редокс-потенціал системи $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ $E = E^0 + 0,059 \cdot (\lg[\text{Cu}^{2+}] - \lg[\text{Cu}^+])$ залежить від концентрації Cu^{2+} -іонів.

Однак, визначити кінцеву точку комплексометричного титрування йонів таких металів за стрибком редокс-потенціалу не завжди буває можливо.

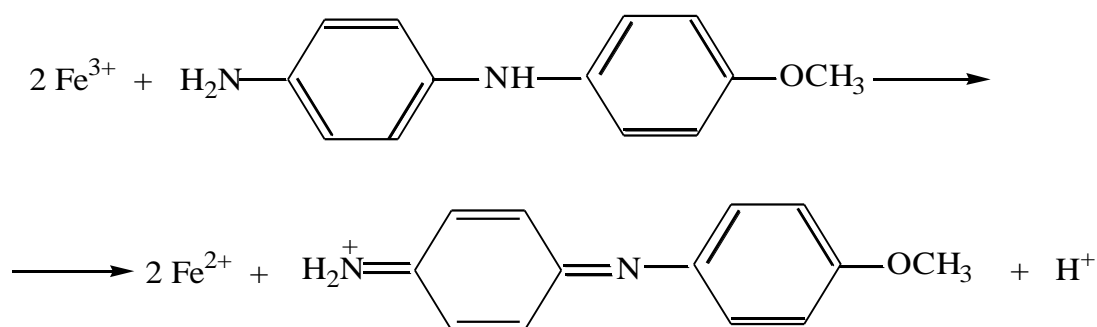
Із багаточисленних органічних барвників, які здатні оборотно відновлюватися і окиснюватися із зміною забарвлення лише небагато можна застосовувати як редокс-індикатори при комплексометричних титруваннях.

До таких сполук відносяться похідні дифеніламіну, які в окисненій формі являють собою інтенсивно забарвлені індофенол (варіаміновий синій) та індамін (Біндшедлера зелений).

Варіаміновий синій

Біндшедлера
зелений

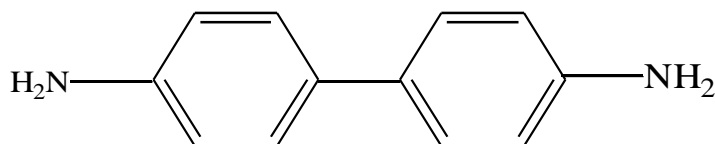
Безбарвна лейкооснова варіамінового синього в слабкокислому розчині окиснюється вільними Fe^{3+} -іонами в темнофіолетовий барвник:



Нормальний потенціал редокс-системи барвник-лейкоформа при $pH=2$ становить $0,60V$, тому індофенол знову відновлюється утвореними Fe^{2+} -іонами як тільки всі Fe^{3+} -іони зв'язуються в комплекс з ЕДТА; отже, в кінцевій точці комплексонометричного титрування фіолетовий розчин знебарвлюється. Такий метод титрування Fe^{3+} -іонів особливо корисний для мікро- та ультрамікрОВизначень.

Варіаміновий синій можна використовувати і для визначення Cu^{2+} -іонів в розчинах з $pH = 5,0-6,0$. У такому середовищі Cu^{2+} -іони також окиснюють лейкооснову в індофенол, якщо до розчину додано невелику кількість SCN^- -іонів чи значну кількість Cl^- -іонів. Після того, як всі Cu^{2+} -іони зв'язуються в комплекс, реакція йде в зворотному напрямку і відбувається знебарвлення розчину.

Стрибокподібна зміна концентрації Zn^{2+} -іонів у розчині, що містить редокс-систему $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$, супроводжується стрибком редокс-потенціалу, обумовленого тим, що Zn^{2+} -іони міцно зв'язують гексаціано(II)ферат-іони з утворенням комплексу чи осаду. Тому у присутності у розчині Zn^{2+} -іонів потенціал розчину стає дуже високим і в такому розчині можливе окиснення бензидину, внаслідок чого утворюються продукти, забарвлені у синій колір.



Бензидин

На основі цього явища засновано визначення значного числа йонів металів методом зворотного титрування: до досліджуваного розчину додають надлишок розчину ЕДТА, потім додають гексаціаноферати (III) і (II) та бензидин і при значеннях $pH \approx 5,0$ титрують надлишок ЕДТА розчином солі Цинку до появи синього чи фіолетового забарвлення.

Металохромні індикатори за своєю дією аналогічні кислотно-основним індикаторам. Якщо кислотно-основні індикатори реагують на pH , то металохромні на pMe :

$$pH = pK_{HInd} - \lg \frac{[HInd]}{[Ind^-]};$$

$$pMe = \lg K_{MeInd} - \lg \frac{[MeInd]}{[Ind^-]}.$$

Вільна форма металоіндикатора і комплекс його з йонами металів означають концентрації не зв'язаного з йоном металу барвника і металокомплексу, які відрізняються забарвленням. Ця аналогія можлива лише тоді, коли молярні співвідношення між йоном металу і металоіндикатором становлять 1:1. Але часто комплекс йона металу з барвником складу 1:1 може приєднувати ще другу або навіть третю молекулу барвника, чого не буває у протонвмісних сполук. Константи утворення комплексів з молярним співвідношенням $Me:Ind=1:1$ майже завжди у багато разів більші констант утворення комплексів $Me:Ind=1:2$ чи $Me:Ind=1:3$, тому при низьких концентраціях барвника ($\sim 10^{-5}$ моль/дм³) та йонів металу, що не увійшли до комплексу і присутні у розчині в точці еквівалентності комплексонометричного титрування ($< 10^{-5}$ моль/дм³), враховують лише продукти приєднання складу 1:1. Крім того існують і біметалічні комплекси з барвником Me_2Ind .

Зміна забарвлення майже завжди є наслідком перетворення комплексу складу 1:1 у не зв'язаний з йоном металу барвник і навпаки. Імовірний також випадок, коли біметалічний комплекс Me_2Ind безпосередньо перетворюється у не зв'язаний з йоном металу індикатор, минаючи стадію $MeInd$.

Металохромні індикатори є одночасно і рН-індикаторами. Як вже зазначалося, наприклад, індикатор еріохром чорний Т в кислому розчині за відсутності багатозарядних йонів металів має червоне забарвлення; при рН=6,3 це забарвлення переходить в синє, а при рН=11,5 – в оранжеве. Аналогічне спостерігається практично у всіх металохромних індикаторів. Але буває, що не тільки металоіндикатор, не зв'язаний у металокомплекс, а також і його металокомплекс складу 1:1 являє собою рН-індикатор, і в залежності від кислотності середовища може існувати у різних протонованих формах, що мають різне забарвлення.

§ 54. Способи комплексонометричного титрування

У комплексонометрії застосовують різні способи титрування – пряме, зворотне, титрування замісника, окисно-відновне, непряме, алкаліметричне титрування.

У методі прямого титрування досліджувані йони у присутності металохромного індикатора і буферного розчину титрують розчином комплексону. Цим способом визначають жорсткість води, йони Cu^{2+} ,

Co^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} та інші. При цьому розрахунки ведуть виходячи з того, що утворюються комплекси, у яких співвідношення йон металу: комплексон становить 1:1.

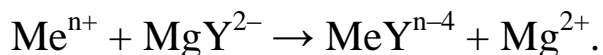
Пряме титрування має переваги над зворотним. Але в деяких випадках застосовувати пряме титрування неможливо, наприклад, коли немає відповідного індикатора на йон, який визначається, або коли йон дуже повільно реагує з титрантом-комплексонем, або коли при сприятливих для титрування значеннях рН досліджуваний йон видалається з розчину. В таких випадках часто застосовують зворотне титрування. Для цього до розчину, в якому міститься досліджуваний йон, додають в невеликому надлишку точно відомий об'єм титрованого розчину трилону Б, буферний розчин, індикатор, нагрівають суміш для завершення реакції, охолоджують і надлишок комплексону відтитровують стандартним розчином MgSO_4 чи ZnSO_4 .

Забарвлення розчину в кінцевій точці титрування зумовлено утворенням комплексу металоіндикатора з йонами Mg^{2+} чи Zn^{2+} .

У методі зворотного титрування суттєво впливає на результат аналізу як похибка в титрі розчину комплексону, так і похибка в титрі другого титранту-розчину MgSO_4 чи ZnSO_4 , що особливо несприятливо у тих випадках, коли додають великий надлишок розчину ЕДТА і результат титрування потім розраховують за різницею двох близьких за величиною чисел.

Метод титрування замісника полягає у наступному:

До розчину, що аналізується, додають комплексну сполуку Mg^{2+} з ЕДТА. При цьому, якщо комплексонат йона металу, що визначається, більш стійкий, ніж комплекс MgY^{2-} (Y^{2-} – аніон комплексону), що, як правило, завжди так і буває, то відбувається наступна реакція:



Отже, у розчині досліджуваний катіон Me^{n+} заміщується Mg^{2+} -іоном, який потім відтитровують. Якщо пряме титрування Me^{n+} -іона неможливе через малу швидкість його реакції з ЕДТА, то і реакція витіснення йона Mg^{2+} теж відбувається повільно, тому необхідно чекати доки процес відбудеться повністю чи навіть прискорювати його нагріванням розчину перш, ніж почати титрування йона Mg^{2+} , що виділився.

Зрозуміло, що досліджуваний йон металу можна заміщувати не тільки йоном Mg^{2+} , але і іншими йонами, а як комплексоутворюючу речовину зовсім не обов'язково застосовувати ЕДТА.

Метод алкаліметричного титрування в комплексометрії базується на тому, що при взаємодії досліджуваного катіону з комплексоном виділяється еквівалентна кількість H^+ -іонів, які потім відтитровують лугом у присутності кислотно-основного індикатора.

§ 55. Підвищення вибірковості визначень у комплексометричному титруванні

Амінополікарбонові кислоти, як вже зазначалося вище, утворюють достатньо стійкі комплекси майже з усіма багатозарядними катіонами, що і реалізується в методі комплексометричного титрування. З одного боку, така здатність до комплексоутворення є перевагою бо за допомогою одного титрованого розчину комплексоному можливо визначати велике число йонів різних елементів, а з іншого – недоліком, оскільки це викликає низьку вибірковість визначень.

Константи утворення деяких комплексів металів з ЕДТА все-таки достатньо відрізняються між собою, щоб можна було селективно титрувати йони відповідного металу у присутності інших. Для цього, як вже раніше відмічалось, необхідно, щоб ефективні константи стійкості комплексів відрізнялись принаймні в 10^4 – 10^5 разів.

Згідно із значеннями констант стійкості комплексів, наприклад, Al^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} і ін., можна титрувати у присутності катіонів лужноземельних металів, а Fe^{3+} , Bi^{3+} та ін., які утворюють комплекси з константами стійкості більше 10^{20} , можна титрувати у присутності майже всіх двозарядних катіонів. Для цього у міру необхідності зменшують рН розчину настільки, щоб йони, які не потрібно титрувати, практично зовсім не зв'язувались у комплекс, тому що з підвищенням активності гідроген-іонів у розчині ефективні константи стійкості комплексів йонів цих металів сильно зменшуються:

$$\left(K_{MeY^{-}ef.} \right)_{[H^+]} = \frac{K_{MeY}}{a(H^+)}$$

Таблиця 5

Значення $lg a(H^+)$ для амінополікарбонових кислот при різних значеннях рН

Комплексон \ рН	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ЕДТА	18,0	13,5	10,6	8,4	6,5	4,7	3,3	2,3	1,3	0,45	0,07	0,01
НТА	11,2	8,6	6,9	5,7	4,7	3,7	2,7	1,7	0,8	0,19	0,02	0,00
ГЕДТА	18,0	15,3	12,5	10,3	8,3	6,3	4,3	2,6	0,77	0,12	0,01	0,00

Титрування Al^{3+} і двозарядних катіонів важких металів у присутності катіонів лужноземельних металів проводять при $pH \approx 5$, селективне титрування інших тризарядних катіонів у присутності двозарядних – при $pH = 3,0$ і нижче. Виходячи з цього, можна обійтися без допоміжного комплексоутворюючого реагента, який завжди необхідний при більш високих значеннях pH , для того, щоб уникнути випадіння в осад у формі гідроксиду йон, який визначається. Допоміжна комплексоутворююча речовина (наприклад, амоніак), призвела б до зниження ефективних констант стійкості комплексів йонів металів, що титруються, з ЕДТА і внаслідок цього – до погіршення селективності.

Значно більш вибірковими, у порівнянні з амінополікарбонowymi кислотами, титрантами є поліаміни, які практично зв'язують у комплекс лише йони перехідних металів. Проте для практичного застосування в аналізі вони мало придатні, так як стійкість поліамінових комплексів швидко знижується із зменшенням pH середовища.

Оскільки число випадків, коли константи стійкості комплексів ЕДТА з присутніми в досліджуваному розчині йонами металів відрізняються більше ніж в 10^4 – 10^5 разів, мало, то доводиться перед титруванням проводити розділення йонів металів або маскування тих йонів, які заважають визначенню досліджуваного йона.

Для розділення можна осадити один із компонентів суміші з наступним відфільтруванням осаду. При цьому застосовують осаджувачі як і в гравіметрії. Але вимоги до осаду в гравіметричному і титриметричному аналізі різні. Для титриметричних потреб необхідно лише ретельне відділення супутніх йонів металів, а не обов'язково, щоб осад мав строго стехіометричний склад. Для розділення суміші катіонів застосовують також йонний обмін на катіонітах.

Маскування будь-якого компонента розчину передбачає хімічне зв'язування його доданою маскуючою речовиною, внаслідок чого даний компонент не бере участі у наступній хімічній реакції, тобто не титрується при комплексометричному титруванні другого компонента розчину. Маскування йона металу може відбуватися шляхом його осадження, зв'язування в комплекс, окиснення або відновлення.

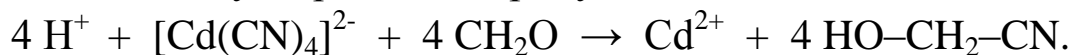
Часто буває доцільним демаскувати якийсь замаскований раніше йон металу для того, щоб мати можливість його відтитрувати. Якщо є

суміш двох йонів металів у розчині, то можна спочатку замаскувати один із них, а другий відтитрувати, потім демаскувати перший і визначити також і його.

У багатьох випадках демаскування можна досягти шляхом зміни рН розчину. Так, наприклад, при титруванні йонів Ca^{2+} у сильно лужному розчині йон Mg^{2+} замаскований у вигляді $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Наступним зниженням рН розчину до 9,0–10,0 можна демаскувати Mg^{2+} і відтитрувати його. При маскуванні Al^{3+} у вигляді алюмінат-іона можна знову зробити його доступним для титрування, якщо знизити рН розчину до 5,0.

Якщо маскування здійснюється шляхом відновлення йона, його потім можна знову окиснити, після чого знову можна його титрувати. Наприклад, йони Cu^{2+} , замасковані тіосульфат-іонами, можна демаскувати при окисненні Cu^+ .

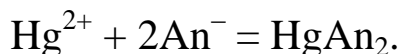
Якщо йони металів замасковані зв'язуванням їх у комплекс, то для демаскування необхідно видалити з розчину комплексоутворюючу речовину. Так, наприклад, широко застосовується демаскування Zn^{2+} та Cd^{2+} з їх ціанокомплексів. Це демаскування здійснюють шляхом додавання формальдегіду або хлоралгідрату, які реагують з HCN з утворенням нітрилу гліколевої кислоти:



Йони Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} при цьому залишаються повністю замаскованими. Йони Zn^{2+} демаскують з його ціанокомплексу підкисненням розчину до рН = 6,0.

§ 56. Меркуриметрія

Меркуриметричний метод титриметричного аналізу базується на реакції меркурій (II)-іонів з деякими аніонами з утворенням малодисоційованих солей:

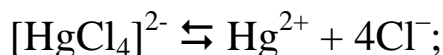


За цим методом визначають йони Cl^- , Br^- , SCN^- і деякі інші.

У меркуриметричному методі найбільш часто застосовують як робочий розчин $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Оскільки меркурій (II) нітрат є нестабільною сполукою і не відповідає вимогам до первинних стандартів, його розчин стандартизують за допомогою установочної речовини – первинного стандарту NaCl :

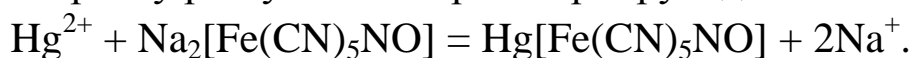


Рівновага при титруванні хлориду розчином меркурій (II) нітрату буде визначатися концентраціями реагентів і константою нестійкості HgCl_2 :



Для визначення кінця титрування у меркуриметрії застосовують індикатори натрій нітропрусид, дифенілкарбазид, дифенілкарбазон.

Після досягнення точки еквівалентності при титруванні галогенідів, тіоціанатів розчином меркурій (II) нітрату йони Hg^{2+} у надлишковій краплі титранту реагують з натрій нітропрусидом:

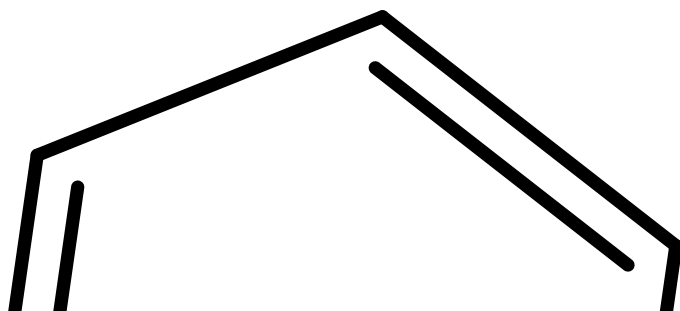


Білий дрібнокристалічний осад меркурій(II) нітропрусиду малорозчинний ($DP(\text{Hg}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]) = 1,0 \cdot 10^{-10}$).

З цим індикатором можна проводити пряме визначення хлоридів у сильноокислих середовищах.

Індикатори меркуриметрії дифенілкарбазид і дифенілкарбазон є слабкими кислотами і виступають у розчині як кислотно-основні індикатори.

У розчині дифенілкарбазиду має місце рівновага



Йони Hg^{2+} у нейтральному або слабкокислому середовищі утворюють з цим індикатором сполуку, яка має синьо-фіолетове забарвлення:

Найбільш важливим застосуванням є визначення хлорид-іонів у природних і стічних водах, а також аналіз різних кристалічних хлоридів металів.

Цей метод застосовується також для аналізу біологічних рідин, для визначення хлору в органічних сполуках після їх спалювання в кисні або сплавлення.

Цим методом можна також визначати броміди, тіоціанати і ціаніди різних металів, використовуючи як індикатор дифенілкарбазон.

При прямому меркуриметричному визначенні хлорид-іонів і бромід-іонів похибка не перевищує 0,1%.

За цим методом визначають не тільки галогеніди, ціаніди, роданіди, але й Hg^{2+} -іони.

Багато йонів, які заважають визначенню за методом Мора і Фольгарда, не впливають на точність визначень з допомогою меркурій (II) нітрату чи меркурій (II) перхлорату.

Суттєвим недоліком методу є те, що солі Меркурію отруйні, робота з ними вимагає великої акуратності і дотримання необхідних заходів безпеки.

РОЗДІЛ 12

ОКИСНО-ВІДНОВНЕ ТИТРУВАННЯ

(РЕДОКСИМЕТРІЯ)

До методів оксидиметрії відносяться такі методи, кінцеві стадії яких завершуються реакціями окиснення-відновлення.

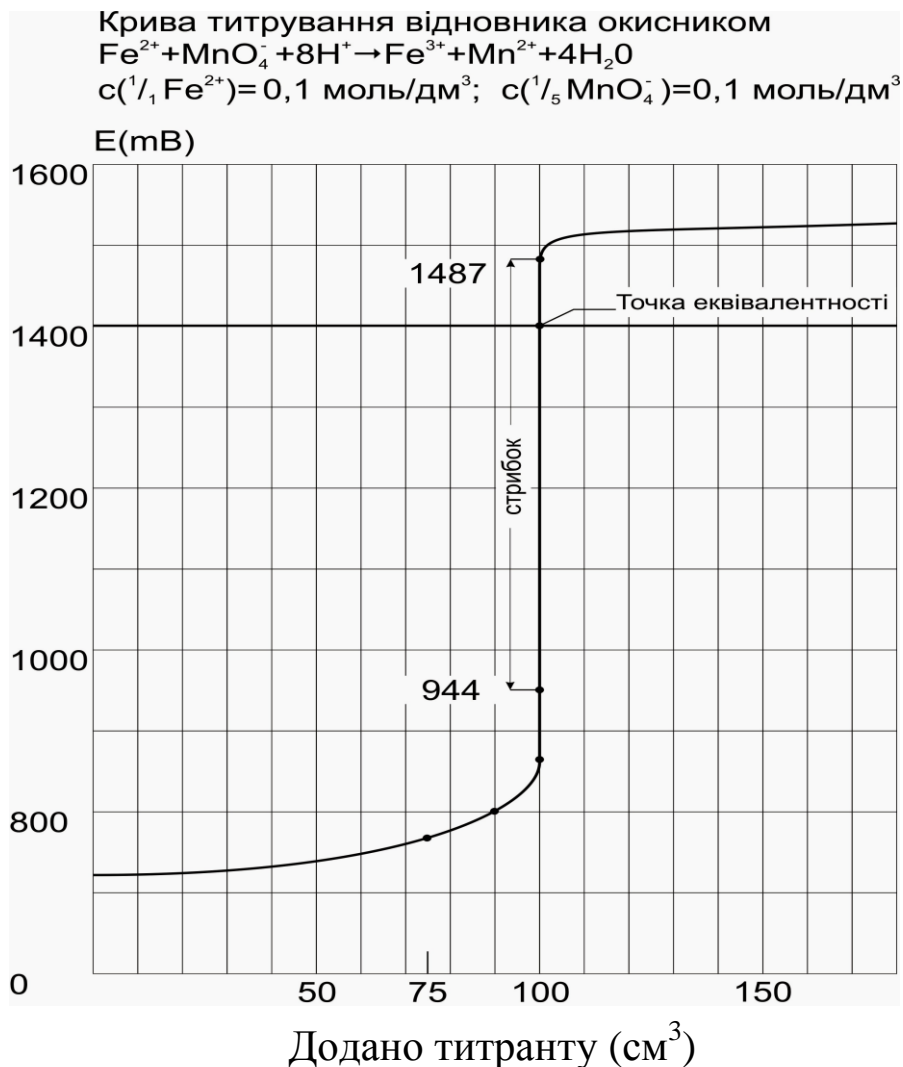
Всі редокс-методи класифікуються в залежності від характеру основного титранту, що застосовується у конкретному випадку титрування. Якщо титрантом є окисник, то така група редокс-методів називається *оксидиметрією* (лат. oxidation – окиснення); якщо титрант – відновник, то методи називаються *редуктометрією* (лат. reduction – відновлення).

Оксидиметрія – метод визначення відновників шляхом титрування їх стандартними розчинами окисників. До таких методів відносяться: перманганатометрія, йодометрія, броматометрія, хроматометрія і інші.

Редуктометрія – метод визначення окисників шляхом титрування їх стандартними розчинами відновників. Наприклад, йодометрія, аскорбінометрія, фериметрія та ін.

За допомогою стандартних розчинів окисників і відновників можна визначати і речовини, які не мають окисно-відновних властивостей, але осаджуються у вигляді нерозчинних сполук при дії окисників чи відновників. Визначення таких речовин засноване на попередньому їх осадженні і наступному титруванні йонів, зв'язаних в осад, або надлишку окисника чи відновника, які не вступили в реакцію. Прикладом може бути визначення кальцій лактату, чи кальцій глюконату перманганатометричним методом.

Процеси окисно-відновного титрування можна представити графічно у вигляді кривої титрування, що відображає зміну окисно-відновного потенціалу E розчину, що титрується, у міру додавання до нього стандартного (титрованого) розчину окисника або відновника.



Взаємодія титранту з речовиною, яка визначається, не завжди відбувається стехіометрично, що пояснюється перебігом побічних – спряжених – реакцій, з яких одна (перша) реакція відбувається самодовільно, а друга – тільки тоді, коли в цьому ж розчині відбулась перша реакція, тобто друга реакція індукована першою. Речовина, що бере участь в обох реакціях, називається *актором*; речовина, яка бере участь тільки в первинній реакції називається *індуктором*, а речовина, яка бере участь тільки у вторинній реакції називається *акцептором*.

Спряжені окисно-відновні реакції відзначаються тим, що всі три речовини, які беруть участь у процесі – актор, індуктор і акцептор –

перетворюються в інші продукти. Так, спряжені реакції мають місце у процесах перманганатометричного титрування.

У методах окисно-відновного титрування використовують пряме і зворотне титрування, а також титрування замісника.

Пряме титрування застосовують тоді, коли реакція відбувається швидко, стехіометрично, без побічних реакцій.

Зворотне титрування застосовують у випадках, коли реакція перебігає повільно, а також для визначення летких сполук та тих, що прямо не реагують з титрантом.

Для визначення кінцевої точки титрування в редокс-методах застосовують специфічні та редокс-індикатори, а також безіндикаторні методи тоді, коли титрант має забарвлення, яке зникає при взаємодії з речовиною, що визначається (перманганатометрія); коли продукт реакції має інтенсивне забарвлення (броматометрія). До специфічних індикаторів відносяться, наприклад, крохмаль, який застосовується в йодометрії, і дає з йодом комплекс синього кольору.

Зворотні редокс-індикатори зворотно змінюють забарвлення в залежності від зміни редокс-потенціалу системи. Діапазон значень редокс-потенціалу, у якому відбувається помітна зміна забарвлення індикатора, називається *інтервалом переходу забарвлення редокс-індикатора*.

Вибір редокс-індикаторів здійснюється за кривими титрування при умові, що інтервал переходу забарвлення індикатора знаходиться в межах стрибка титрування.

У деяких методах використовують зворотні індикатори кислотно-основного титрування (метилловий оранжевий, метилловий червоний, індигокармін та ін.), які руйнуються надлишком титранту, внаслідок чого їх забарвлення незворотно змінюється.

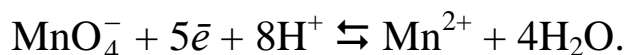
Крім внутрішніх індикаторів у методах окисно-відновного титрування застосовують зовнішні і змішані індикатори.

При титруванні відновників сильними окисниками застосовують флуоресцентні і хемілюмінесцентні індикатори. До флуоресцентних індикаторів належать, наприклад, акридин, семикарбазон саліцилового альдегіду, які випромінюють видиме світло при певних значеннях pH розчину при опроміненні їх УФ світлом.

§ 57. Перманганатометрія

Перманганатометрія – метод окисно-відновного титрування, у якому як окисник використовується стандартний розчин KMnO_4 .

Титрування перманганатом проводять у кислому, нейтральному, лужному середовищі. Переважно титрування проводять у кислому середовищі. Схеми реакцій, які при цьому протікають, мають вигляд:



Окисно-відновний потенціал даної системи виражається рівнянням Нернста:

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

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = +1,52 \text{ В}.$$

З рівняння видно, що $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}$ у значній мірі залежить від $c(\text{H}^+)$.

Інколи титрування розчином калій перманганату проводять у нейтральних чи лужних розчинах. Схеми реакцій, що при цьому відбуваються, мають вигляд:



$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}^0 + \frac{0,059}{3} \lg \frac{c(\text{MnO}_4^-)}{c(\text{MnO}_2) \cdot c^4(\text{OH}^-)};$$

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}^0 = +0,57 \text{ В}.$$

Таким чином, $E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}$ у значній мірі залежить від $c(\text{OH}^-)$ або $c(\text{H}^+)$.

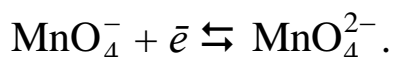
Процес титрування перманганатом різних неорганічних і органічних речовин дуже складний. Це пояснюється тим, що Манган у розчинах може бути в різних ступенях окиснення: 2+; 3+; 4+; 6+; 7+.

Низькозарядні йони Мангану, що утворюються у процесі відновлення MnO_4^- , самі здатні окиснюватись перманганатом у більш високі ступені окиснення. Щоб запобігти утворенню проміжних форм окиснення Мангану, титрування розчином перманганату слід проводити повільно, при певних значеннях рН і температури.

Перманганатом швидко окиснюються щавлева кислота, H_2O_2 , HI , H_2SO_3 , H_2S , HNO_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, роданіди, а також йони металів у нижчих ступенях окиснення (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} та ін.).

У перманганатометрії для визначення речовин, що повільно окиснюються, використовують титрування у кислому середовищі методом зворотного титрування. До розчину досліджуваної речовини додають точно відому кількість перманганату, взятого у надлишку, а потім надлишок, що не пішов на окиснення досліджуваної речовини, відтитровують стандартним розчином відновника (наприклад щавлевої кислоти).

При титруванні у лужному середовищі неорганічних і органічних речовин на першій стадії реакції окиснення-відновлення спочатку утворюється манганат:



Редокс-потенціал такої системи має вираження:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}}^0 + 0,059 \lg \frac{c(\text{MnO}_4^-)}{c(\text{MnO}_4^{2-})}; E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}}^0 = +0,54\text{В}.$$

З рівняння реакції видно, що редокс-потенціал не залежить від $p\text{H}$.

На другій стадії окиснення-відновлення манганат відновлюється до MnO_2 :



Редокс-потенціал такої системи визначається:

$$E_{\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2} = E_{\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{c(\text{MnO}_4^{2-})}{c(\text{MnO}_2) \cdot c^4(\text{OH}^-)};$$

$$E_{\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2}^0 = +0,57\text{В}.$$

З рівняння видно, що редокс-потенціал $E_{\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2}$ залежить від $p\text{OH}$ чи $p\text{H}$. Оскільки концентрація твердого осаду MnO_2 постійна, то:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}^0 + \frac{0,059}{3} \lg \frac{c(\text{MnO}_4^-)}{c^4(\text{OH}^-)}.$$

Відносно легко окиснюються перманганатом у лужному середовищі форміати, йодиди, йодати, ціаніди, роданіди, багато органічних сполук. У лужному середовищі перманганат не окиснює оксалати.

Молярна маса еквівалента перманганату при титруванні у кислому середовищі дорівнює: $M(\frac{1}{Z}) = \frac{1}{5}M$, а в нейтральному і лужному $M(\frac{1}{Z}) = \frac{1}{3}M$.

Приготування робочого розчину перманганату

Спочатку за розрахованою наважкою готують розчин з приблизною концентрацією. Цей розчин повинен довго постояти щоб у ньому відбулися процеси окиснення можливих домішок, а також процеси самоокиснення-самовідновлення різних форм Мангану. Після стабілізації концентрації розчину перманганату установлюють його точну концентрацію (титр) за установочною речовиною (первинним стандартом). Як установочні речовини використовують: щавлеву кислоту $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ х.ч.; натрій оксалат, висушений при 105-110°C у сушильній шафі протягом 2 годин; амоній оксалат $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$; сіль Мора $(NH_4)_2[Fe(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$; калій гексаціано (II) ферат $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ та ін.

Для установки титру розчину перманганату також застосовують йодометричний метод титрування. При взаємодії $KMnO_4$ з KI виділяється еквівалентна кількість йоду, який відтитровують стандартним розчином натрій тіосульфату.

При титруванні у кислому середовищі застосовують для підкислення середовища розведені розчини сульфатної чи фосфатної кислот. При титруванні солей Fe^{2+} краще застосовувати фосфатну кислоту, яка зв'язує йони Fe^{3+} , що при цьому утворюються, у безбарвні комплекси, що покращує встановлення точки еквівалентності.

Робочий титрований розчин перманганату можна одержати також з фіксаналу.

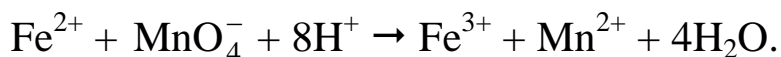
Титрування перманганатом можна проводити прямим, зворотним методами, непрямим методом.

Прямим методом титрування визначають відновники, які легко і без втрат окиснюються перманганатом. Зворотне титрування застосовують для визначення відновників, які окиснюються перманганатом повільно, а також окисників, які попередньо відновлюються відповідними відновниками до сполук нижчих ступенів окиснення.

Для визначення багатьох речовин, що не окиснюються перманганатом у строго еквівалентних кількостях і для яких не можна застосувати методи зворотного титрування, застосовують

непрямі методи титрування перманганатом. У цьому випадку досліджувану речовину окиснюють, наприклад, сполуками Fe^{3+} (залізний галун). Утворені при цьому в еквівалентній кількості йони Fe^{2+} по відношенню до досліджуваної речовини потім титрують перманганатом:

Fe^{3+} + досліджувана речовина \rightarrow Fe^{2+} + досліджувана речовина окиснена;



Позитивні сторони перманганатометрії:

1. Вихідні стандартні розчини перманганату забарвлені у червоно-фіолетовий колір, тому кінцеву точку титрування можна визначити за появою рожевого забарвлення розчину досліджуваної речовини від понадеквівалентної краплі титранту при титруванні прямим методом чи по зникненню забарвлення при титруванні зворотним методом без застосування індикаторів.
2. Титрування можна вести в кислому чи лужному середовищі. Перманганат має високий редокс-потенціал $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = +1,52\text{В}$, тому багато речовин, які не можна відтитрувати розчинами більш слабких окисників, можна визначити перманганатометричним методом.
3. Перманганат є дешевим і легкодоступним реагентом.
4. Перманганат можна застосовувати для визначення речовин, які не мають окисно-відновних властивостей. Наприклад, для визначення йонів Ca^{2+} у досліджуваному розчині їх осаджують у вигляді малорозчинного кальцій оксалату. Осад кальцій оксалату відділяють від розчину, промивають, розчиняють у сульфатній кислоті і оксалат-іони відтитрують перманганатом. Роблять відповідні розрахунки вмісту йонів Кальцію.

Негативні сторони перманганатометрії:

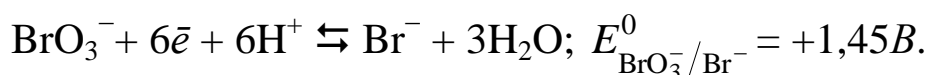
1. Вихідний реагент – KMnO_4 неможливо отримати в хімічно чистому стані внаслідок впливу забруднюючих відновників і процесів самоокиснення-самовідновлення різних форм Мангану. Тому за наважкою кристалічного KMnO_4 чи іншої солі манганової кислоти приготувати титрований розчин, стандартний розчин, неможливо. Титр розчину перманганату установлюють за допомогою первинних стандартів чи готують робочий розчин перманганату з фіксаналу.

2. Стандартні розчини перманганату не стійкі, з часом міняють свій титр, тому перед використанням слід установлювати титр розчину перманганату, який певний час вже зберігався.
3. Титрування перманганатом не рекомендується проводити за наявності у розчині хлорид-іонів, які окиснюються перманганатом до вільного хлору. Не можна для підкислення досліджуваного розчину застосовувати хлоридну кислоту.
4. Деякі реакції окиснення перманганатом протікають при кімнатній температурі дуже повільно. Тому треба розчин, який титрують, нагрівати.
5. Стан динамічних рівноваг, які установлюються у процесі титрування перманганатом, залежить від різних факторів, тому дослідження необхідно проводити при строго визначених умовах, які рекомендуються методикою аналізу.

§ 58. Броматометрія

За цим методом для визначення відновників як титрант використовується розчин калій бромату KBrO_3 .

Бром у складі бромат-іона відновлюється до бромід-іона, окиснюючи при цьому певний відновник:



У кислому середовищі бромат-іони окиснюють бромід-іони до вільного броду:



Стандартний (титрований) робочий розчин калій бромату можна готувати як первинний стандарт, оскільки кристалічний KBrO_3 відповідає вимогам до первинних стандартів. Розчин може бути приготований за наважкою KBrO_3 .

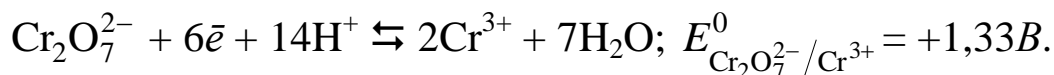
Як індикатори в броматометрії використовують метилоранж, метиловий червоний, індиго сульфокислоту та ін., які незворотно окиснюються бромат-іонами до безбарвних продуктів від надлишкової краплі титранту.

Робочий розчин калій бромату можна стандартизувати йодометричним методом: бромат-іони окиснюють йодид-іони, при цьому утворюється еквівалентна бромат-іонам кількість вільного йоду, який відтитровують тіосульфатом.

§ 59. Хроматометрія

Метод застосовується для визначення відновників з використанням калій дихромату як титранту.

У кислому середовищі дихромат-іони окиснюють відповідні відновники. При цьому $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ відновлюється до Cr^{3+} :



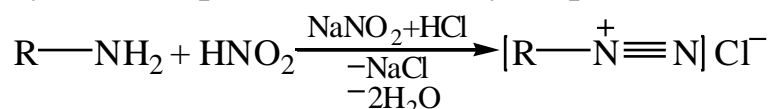
Стандартний розчин $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ готують як первинний стандарт за наважкою $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Як індикатори застосовують дифеніламін, фенілантранілову кислоту та ін.

Для визначення кінцевої точки титрування за цим методом використовують також інструментальні методи (потенціометричний, кондуктометричний, амперометричний та ін.).

§ 60. Нітритометрія

Метод заснований на окиснювально-відновних властивостях нітратної (III) кислоти та її здатності діазотувати аміни.

При діазотуванні первинних амінів утворюються солі діазонію:

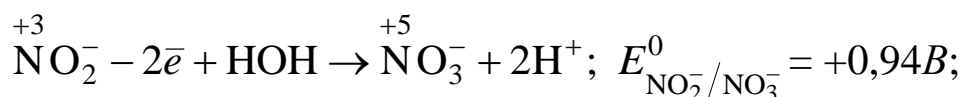


При дії нітратної (III) кислоти на вторинні аміни утворюється нітрозосполуки

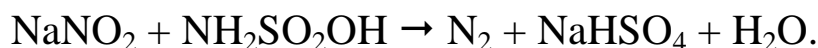
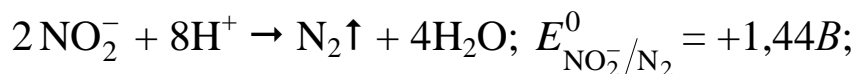
Н

Нітрити лужних металів, в залежності від умов, проявляють окиснювальні або відновні властивості.

Такі окисники як KMnO_4 , H_2O_2 , Ce^{4+} та інші окиснюють нітрит-іони до нітрат-іонів:

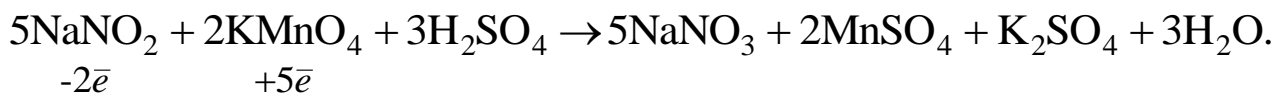


Відновники, наприклад сульфамінова кислота, відновлюють NO_2^- до N_2 :



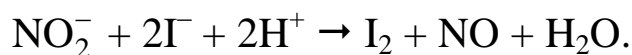
Титрантом методу є розчин NaNO_2 , $c(\frac{1}{2}\text{NaNO}_2)=0,1\text{моль/дм}^3$, який готують як вторинний стандарт, оскільки NaNO_2 не стійкий, швидко розкладається.

Стандартизують робочий розчин за сульфаніловою кислотою, *n*-амінобензойною кислотою, гідразинсульфатом і калій перманганатом за методом зворотного титрування.



Надлишок KMnO_4 визначається йодометричним методом.

У нітритометрії використовують внутрішні індикатори: дифеніламін, тропеолін OO та ін. Як зовнішній індикатор використовують йодкрохмальний папір. Після досягнення точки еквівалентності, коли в розчині з'являється зайва кількість титранту, нітрит-іони окиснюють йодид-іони до вільного йоду і йодкрохмальний папір синіє:



Нітритометричний метод використовують для визначення багатьох фармацевтичних препаратів, що містять ароматичну аміногрупу Ar-NH_2 : новокаїну, сульфаніламідних препаратів, *n*-амінобензойної кислоти та ін.

Оскільки діазосполуки стійкі тільки при низьких температурах, нітритометричне титрування слід проводити при температурах $0-10^\circ\text{C}$ у присутності значної кількості хлоридної кислоти. Титрують у присутності каталізатора – кристалічного KBr повільно, енергійно перемішуючи розчин.

§ 61. Цериметрія

Цериметрією називають метод титриметричного аналізу, у якому як окисник використовують сполуки Церію зі ступенем окиснення Ce^{4+} .

Для приготування стандартних розчинів у цериметрії використовують переважно комплексні амонієві солі Церію (IV): гексаніtratoцерат (IV) – $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$; трисульфатоцерат (IV) – $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{SO}_4)_3]$; гексахлорцерат (IV) – $(\text{NH}_4)_2[\text{CeCl}_6]$; гексаперхлоратоцерат – $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{ClO}_4)_6]$.

Редокс-потенціали системи $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ залежать від характеру лігандів при Ce^{4+} :

$$E^0_{[\text{Ce}(\text{SO}_4)_3]^{2-}/\text{Ce}^{3+}} = +1,45\text{В};$$

$$E^0_{[\text{CeCl}_6]^{2-}/\text{Ce}^{3+}} = +1,40\text{В};$$

$$E^0_{[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}/\text{Ce}^{3+}} = +1,60\text{В};$$

$$E^0_{[\text{Ce}(\text{ClO}_4)_6]^{2-}/\text{Ce}^{3+}} = +1,70\text{В}.$$

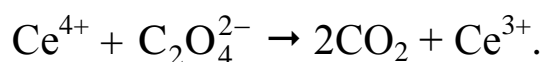
Високі редокс-потенціали системи $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ дозволяють проводити майже всі визначення, які можливі у перманганатометрії, а також багато сполук, які не можна визначити іншими редокс-методами.

Цериметрія має ряд переваг перед іншими редокс-методами:

- сполуки, що застосовуються для приготування стандартних розчинів, стійкі, не гігроскопічні, не взаємодіють з CO_2 і O_2 повітря, не вивітрюються, мають високі відносні молекулярні маси;
- стандартні розчини довгий час зберігають постійність титру;
- титрування розчинами солей Церію (IV) можна проводити у присутності іонів Cl^- (HCl), що неможливо у перманганатометрії;
- при титруванні розчинами солей Церію (IV), як правило, не утворюються проміжні і побічні продукти.

Недоліками методу є те, що за наявності у досліджуваному розчинні іонів F^- утворюються стійкі комплексні йони $[\text{CeF}_6]^{2-}$, а при титруванні у присутності іонів PO_4^{3-} при недостатній кислотності розчину утворюється нерозчинний церій (IV) фосфат, внаслідок чого результати аналізу будуть невірними. Титрування у цериметрії часто необхідно проводити при нагріванні до $50-75^\circ\text{C}$, що обмежує визначення летких органічних сполук.

Для стандартизації робочих розчинів у цериметрії використовують первинний стандарт – розчин щавлевої кислоти:



У цериметрії можливе пряме, зворотне титрування і титрування замісника.

Кінцеву точку титрування у цериметрії визначають безіндикаторним методом, який полягає у візуальному спостереженні забарвлення досліджуваного розчину від зайвої краплі титранту, який має жовте забарвлення (Ce^{4+}), тоді як сполуки Ce^{3+} – безбарвні. Але цей метод не можна застосувати при дослідженні забарвлених,

мутних розчинів, а також тоді, коли в результаті реакції з'являються забарвленні продукти реакції.

Індикаторні методи визначення кінцевої точки титрування ґрунтуються на застосуванні редокс-індикаторів – фероїну, 2,2'-дипіридилу, дифеніламіносультфоїкислоти та ін., а також необоротних кислотно-основних індикаторів – метилового оранжевого, метилового червоного та ін.

Для визначення кінцевої точки титрування у цьому методі застосовують фізико-хімічні засоби: потенціометрію, фотометрію, амперометрію та ін.

§ 62. Йодхлориметрія

Титрантом методу є розчин йодмоноклориду ICl , який є окисником. Йод зі ступенем окиснення 1+, окиснюючи різноманітні відновники, сам може відновлюватись до I_2 або I^- :



Редокс-потенціал системи залежить від концентрації хлоридної кислоти, яка є обов'язковим компонентом системи.

Йодхлориметричне титрування схоже на йодометрію, але має переваги:

- розчини йодмоноклориду більш стійкі, ніж розчини йоду;
- редокс-потенціал $E_{\text{ICl}/\text{I}^- + \text{Cl}^-}^0 > E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0$ (0,795 і 0,545 В відповідно).

Цим методом можна визначати ціаніди, гексаціаноферати (II), тіосечовину, сульфамідні препарати, барбітурати, похідні ароматичних амінів, фенолів та ін.

Титрант готується як вторинний стандартний розчин. Його отримують окисненням йодид-іонів йодат-іонами у середовищі концентрованої хлоридної кислоти:

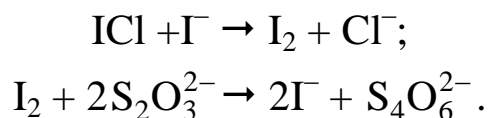


Розчин йодмоноклориду стійкий у середовищі хлоридної кислоти (не менше 100см^3 концентрованої HCl в 1000см^3 приготованого розчину). Робочий розчин йодмоноклориду можна стандартизувати за стандартними речовинами: As_2O_3 ; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; KI ; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ та ін.

У йодхлориметрії застосовують пряме, зворотне титрування і титрування замісника.

Прямим титруванням визначають сильні відновники: Sn^{2+} , SCN^- , SO_3^{2-} , аскорбінову кислоту та ін.

Зворотне титрування застосовують для визначення Fe^{2+} , Hg_2Cl_2 та ін. До розчину, що титрують, додають надлишок ICl . Йодмоноклорид, що залишився після окиснення даного відновника, визначають йодометрично:



Кінцеву точку титрування визначають з індикатором – розчином крохмалю і фізико-хімічними методами: потенціометричним, амперометричним та ін.

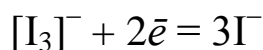
§ 63. Йодометрія

Робочими розчинами в йодометрії є розчин йоду і натрій тіосульфату.

Окисником в йодометрії є йод. Він окиснює всі відновники, редокс-потенціал яких менше $E_{\text{I}_2/2\Gamma}^0 = +0,5345\text{В}$: SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , CN^- , SCN^- , Cr^{2+} та ін.

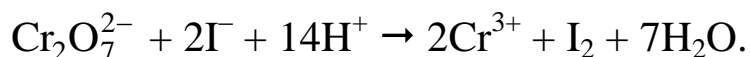
Кристалічний йод малорозчинний у воді, тому для приготування стандартного розчину застосовують його розчин в KI . При розчиненні йоду в калій йодиді утворюються $[\text{I}_3]^-$ -іони, у яких йод зберігає окисні властивості. Нормальний редокс-потенціал системи $E_{[\text{I}_3]^-/3\Gamma}^0 = +0,5355\text{В}$, тобто окисно-відновні потенціали систем $\text{I}_2/2\Gamma$ і $[\text{I}_3]^-/3\Gamma$ практично є рівними.

Схему реакції, що протікає при йодометричних вимірюваннях, можна представити так:



Редокс-потенціал цієї системи не залежить від концентрації H^+ -іонів, якщо реакції відбуваються в кислих розчинах.

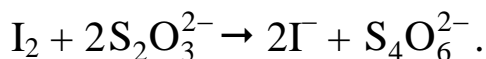
Однак багато речовин, що містять у своєму складі атоми Оксигену, і вступають в реакції з йодид-іонами, у присутності H^+ -іонів реагують з утворенням води. Наприклад:



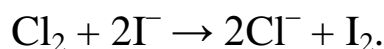
Тому окисно-відновні потенціали таких систем сильно залежать від концентрації у розчині H^+ -іонів:

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot c^{14}(\text{H}^+)}{c^2(\text{Cr}^{3+})}.$$

Як відновник в йодометрії є натрій тіосульфат, який реагує з йодом за рівнянням:



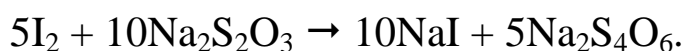
Розчин тіосульфату використовують для титрування надлишку йоду, що додається у процесі титрування деяких відновників (наприклад SO_3^{2-}), або йоду, що утворюється при окисненні йодидів окисниками. Наприклад:



Речовини, що легко окиснюються йодом, тобто такі, редокс-потенціали систем яких менші $E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0$, титрують безпосередньо стандартними розчинами йоду в калій йодиді. Такі методи визначення називаються методами *прямого йодометричного титрування*. За цим методом визначають сульфіди, тіосульфати і інші сильні відновники.

Речовини, які повільно окиснюються йодом, тобто такі, редокс-потенціал систем яких наближається за своїм значенням до $E_{[\text{I}_3]^-/3\text{I}^-}^0$, визначають методом зворотного йодометричного титрування. Для цього до досліджуваного розчину додають відомий надлишок розчину $\text{K}[\text{I}_3]$, а потім, через деякий час, достатній для окиснення досліджуваної речовини, відтитровують надлишок $\text{K}[\text{I}_3]$ стандартним розчином натрій тіосульфату.

До розчину речовин, редокс-потенціал систем яких більше $E_{[\text{I}_3]^-/3\text{I}^-}^0$, додають надлишок калій йодиду чи натрій йодиду, а потім йод, що при цьому виділився в еквівалентній кількості, відтитровують стандартним розчином натрій тіосульфату. Такі методи визначення називаються методами *непрямого йодометричного визначення*. Наприклад:



За таким методом визначають також хромати, дихромати, йодати, Cl_2 , Br_2 , Cu^{2+} , Fe^{3+} і інші окисники.

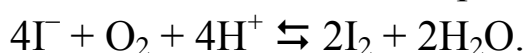
Йодометричне визначення кислот

Йодиди з йодатами реагують у присутності кислот:



Використовуючи цю реакцію, можна визначити кислоти йодометричним методом.

Недоліками йодометричного методу є те, що титрування треба проводити в умовах, щоб запобігти втрати йоду через його леткість, при охолодженні і по можливості швидко. Деякий надлишок КІ зменшує ці помилки титрування. Не дозволяється проводити титрування у хімічному стакані, а тільки у колбі. Недоліком методу є те, що йодид-іони окиснюються киснем повітря:



Окисненню Γ сприяє зменшення $p\text{H}$ розчину і дія сонячного світла. Тому йодометричне титрування слід проводити при невеликій кислотності розчину. При зберіганні стандартних (титрованих) розчинів йоду слід захищати їх від дії прямого сонячного світла і зберігати у посудині з темного скла.

Деякі речовини (Cu^{2+} , NO_2^- та ін.) індукують окиснення Γ киснем повітря.

Гідроксид-іони викликають реакцію диспропорціювання йоду:



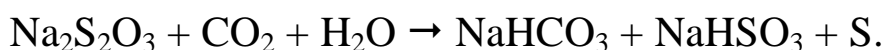
Тому йодометричне титрування не можна проводити у лужному середовищі.

Недоліком йодометричного титрування є повільна реакція окиснення йодидів окисниками або відновлення I_2 відновниками.

Поверхнево-активні речовини і деякі осади, що утворюються в процесі йодометричного титрування, можуть адсорбувати йод. Тому треба енергійно збовтувати розчин у процесі титрування.

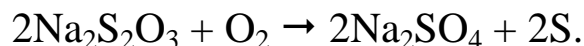
У процесі зберігання титри стандартних розчинів йоду і тіосульфату змінюються. Необхідно перед аналізом перевіряти титр тіосульфату за дихроматом, а йоду – за тіосульфатом.

Кристалічний $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ легко втрачає кристалізаційну воду, тому його стандартний розчин за точною наважкою приготувати неможливо. Натрій тіосульфат у розчині розкладається вуглекислотою:



Стандартний розчин натрій тіосульфату слід захищати від CO_2 за допомогою хлоркальцієвої трубки. Перед установкою титру розчин натрій тіосульфату повинен постояти близько 2 днів.

Титр розчину тіосульфату може змінюватися внаслідок розкладання речовини під дією кисню повітря:

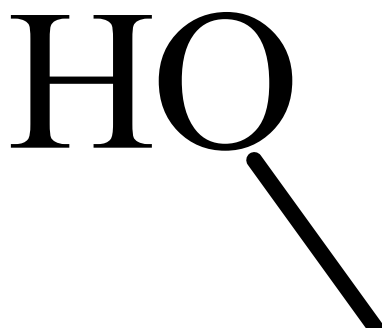


Титрований розчин йоду не можна приготувати розчиненням йоду у воді, тому що його розчинність складає лише 0,028г на 100г води при 20°C . Але йод добре розчиняється у водному розчині калій йодиду з утворенням $\text{K}[\text{I}_3]$, у якому комплексний йон є сильним окисником. Тому титрований розчин йоду готують розчиненням наважки йоду в концентрованому розчині калій йодиду. Титр отриманого розчину встановлюють за стандартним розчином натрій тіосульфату у присутності індикатора крохмалю. Індикатор додають в кінці титрування щоб у процесі титрування йод не відволікався і на окиснення крохмалю. Якщо ж додати крохмаль на початку титрування, то результати титрування натрій тіосульфатом розчину йоду будуть заниженими.

§ 64. Аскорбінометрія

Цей метод титриметричного аналізу застосовують для визначення окисників за допомогою стандартного робочого розчину аскорбінової кислоти, яка має сильні відновні властивості.

Розчин аскорбінової кислоти застосовується для прямого титрування розчинів окисників. При цьому аскорбінова кислота (АК) окиснюється до дегідроаскорбінової кислоти (ДГАК):

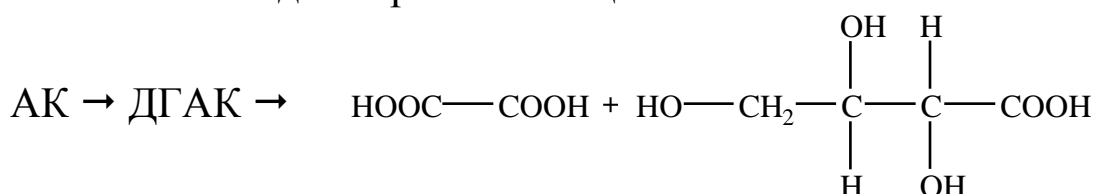


Аскорбінова кислота є похідним L-гулонової кислоти: 2,3-ендіол-1,4-лактону-L-гулонової кислоти. Кислотний характер аскорбінової кислоти обумовлений енольними гідроксилами ($pK'_{\text{АК}}=4,17$; $pK''_{\text{АК}}=11,57$).

Нормальний редокс-потенціал системи АК/ДГАК ($E_{\text{АК/ДГАК}}^0 = +0,18\text{В}$).

При дії відновників дегідроаскорбінова кислота, яка утворюється при окисненні аскорбінової кислоти, знову відновлюється до аскорбінової кислоти, тобто редокс-система АК/ДГАК зворотна. Окисно-відновний потенціал цієї системи у значній мірі залежить від рН розчину. З підвищенням кислотності розчину він збільшується.

При дії сильних окисників аскорбінова кислота може окиснюватись до L-треонової і щавлевої кислоти:



При окисненні аскорбінової кислоти до дегідроаскорбінової не сильними окисниками фактор еквівалентності $f_{\text{екв}}(\text{АК}) = 1/2$, а еквівалент $f_{\text{екв}}(\text{АК})\text{АК} = 1/2\text{АК}$.

Аскорбінова кислота відновлює багато неорганічних і органічних речовин: Fe^{3+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} , I_2 , хлорати, бромати, йодати, ванадати, церати, розчинений у розчинниках O_2 , нітро-, нітросо-, азо-, аміногрупи, індофеноли та ін.

Оскільки аскорбінова кислота здатна відновлювати вільний йод, вона може замінювати натрій тіосульфат у йодометричному методі. При цьому замість крохмалю як індикатор застосовують варіаміновий синій, який знебарвлюється в кінці титрування.

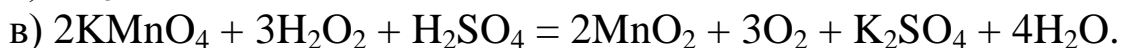
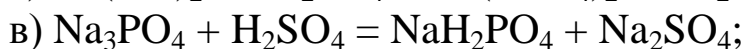
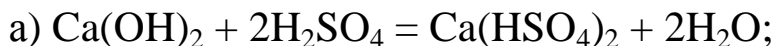
Розділ 13

ЗАПИТАННЯ І ВПРАВИ З ТИТРИМЕТРИЧНИХ МЕТОДІВ АНАЛІЗУ

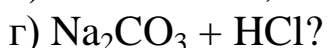
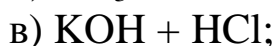
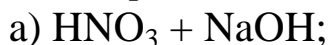
§ 65. Запитання для самоперевірки

1. Стандартизувати розчин HCl можна за титрованими розчинами NaOH чи $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Який з цих способів забезпечить більш високу точність і чому?

2. Визначити фактори еквівалентності учасників наступних реакцій:

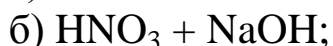


3. У якому з наведених титрувань точка еквівалентності відповідає $\text{pH} > 7$:



4. Як впливає константа дисоціації, температура, концентрація розчинів, об'єм розчину, що титрується, швидкість титрування на величину і положення стрибка титрування?

5. Який із індикаторів (метилловий оранжевий, фенолфталеїн, лакмус) можна застосувати для визначення кінця титрування:



г) $\text{KCN} + \text{HCl}$?

6. Який вид індикаторної похибки слід враховувати при титруванні з метиловим оранжевим:

а) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$;

б) $\text{HCl} + \text{NaOH}$;

в) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl}$?

7. Написати формулу для розрахунку титру розчину HCl при титруванні розчину K_2HPO_4 з метиловим оранжевим.

8. Який склад буферного розчину буде при титруванні розчином NaOH розчину H_3PO_4 у присутності метилового оранжевого?

9. Як визначити масові частки Na_2CO_3 і NaHCO_3 у суміші при титруванні розчину суміші з фенолфталеїном і метиловим червоним? Навести відповідні розрахункові формули.

10. Який з методів – пряме чи обернене кислотно-основне титрування використовується при визначенні вмісту NH_4Cl , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 ?

11. Як залежить величина стрибка титрування від константи стійкості комплексної сполуки, температури, концентрації і $p\text{H}$ середовища?

12. Вивести формули для розрахунків $p\text{Ca}$ при титруванні розчином ЕДТА ($c=0,01\text{моль/дм}^3$) розчину CaCl_2 ($c(\text{CaCl}_2)=0,01\text{моль/дм}^3$), якщо речовина, що визначається, відтитрована при $p\text{H}$ 10,0 на 99,9; 100,0; 100,1%.

13. Чому комплексометричне визначення йонів Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} проводять у середовищі амоніачного буфера?

14. Чому визначення йонів Fe^{3+} за допомогою ЕДТА проводять у кислому середовищі?

15. У чому суть роздільного комплексометричного титрування компонентів суміші з використанням маскуючих речовин:

а) Cu^{2+} , Pb^{2+} у присутності KCN ;

б) Ni^{2+} , Fe^{3+} у присутності KF ;

в) Cu^{2+} , Cd^{2+} у присутності $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$?

16. Як залежить величина стрибка титрування від добутку розчинності малорозчинного електроліту, температури і концентрації розчину?

17. У якій послідовності будуть випадати осадки при аргентометричному визначенні суміші, що містить йони Cl^- , Br^- , I^- при однаковій молярній концентрації?

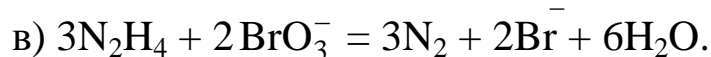
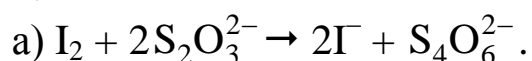
18. Вивести формули для розрахунків pCl при титруванні розчином $AgNO_3$ ($c(AgNO_3) = 0,1$ моль/дм³) розчину $NaCl$ ($c(NaCl)=0,1$ моль/дм³), якщо речовина, що визначається, відтитрована на 99,9; 100,0; 100,1%.

19. При титруванні розчину якого галогеніду ($NaCl$ чи $NaBr$) однакової концентрації, точність титриметричного визначення буде вища?

20. У якому випадку стрибок титрування буде більшим, якщо розчин KBr ($c(KBr)=0,1$ моль/дм³) титрують розчином $AgNO_3$ ($c(AgNO_3)=0,1$ моль/дм³), чи розчином $Hg_2(NO_2)_2$ такої ж концентрації?

21. Які вимоги до окисно-відновних реакцій, що застосовуються в титриметричному аналізі?

22. Визначити молярну масу еквівалента окисника і відновника в реакціях:



23. Як залежить величина стрибка титрування в редокс-методах від концентрації вихідних розчинів, pH розчину, різниці стандартних потенціалів окисника і відновника?

24. Як зміниться величина стрибка у процесі титрування йонів Fe^{2+} , розчином $KMnO_4$ при додаванні у розчин йонів PO_4^{3-} або F^- ?

25. Розчин H_2SO_3 титрується розчином I_2 ($c(I_2)=0,02$ моль/дм³) при різних значеннях pH : 0,0 і 3,0. При якому значенні pH стрибок титрування буде більшим?

26. Поясніть, чому реакція $2Cu^{2+} + 4I^- = 2CuI(т) + I_2$ відбувається зліва направо, а не у зворотному напрямку, як це впливає із стандартних окисно-відновних потенціалів пар Cu^{2+}/Cu^+ і $I_2/2I^-$.

27. Привести конкретні приклади фіксування точок еквівалентності в методах окиснення-відновлення.

28. Які способи встановлення кінцевої точки титрування в методах окиснення-відновлення найбільш розповсюджені: безіндикаторні, з редокс-індикаторами, із специфічними індикаторами?

29. Величина стрибка титрування становила 0,84...1,02В. Які редокс-індикатори можна застосувати у даному титруванні?

30. Які реакції називаються індукованими? Як пояснюються реакції спряженого окиснення?

31. Які реагенти вводять у розчин, що містить йони Fe^{2+} і Cl^- , перед титруванням перманганатом і для чого?

32. Чому для встановлення титру розчину калій перманганату краще взяти натрій оксалат, ніж щавлеву кислоту?

33. Навести приклади прямого, зворотного перманганатометричного титрування.

34. Які умови (температура, $p\text{H}$ розчину, швидкість додавання титранту) необхідно дотримувати при прямому перманганатометричному визначенні відновників?

35. Порівняти переваги і недоліки методів перманганатометрії і хроматометрії.

36. Які умови (температура, $p\text{H}$ розчину, тривалість титрування, застосування індикатора) потрібно виконувати при йодометричному титруванні.

37. Чому при визначенні йонів SO_3^{2-} йодометричним методом переважно застосовують зворотне титрування?

38. Як у йодометрії визначають вміст окисників, відновників? Написати відповідні рівняння реакцій, розрахунки молярних мас еквівалентів речовин, які визначаються.

39. Які індикатори застосовують у методі броматометрії? Який механізм їх дії?

40. Написати рівняння реакцій, що лежать в основі визначення сильних кислот редокс-методом.

§ 66. Розрахунки в титриметричному аналізі

Речовини реагують між собою в еквівалентних кількостях.

Кількість речовини еквівалента реагенту в точці еквівалентності дорівнює кількості речовини еквівалента досліджуваної речовини.

$$n\left(\frac{1}{Z} \text{A}\right) = n\left(\frac{1}{Z} \text{B}\right)$$

Еквівалентом називається реальна чи умовна частинка, яка може приєднувати, витіснити чи якимось іншим способом бути еквівалентною одному гідроген-іону в кислотно-основних реакціях чи одному електрону в окисно-відновних реакціях. Умовною частинкою може бути реально існуюча частинка (молекула, йон, електрон та ін.), так і частки таких частинок або їх групи.

Еквівалент можна визначити тільки в конкретній реакції речовини, так як він не є постійною величиною.

Так, в реакції $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH} = \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ один моль гідроген-іонів сульфатної кислоти взаємодіє з одним молям гідроксид-іонів натрій гідроксиду, тобто мольні співвідношення кислоти і лугу $\frac{1}{1}$. Ці співвідношення між молями реагуючих речовин називаються *фактором еквівалентності* і позначаються символом $f_{\text{екв}}(X)$. У даній реакції $f_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{1} = 1$; $f_{\text{екв}}(\text{NaOH}) = \frac{1}{1} = 1$.

В іншій реакції $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH} = \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ з 1 моль натрій гідроксиду взаємодіє $\frac{1}{2}$ моль сульфатної кислоти. Отже $f_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}$, а $f_{\text{екв}}(\text{NaOH}) = \frac{1}{1} = 1$.

Фактор еквівалентності є безрозмірною величиною, що дорівнює 1 або $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{5}$ і т.д.

Еквівалент сульфатної кислоти буде:



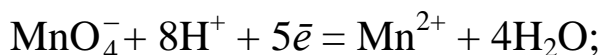
а в другій реакції



В обох реакціях еквівалент натрій гідроксиду становить:



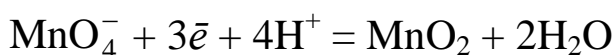
У окисно-відновній реакції калій перманганату з якимось відновником:



а еквівалент KMnO_4 буде:



у іншій реакції за участі KMnO_4 :



фактор еквівалентності KMnO_4 $f_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{3}$, а еквівалент KMnO_4 становить:



Отже, фактор еквівалентності – це число, що показує, яка частка реальної частинки речовини X еквівалентна одному гідроген-іону у конкретній кислотно-основній реакції або одному електрону у конкретній реакції окиснення-відновлення.

Еквівалентом називається реальна або умовна частинка речовини X , яка у конкретній кислотно-основній реакції еквівалентна одному

гідроген-іону або в конкретній реакції окиснення-відновлення еквівалентна одному електрону.

Виходячи з цього, молярною масою еквівалента речовини X називається маса одного моля еквівалента цієї речовини, яка дорівнює добутку фактора еквівалентності на молярну масу речовини X :

$$f_{\text{екв}}(X) \cdot M(X); M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = M(\text{H}_2\text{SO}_4)/2; M(\frac{1}{1}\text{H}_2\text{SO}_4) = M(\text{H}_2\text{SO}_4).$$

Відношення кількості речовини еквівалента у розчині до об'єму розчину називається молярною концентрацією еквівалента:

$$c(f_{\text{екв}}(X)X) = \frac{n(f_{\text{екв}}(X)X)}{V}.$$

Наприклад,

$$c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3; c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = 0,01 \text{ моль/дм}^3;$$

$$c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,05 \text{ моль/дм}^3.$$

Якщо фактор еквівалентності дорівнює одиниці, то, наприклад, замість запису:

$$c(\frac{1}{1}\text{NaOH}) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3,$$

можна говорити не про молярну концентрацію еквівалента розчину, а про молярну концентрацію: $c(\text{NaOH}) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3$. Кількість речовини виражається в молях і є відношення речовини в грамах до молярної маси речовини у г/моль:

$$n(X) = \frac{m(X)}{M(X)}.$$

Аналогічно виражається кількість речовини еквівалента:

$$n(\frac{1}{Z}X) = \frac{m(X)}{M(\frac{1}{Z}X)}.$$

Молярна концентрація еквівалента визначається:

$$c(\frac{1}{Z}X) = \frac{m(X)}{M(\frac{1}{Z}X) \cdot V(X(p))} \text{ моль/дм}^3.$$

Добуток $c(\frac{1}{Z}X) \cdot V(X(p))$ є кількість речовини еквівалента речовини X . З цього випливає, що добуток молярної концентрації еквівалента титранту на об'єм розчину титранту, що пішов на титрування, дорівнює добутку молярної концентрації еквівалента досліджуваної речовини на об'єм розчину досліджуваної речовини, взятого для титрування:

$$c(\frac{1}{Z} A) \cdot V(A(p)) = c(\frac{1}{Z} B) \cdot V(B(p)).$$

Це рівняння застосовується у всіх методах титриметричного аналізу.

Якщо, наприклад, розчин NaOH титрується розчином HCl чи навпаки, то:

$$n(\frac{1}{1} \text{NaOH}) = \frac{c(\frac{1}{1} \text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}(p))}{1000};$$

$$n(\frac{1}{1} \text{HCl}) = \frac{c(\frac{1}{1} \text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}(p))}{1000};$$

$$n(\frac{1}{1} \text{NaOH}) = n(\frac{1}{1} \text{HCl});$$

$$n(\frac{1}{1} \text{HCl}) = \frac{c(\frac{1}{1} \text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}(p))}{1000};$$

Маса HCl розраховується із співвідношення:

$$m(\text{HCl}) = n(\frac{1}{1} \text{HCl}) \cdot M(\frac{1}{1} \text{HCl}) = \frac{c(\frac{1}{1} \text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}(p)) \cdot M(\frac{1}{1} \text{HCl})}{1000}.$$

Аналогічно розраховується маса NaOH:

$$m(\text{NaOH}) = n(\frac{1}{1} \text{NaOH}) \cdot M(\frac{1}{1} \text{NaOH}) = \frac{c(\frac{1}{1} \text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}(p)) \cdot M(\frac{1}{1} \text{NaOH})}{1000}.$$

Якщо титрується не весь розчин кислоти чи лугу, а аліквота, то результат аналізу розраховується за рівнянням:

$$m(\text{HCl}) = \frac{c(\frac{1}{1} \text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}(p)) \cdot M(\frac{1}{1} \text{HCl}) \cdot V_{\text{заг}}(\text{HCl}(p))}{V_{\text{аліквоти}}(\text{HCl}(p)) \cdot 1000};$$

$$m(\text{NaOH}) = \frac{c(\frac{1}{1} \text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}(p)) \cdot M(\frac{1}{1} \text{NaOH}) \cdot V_{\text{заг}}(\text{NaOH}(p))}{V_{\text{аліквоти}}(\text{NaOH}(p)) \cdot 1000}.$$

Розчин у титриметричному аналізі інколи характеризують молярною концентрацією еквівалента з поправочним коефіцієнтом. Поправочний коефіцієнт дорівнює відношенню істинної молярної концентрації еквівалента робочого розчину до округленої табличної молярної концентрації еквівалента, для якої можна заздалегідь розрахувати, якій масі досліджуваної речовини відповідає 1 см^3 робочого розчину:

$$K = \frac{c(\frac{1}{Z} X)_{\text{ист.}}}{c(\frac{1}{Z} X)_{\text{табл.}}}$$

Звідси: $c(\frac{1}{Z}X)_{\text{іст.}} = c(\frac{1}{Z}X)_{\text{табл.}} \cdot K$.

У титриметричних методах аналізу широко застосовується вираження концентрації розчину через титр. Титр розчину показує, яка маса розчиненої речовини в грамах міститься в 1 см^3 розчину:

$$T(X) = \frac{m(X)}{V(X(p))} = \frac{g}{\text{см}^3}.$$

Для масових аналізів корисним є застосування титру робочого розчину (титранту) за речовиною, що визначається. Він показує, якій масі в грамах речовини, що визначається, еквівалентний 1 см^3 розчину титранту певної молярної концентрації еквівалента.

Наприклад, розчин щавлевої кислоти титрується розчином KMnO_4 ($c(\frac{1}{5}) = 0,1000\text{ моль/дм}^3$). Тоді

$$T(\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{V(\text{KMnO}_4(p))}.$$

Вказувати концентрацію розчину титранту треба обов'язково, тому що від значення цієї концентрації залежить і величина титру.

Застосовуючи такі титри, дуже швидко можна розрахувати масу досліджуваної речовини:

$$m(\text{досл. реч.}) = T(\text{титрант/досл. реч.}) \cdot V(\text{титранту}).$$

Звідси, наприклад у реакції



$$c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = \frac{T(\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 1000}{M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}.$$

Для даного прикладу титр розчину KMnO_4 визначається за формулою:

$$T(\text{KMnO}_4) = \frac{c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) \cdot M(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)}{1000} \text{ г/см}^3.$$

Виходячи з цієї формули, можна визначити титр розчину, молярну концентрацію еквівалента розчину, молярну масу еквівалента розчинної речовини.

Виходячи з формули:

$$c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = \frac{T(\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 1000}{M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)},$$

можна визначити молярну концентрацію еквівалента титранту, титр титранту за речовиною, що визначається, молярну масу еквівалента речовини, що визначається.

Коли титрується одним титрантом суміш речовин з відомою загальною масою, розрахунки ведуться наступним чином:

$$n(^{1/z} A) = \frac{m \cdot w(A)}{100 \cdot M(^{1/z} A)}; \quad n(^{1/z} B) = \frac{m \cdot w(B)}{100 \cdot M(^{1/z} B)}$$

де m – загальна маса суміші;

$w(A)$ і $w(B)$ – масові частки компонентів суміші.

$n(^{1/z} A) + n(^{1/z} B) = n(^{1/z} \text{титранту});$

$$n(^{1/z} \text{титранту}) = \frac{c(^{1/z} \text{титранту}) \cdot V(\text{титранту})}{1000}.$$

Звідси:

$$\frac{m \cdot w(A)}{100 \cdot M(^{1/z} A)} + \frac{m \cdot w(B)}{100 \cdot M(^{1/z} B)} = \frac{c(^{1/z} \text{титранту}) \cdot V(\text{титранту})}{1000}$$

Для визначення кількості речовини еквівалента при розведенні розчину:

$$n(^{1/z} X) = \frac{c(^{1/z} X) \cdot V(X(p)) \cdot V(\text{аліквоти})}{1000 \cdot V(\text{загальний})},$$

де $n(^{1/z} X)$ – кількість речовини еквівалента речовини X ;

$c(^{1/z} X)$ – молярна концентрація еквівалента вихідного розчину речовини X ;

$V(X(p))$ – об'єм вихідного розчину;

$V(\text{аліквота})$ – об'єм розведеного розчину, взятий для аналізу;

$V(\text{загальний})$ – загальний об'єм розведеного розчину.

Для розрахунків титру розчину речовини, що визначається, застосовують формулу:

$$T(\text{розч. досл. реч.}) = \frac{c(^{1/z} \text{титранту}) \cdot V(\text{титранту}) \cdot M(^{1/z} \text{досл. реч.})}{V(\text{досл. реч. (p)}) \cdot 1000}.$$

Наприклад, розчином KMnO_4 титрують розчин FeSO_4 :

$$T(\text{FeSO}_4(p)) = \frac{c(^{1/5} \text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4(p)) \cdot M(^{1/1} \text{FeSO}_4)}{V(\text{FeSO}_4(p)) \cdot 1000} \text{ г/см}^3,$$

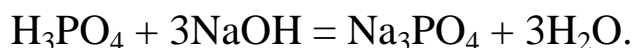
де $V(\text{KMnO}_4(p))$ – об'єм титранту, що пішов на титрування певного об'єму досліджуваного розчину;

$V(\text{FeSO}_4(\text{p}))$ – об'єм розчину досліджуваної речовини, взятий на титрування.

§ 67. Задачі з титриметричних методів аналізу

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Визначити еквівалент і фактор еквівалентності фосфатної (V) кислоти у реакції з розчином натрій гідроксиду:



Розв'язування

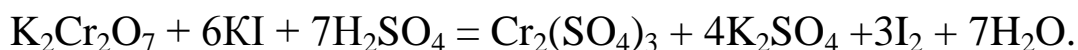
Один гідроксид-іон еквівалентний одному гідроген-іону. Фактор еквівалентності визначається з того, що 3 моль NaOH реагують з 1 моль H_3PO_4 . Отже, еквівалент H_3PO_4 становить $\frac{1}{3}$ частину моля H_3PO_4 , фактор еквівалентності дорівнює $\frac{1}{3}$:

$$f_{\text{екв}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{3}.$$

У іншій реакції ($\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$) 2 моль NaOH реагують з 1 моль H_3PO_4 , що відповідає 2 моль гідроген-іонів. Отже, еквівалент H_3PO_4 у цій реакції становить $\frac{1}{2}$ частку моль H_3PO_4 . Фактор еквівалентності дорівнює $\frac{1}{2}$:

$$f_{\text{екв}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{2}.$$

Приклад 2. Визначити еквівалент і фактор еквівалентності $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ у реакції:



Розв'язування

Це реакція окиснення-відновлення. Еквівалент визначається кількістю електронів, що приєднує чи віддає частинка в реакції:

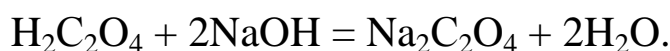


Один йон $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ приєднує 6 електронів. Отже, еквівалент $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ у цій реакції становить $\frac{1}{6}$ частку моля $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, а фактор еквівалентності дорівнює $\frac{1}{6}$:

$$f_{\text{екв}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{1}{6}.$$

Приклад 3. На титрування розчину щавлевої кислоти розчином натрій гідроксиду з молярною концентрацією NaOH $0,1235 \text{ моль/дм}^3$

було витрачено $13,50\text{см}^3$ розчину NaOH. Речовини реагували між собою згідно з рівнянням реакції:



Знайти вміст щавлевої кислоти у розчині.

Дано:

$$c(\text{NaOH})=0,1235\text{моль/дм}^3 \quad M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)=90\text{г/моль}$$

$$V(\text{NaOH(р)})=13,50\text{см}^3$$

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) - ?$$

Розв'язування

У даній реакції фактор еквівалентності $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ дорівнює $\frac{1}{2}$

$$\begin{aligned} m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) &= \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH(р)}) \cdot M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot f_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{1000} = \\ &= \frac{0,1235 \cdot 13,5 \cdot 90 \cdot \frac{1}{2}}{1000} = 0,075\text{г}. \end{aligned}$$

Приклад 4. Розрахувати масу натрій гідроксиду, що міститься у $500,00\text{см}^3$ розчину якщо на титрування $20,00\text{см}^3$ цього розчину треба затратити $20,80\text{см}^3$ розчину хлоридної кислоти, титр якого дорівнює $0,002022\text{г/см}^3$.

Дано:

$$V_1(\text{NaOH(р)})=500,00\text{см}^3 \quad M(\frac{1}{1}\text{NaOH})=39,99\text{г/моль}$$

$$V_2(\text{NaOH(р)})=20,00\text{см}^3 \quad M(\frac{1}{1}\text{HCl})=36,46\text{г/моль}$$

$$V(\text{HCl(р)})=20,80\text{см}^3$$

$$T(\text{HCl})=0,002022\text{г/см}^3$$

$$m(\text{NaOH}) - ?$$

Розв'язування

$$m(\text{NaOH}) = \frac{M(\frac{1}{1}\text{NaOH}) \cdot V(\text{HCl(р)}) \cdot T(\text{HCl}) \cdot V_1(\text{NaOH(р)})}{M(\frac{1}{1}\text{HCl}) \cdot V_2(\text{NaOH(р)})};$$

$$m(\text{NaOH}) = \frac{39,99\text{г/моль} \cdot 20,80\text{см}^3 \cdot 0,002022\text{г/см}^3 \cdot 500,00\text{см}^3}{36,46\text{г/моль} \cdot 20,00\text{см}^3} = 1,1532\text{г}.$$

Приклад 5. Розрахувати масу оцтової кислоти, що знаходиться у розчині об'ємом $500,00\text{см}^3$, якщо на титрування $25,00\text{см}^3$ цього розчину витрачається $20,50\text{см}^3$ розчину натрій гідроксиду з молярною концентрацією еквівалента речовини NaOH $0,1145\text{моль/дм}^3$.

Дано:

$$V_1(\text{CH}_3\text{COOH(p)})=500,00\text{см}^3 \quad M(\frac{1}{1}\text{CH}_3\text{COOH})=60,05\text{г/моль}$$

$$V_2(\text{CH}_3\text{COOH(p)})=25,00\text{см}^3 \quad M(\frac{1}{1}\text{NaOH})=39,99\text{г/моль}$$

$$V(\text{NaOH(p)})=20,50\text{см}^3$$

$$c(\frac{1}{1}\text{NaOH})=0,1145\text{моль/дм}^3$$

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) - ?$$

Розв'язування

Знаходять титр розчину NaOH з молярною концентрацією еквівалента речовини NaOH $0,1145\text{моль/дм}^3$ за оцтовою кислотою:

$$\begin{aligned} T(\text{NaOH/CH}_3\text{COOH}) &= \frac{c(\frac{1}{1}\text{NaOH}) \cdot M(\frac{1}{1}\text{CH}_3\text{COOH})}{1000} = \\ &= \frac{0,1145 \cdot 60,05}{1000} = 0,006875\text{г/см}^3. \end{aligned}$$

Далі визначається маса оцтової кислоти у загальному об'ємі розчину:

$$\begin{aligned} m(\text{CH}_3\text{COOH}) &= \frac{T(\text{NaOH/CH}_3\text{COOH}) \cdot V(\text{NaOH(p)}) \cdot V_1(\text{CH}_3\text{COOH(p)})}{V_2(\text{CH}_3\text{COOH(p)})} = \\ &= \frac{0,006875 \cdot 20,50 \cdot 500,0}{25} = 2,8187\text{г}. \end{aligned}$$

Приклад 6. Титр розчину аргентум нітрату дорівнює $0,01702\text{г/см}^3$. Визначити титр цього розчину за натрій хлоридом та молярну концентрацію еквівалента розчину AgNO_3 .

Дано:

$$T(\text{AgNO}_3)=0,01702\text{г/см}^3 \quad M(\frac{1}{1}\text{AgNO}_3)=169,9\text{г/моль}$$

$$c(\frac{1}{1}\text{AgNO}_3) - ? \quad M(\frac{1}{1}\text{NaCl})=58,46\text{г/моль}$$

$$T(\text{AgNO}_3/\text{NaCl}) - ?$$

Розв'язування

$$c(\frac{1}{1}\text{AgNO}_3) = \frac{T(\text{AgNO}_3) \cdot 1000}{M(\frac{1}{1}\text{AgNO}_3)} = \frac{0,01702 \cdot 1000}{169,9} = 0,0102\text{моль/дм}^3;$$

$$T(\text{AgNO}_3/\text{NaCl}) = \frac{c(\frac{1}{1}\text{AgNO}_3) \cdot M(\frac{1}{1}\text{NaCl})}{1000} = \frac{0,0102 \cdot 58,46}{1000} = 0,005856\text{г/см}^3$$

Приклад 7. На титрування суміші натрій карбонату і калій карбонату загальною масою $0,4000\text{г}$ було використано $22,00\text{см}^3$ розчину хлоридної кислоти з молярною концентрацією еквівалента

речовини HCl 0,3000 моль/дм³. Розрахувати масові частки (%) Na₂CO₃ і K₂CO₃ у суміші.

Дано:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) + m(\text{K}_2\text{CO}_3) = 0,4000 \text{ г}$$

$$M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) = 52,994 \text{ г/моль}$$

$$V(\text{HCl}(p)) = 22,00 \text{ см}^3$$

$$M(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{CO}_3) = 69,103 \text{ г/моль}$$

$$c(\frac{1}{1}\text{HCl}) = 0,3000 \text{ моль/дм}^3$$

$$w(\text{Na}_2\text{CO}_3) - ?$$

$$w(\text{K}_2\text{CO}_3) - ?$$

Розв'язування

Якщо w – масова частка (%) Na₂CO₃ у суміші, то кількості речовини еквівалентів Na₂CO₃ і K₂CO₃, що містяться у даній масі суміші, будуть:

$$n(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{суміші}) \cdot w}{100 \cdot M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3)};$$

$$n(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{суміші}) \cdot (100 - w)}{100 \cdot M(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{CO}_3)}.$$

У точці еквівалентності

$$n(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) + n(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{CO}_3) = n(\text{HCl}),$$

де $n(\text{HCl}) = \frac{c(\frac{1}{1}\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}(p))}{1000}$ – кількість речовини HCl, яка була

витрачена на титрування.

Тоді:

$$\frac{m(\text{суміші}) \cdot w}{100 \cdot M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3)} + \frac{m(\text{суміші}) \cdot (100 - w)}{100 \cdot M(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{CO}_3)} = \frac{c(\frac{1}{1}\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}(p))}{1000}.$$

Підставляючи числові значення, маємо:

$$\frac{0,4000 \cdot w}{100 \cdot 52,994} + \frac{0,4000 \cdot (100 - w)}{100 \cdot 69,103} = \frac{22,00 \cdot 0,3000}{1000}.$$

Звідси: $w = 46,12$.

Отже, масова частка Na₂CO₃ у досліджуваній суміші становить 46,12%, а масова частка K₂CO₃ – (100–46,12)=53,88%.

Приклад 8. Проводячи аналіз стічної води, до проби цієї води об'ємом 100,0 см³ додали при нагріванні 25,00 см³ розчину барій хлориду з молярною концентрацією речовини BaCl₂ 0,02 моль/дм³ ($K=0,9816$). Надлишок BaCl₂ відтитрували у присутності амоніачного буферу, що містив магній комплексонат і еріохром чорний Т,

витративши при цьому $17,00\text{см}^3$ розчину ЕДТА з молярною концентрацією ЕДТА $0,02\text{моль/дм}^3$ ($K=1,018$). Розрахувати концентрацію йонів SO_4^{2-} у стічній воді в г/дм^3 .

(K – поправочний коефіцієнт до концентрацій).

Дано:

$$V(\text{стічної води})=100,0\text{см}^3 \quad M(\text{SO}_4^{2-})=96,06\text{г/моль}$$

$$V(\text{BaCl}_2(\text{p}))=25,00\text{см}^3$$

$$c(\text{BaCl}_2)=0,02\text{моль/дм}^3$$

$$K_1(\text{BaCl}_2(\text{p}))=0,9816$$

$$V(\text{ЕДТА}(\text{p}))=17,00\text{см}^3$$

$$c(\text{ЕДТА})=0,02\text{моль/дм}^3$$

$$K_2(\text{ЕДТА}(\text{p}))=1,018$$

$$c(\text{SO}_4^{2-}) \text{ в } \text{г/дм}^3 - ?$$

Розв'язування

У точці еквівалентності справедливе співвідношення:

$$n(\text{SO}_4^{2-}) = n(\text{BaCl}_2) - n(\text{ЕДТА}).$$

Якщо позначити концентрацію йонів SO_4^{2-} у стічній воді через $x \text{ г/дм}^3$, тоді:

$$\frac{x \cdot 100}{1000 \cdot M(\text{SO}_4^{2-})} = \frac{c(\text{BaCl}_2) \cdot K_1 \cdot V(\text{BaCl}_2(\text{p}))}{1000} - \frac{c(\text{ЕДТА}) \cdot K_2 \cdot V(\text{ЕДТА}(\text{p}))}{1000};$$

$$x = \frac{c(\text{BaCl}_2) \cdot K_1 \cdot V(\text{BaCl}_2(\text{p})) - c(\text{ЕДТА}) \cdot K_2 \cdot V(\text{ЕДТА}(\text{p})) \cdot M(\text{SO}_4^{2-}) \cdot 1000}{1000 \cdot 100,0}.$$

Підставляючи числові значення, отримуємо:

$$x = \frac{0,02 \cdot 0,9816 \cdot 25,00 - 0,02 \cdot 1,018 \cdot 17,00 \cdot 96,06 \cdot 1000}{1000 \cdot 100,0} = 0,1390.$$

Отже, концентрація йонів SO_4^{2-} у стічній воді становить $0,1390\text{г/дм}^3$.

Приклад 9. У мірній колбі об'ємом $500,00\text{см}^3$ розчинили $5,360\text{г}$ технічного калій хлориду. До $25,00\text{см}^3$ отриманого розчину додали $50,00\text{см}^3$ розчину аргентум нітрату з молярною концентрацією речовини AgNO_3 $0,1\text{моль/дм}^3$ ($K=0,8470$). На титрування надлишку AgNO_3 витрачається $23,88\text{см}^3$ розчину амоній тіоціанату

($T(\text{NH}_4\text{SCN}/\text{Ag}^+) = 0,01063 \text{ г/см}^3$). Розрахувати масову частку (%) KCl у зразку.

Дано:

$$V_1(\text{KCl}(p)) = 500,0 \text{ см}^3$$

$$M(\text{KCl}) = 74,55 \text{ г/моль}$$

$$V_2(\text{KCl}(p)) = 25,00 \text{ см}^3$$

$$M(\text{Ag}^+) = 107,878 \text{ г/моль}$$

$$m(\text{KCl}) = 5,360 \text{ г}$$

$$V(\text{AgNO}_3(p)) = 50,00 \text{ см}^3$$

$$c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$$

$$K = 0,8470$$

$$V(\text{NH}_4\text{SCN}(p)) = 23,88 \text{ см}^3$$

$$T(\text{NH}_4\text{SCN}/\text{Ag}^+) = 0,01063 \text{ г/см}^3.$$

$$w(\text{KCl}) = ?$$

Розв'язування

Кількість речовини KCl визначається із співвідношення:

$$n(\text{KCl}) = n(\text{AgNO}_3) - n(\text{NH}_4\text{SCN}) = \\ = \frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot K \cdot V(\text{AgNO}_3(p))}{1000} - \frac{T(\text{NH}_4\text{SCN}/\text{Ag}^+) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN}(p))}{M(\text{Ag}^+)};$$

Масову частку (%) KCl у зразку визначають за формулою:

$$w(\text{KCl}) = n(\text{KCl}) \cdot M(\text{KCl}) \cdot \frac{V_1(\text{KCl}(p)) \cdot 100}{V_2(\text{KCl}(p)) \cdot m(\text{KCl})};$$

$$w(\text{KCl}) = \left(\frac{0,1 \cdot 0,8470 \cdot 50,00}{1000} - \frac{0,01068 \cdot 23,88}{107,878} \right) \cdot 74,55 \cdot \frac{500,00 \cdot 100}{25,00 \cdot 5,3600} = \\ = 52,05\%.$$

Приклад 10. Чому дорівнює індикаторна похибка титрування розчину хлоридної кислоти ($c(\frac{1}{1} \text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$) розчином натрій гідроксиду ($c(\frac{1}{1} \text{NaOH}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$) з індикатором метиловим червоним ($pT = 5$)?

Розв'язування

Оскільки титрування закінчиться при $pH = 5$, то наявність у розчині сильної кислоти, так як розчин недотитрований, викличе H^+ -похибку (зі знаком мінус).

$$H^+ \text{-похибка} = \frac{10^{-pT} \cdot V_2}{c(\frac{1}{1} \text{HCl}) \cdot V_1} \cdot 100 = \frac{10^{-pT} \cdot 2V_1}{c(\frac{1}{1} \text{HCl}) \cdot V_1} \cdot 100,$$

де V_1 – об'єм кислоти, яка титрується;

V_2 – загальний об'єм розчину в кінці титрування.

Так як у процесі титрування використовувались розчини однакової концентрації, то $V_2 = 2V_1$.

$$\text{Тоді Н}^+\text{-похибка} = \frac{10^{-pT} \cdot 2V_1}{0,1 \cdot V_1} \cdot 100 = -0,02\%.$$

Похибка мала, тому для даного титрування можна застосувати індикатор метиловий червоний.

Приклад 11. Чи можна відтитрувати розчин натрій гідроксиду ($c(\frac{1}{1} \text{NaOH})=0,02 \text{ моль/дм}^3$) розчином хлоридної кислоти ($c(\frac{1}{1} \text{HCl})=0,02 \text{ моль/дм}^3$): а) з фенолфталеїном ($pT=9$); б) з метиловим оранжевим ($pT=4$)?

Розв'язування

У першому випадку точка еквівалентності досягається при $pH=7$. Після закінчення титрування ($pH=9$) у розчині ще є невідтитрований луг, що викличе OH^- -похибку.

$$\text{OH}^- \text{-похибка} = \frac{10^{-(14+pT)} \cdot V_2}{c(\frac{1}{1} \text{NaOH}) \cdot V_1} \cdot 100 = \frac{10^{-(14+pT)} \cdot 2V_1}{c(\frac{1}{1} \text{NaOH}) \cdot V_1} \cdot 100.$$

$$\text{OH}^- \text{-похибка} = \frac{10^{-(14+9)} \cdot 2V_1}{0,02 \cdot V_1} \cdot 100 = -\frac{10^{-5}}{10^{-2}} \cdot 100 = -0,1\%.$$

Похибка незначна, отже фенолфталеїн цілком придатний для визначення кінця титрування у даному випадку.

У другому випадку титрування закінчується за наявності у розчині надлишку сильної кислоти ($pH=4$), тобто буде мати місце H^+ -похибка зі знаком плюс, так як розчин перетитрований:

$$\text{H}^+ \text{-похибка} = \frac{10^{-4} \cdot 2V_1}{0,02 \cdot V_1} \cdot 100 = 1\%.$$

Через велику похибку індикатор метиловий оранжевий у даному випадку титрування застосувати не можна.

Приклад 12. Мідний купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ масою $6,2508 \text{ г}$ розчинили у мірній колбі на 250 см^3 і довели водою до риски. До $25,00 \text{ см}^3$ отриманого розчину додали надлишок KI . На титрування йоду, що виділився, було витрачено $24,1 \text{ см}^3$ розчину натрій тіосульфату з молярною концентрацією еквівалента $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0,1015 \text{ моль/дм}^3$. Розрахувати масову частку йонів Cu^{2+} у мідному купоросі.

Дано:

$$m(\text{CuSO}_4) = 6,2508 \text{ г} \quad M(\text{Cu}^{2+}) = 63,54 \text{ г/моль}$$

$$V_1(\text{CuSO}_4(\text{p})) = 250 \text{ см}^3$$

$$V_2(\text{CuSO}_4(\text{p})) = 25,00 \text{ см}^3$$

$$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{p})) = 24,1 \text{ см}^3$$

$$c(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1015 \text{ моль/дм}^3$$

$$w(\text{Cu}^{2+}) = ?$$

Розв'язування

Визначають молярну концентрацію еквівалента речовини CuSO_4 у розчині:

Ошибка! Ошибка связи.

$$= 0,09783 \text{ моль/дм}^3$$

Визначають масу йонів Cu^{2+} у загальному об'ємі отриманого розчину:

$$m(\text{Cu}^{2+}) = \frac{M(\text{Cu}^{2+}) \cdot c(\frac{1}{2} \text{CuSO}_4) \cdot V_1(\text{CuSO}_4(\text{p}))}{1000} = \frac{63,54 \cdot 0,09783 \cdot 250}{1000} = 1,5530 \text{ г.}$$

Визначають масову частку йонів Cu^{2+} у мідному купоросі:

$$w(\text{Cu}^{2+}) = \frac{m(\text{Cu}^{2+}) \cdot 100}{m(\text{CuSO}_4)} = \frac{1,5530 \cdot 100}{6,2508} = 24,86\%.$$

Контрольні задачі

1. Яка молярна концентрація еквівалентна розчину сульфатної кислоти, титр якого становить $0,02446 \text{ г/см}^3$? ($f_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$).

Відповідь: $0,4988 \text{ моль/дм}^3$.

2. Яка молярна концентрація еквівалентна розчину хлоридної кислоти, якщо $T(\text{KCl}/\text{KOH}) = 0,01353 \text{ г/см}^3$?

Відповідь: $0,2501 \text{ моль/дм}^3$.

3. Яка молярна концентрація еквівалентна розчину натрій гідроксиду, якщо $T(\text{NaOH}/\text{SO}_3) = 0,02174 \text{ г/см}^3$?

Відповідь: $0,5431 \text{ моль/дм}^3$.

4. Молярна концентрація еквівалентна розчину сульфатної кислоти становить $0,1008 \text{ моль/дм}^3$ ($f_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$). Розрахувати титр цього розчину.

Відповідь: $0,004943 \text{ г/см}^3$.

5. Розрахувати $T(\text{KOH}/\text{SO}_3)$, якщо молярна концентрація еквівалента речовини KOH у цьому розчині становить $0,1021 \text{ моль/дм}^3$.

Відповідь: $0,004087\text{г/см}^3$.

6. У розчині об'ємом 500см^3 міститься $2,6578\text{г}$ Na_2CO_3 . Розрахувати молярну концентрацію еквівалента і титр цього розчину при взаємодії Na_2CO_3 з HCl до CO_2 .

Відповідь: $0,1003\text{моль/дм}^3$; $0,005316\text{г/см}^3$.

7. У розчині об'ємом 1500см^3 міститься $28,00\text{г}$ KOH і $40,20\text{г}$ NaOH . Яка молярна концентрація еквівалента цього розчину?

Відповідь: $1,0030\text{моль/дм}^3$.

8. До розчину хлоридної кислоти об'ємом 550см^3 ($c(\frac{1}{1}\text{HCl})=0,1925\text{моль/дм}^3$) додали розчин хлоридної кислоти об'ємом 50см^3 , титр якого становить $0,02370\text{г/см}^3$. Яка молярна концентрація еквівалента і титр отриманого розчину?

Відповідь: $0,2306\text{моль/дм}^3$; $0,008408\text{г/см}^3$.

9. Який об'єм води треба додати до 1дм^3 розчину хлоридної кислоти ($c(\frac{1}{1}\text{HCl})=0,5300\text{моль/дм}^3$), щоб отримати розчин з молярною концентрацією еквівалента речовини HCl $0,5000\text{моль/дм}^3$?

Відповідь: 60см^3 .

10. Який об'єм хлоридної кислоти ($d=1,19\text{г/см}^3$) треба взяти для приготування розчину об'ємом 1дм^3 з молярною концентрацією еквівалента речовини HCl $0,1000\text{моль/дм}^3$?

Відповідь: 8см^3 .

11. Який об'єм сульфатної кислоти ($d=1,835\text{г/см}^3$) треба взяти для приготування розчину об'ємом $2,5\text{дм}^3$ з молярною концентрацією еквівалента речовини H_2SO_4 $0,2000\text{моль/дм}^3$? ($f_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4)=\frac{1}{2}$).

Відповідь: $27,9\text{см}^3$.

12. Для приготування розчину хлоридної кислоти об'ємом 500см^3 було взято $20,00\text{см}^3$ розчину хлоридної кислоти ($d=1,19\text{г/см}^3$). Яка молярна концентрація еквівалента отриманого розчину?

Відповідь: $0,5000\text{моль/дм}^3$.

13. Розрахувати молярну концентрацію еквівалента розчину хлоридної кислоти і титр цього розчину, якщо на титрування $0,4217\text{г}$ бури $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ було витрачено $17,50\text{см}^3$ розчину кислоти.

Відповідь: $0,1234 \text{ моль/дм}^3$.

14. Розрахувати молярну концентрацію еквівалента розчину H_2SO_4 , якщо до 10 см^3 цього розчину додали надлишок BaCl_2 . Маса отриманого осаду після фільтрування, прожарювання і зважування становила $0,2762 \text{ г}$.

Відповідь: $0,1188 \text{ моль/дм}^3$.

15. Оксалатну кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ масою $0,600 \text{ г}$ розчинили у воді і довели об'єм розчину до $100,0 \text{ см}^3$. На титрування $20,00 \text{ см}^3$ отриманого розчину було використано $18,34 \text{ см}^3$ розчину NaOH . Визначити молярну концентрацію еквівалента розчину натрій гідроксиду і $T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$.

Відповідь: $0,1039 \text{ моль/дм}^3$; $0,004677 \text{ г/см}^3$.

16. До якого об'єму треба довести розчин, що містить $1,5300 \text{ г}$ NaOH , водою, щоб на титрування $20,00 \text{ см}^3$ розчину використати $14,70 \text{ см}^3$ розчину хлоридної, титр якого становить $0,003800 \text{ г/см}^3$?

Відповідь: $500,0 \text{ см}^3$.

17. Яка маса Na_2CO_3 міститься у розчині, якщо на нейтралізацію до NaHCO_3 пішло $21,40 \text{ см}^3$ розчину хлоридної кислоти, титр якого становить $0,002789 \text{ г/см}^3$?

Відповідь: $0,1735 \text{ г}$.

18. На титрування розчину, у якому розчинено $0,1370 \text{ г}$ щавлевої кислоти, було використано $22,10 \text{ см}^3$ розчину натрій гідроксиду ($c(\frac{1}{1} \text{ NaOH}) = 0,0984 \text{ моль/дм}^3$). Скільки молекул кристалізаційної води містить кислота?

Відповідь: 2.

19. Технічну бору масою $2,0712 \text{ г}$ розчинили у мірній колбі і довели об'єм водою до $100,0 \text{ см}^3$. На титрування $20,00 \text{ см}^3$ отриманого розчину пішло $21,80 \text{ см}^3$ розчину хлоридної кислоти ($T(\text{HCl}/\text{NaOH}) = 0,003974 \text{ г/см}^3$). Визначити масову частку $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ у технічній бурі.

Відповідь: $99,71\%$.

20. На титрування розчину, що містить $3,1580 \text{ г}$ технічного KOH , використано $27,45 \text{ см}^3$ розчину HCl ($T(\text{HCl}/\text{NaOH}) = 0,07862 \text{ г/см}^3$). Визначити масову частку KOH у зразку.

Відповідь: 95,87%.

21. На нейтралізацію 0,2000г суміші хімічно чистих натрій карбонату і калій карбонату було витрачено 11,00см³ розчину кислоти ($c(\frac{1}{1} \text{кислоти})=0,3000 \text{моль/дм}^3$). Розрахувати масові частки Na₂CO₃ і K₂CO₃ у суміші.

Відповідь: 46,16% Na₂CO₃; 53,84% K₂CO₃.

22. Технічний натрій гідроксид масою 0,3251г розчинили у воді в мірній колбі на 100,0см³ і довели об'єм водою до риски. На титрування отриманого розчину об'ємом 25,00см³ було витрачено 20,00см³ розчину хлоридної кислоти ($c(\frac{1}{1} \text{HCl})=0,4455 \text{моль/дм}^3$). Визначити масову частку NaOH у технічному зразку.

Відповідь: 88,59%.

23. На титрування з фенолфлатеїном наважки 0,4478г суміші Na₂CO₃, NaHCO₃ і NaCl пішло 18,80см³ розчину кислоти з молярною концентрацією еквівалента 0,1998моль/дм³. На титрування з метиловим оранжевим на ту ж наважку пішло 40,00см³ кислоти. Визначити масові частки компонентів суміші.

Відповідь: 88,91% Na₂CO₃; 9,00% NaHCO₃; 2,09% NaCl.

24. Технічний натрій гідроксид масою 0,4000г розчинили у мірній колбі на 100,0см³ і довели об'єм водою до риски. На титрування 20,00см³ отриманого розчину з метиловим оранжевим використали 19,20см³ розчину хлоридної кислоти ($T(\text{HCl})=0,003600 \text{г/см}^3$). Таку ж пробу розчину обробили розчином BaCl₂ з молярною концентрацією еквівалента BaCl₂ 2,0000моль/дм³ до повного осадження карбонатів і при титруванні з фенолфлатеїном використали 18,80см³ розчину хлоридної кислоти. Визначити масову частку карбонатних домішок у препараті.

Відповідь: 2,62%.

25. Визначити тимчасову жорсткість води, якщо на титрування з метиловим оранжевим 200,0см³ досліджуваної води використали 10,00см³ розчину HCl, титр якого становить 0,001760г/см³.

Відповідь: 2,4ммоль/дм³.

26. До суміші SrCO₃ і Li₂CO₃ загальною масою 0,4789г додали 40,00см³ розчину хлоридної кислоти ($c(\frac{1}{1} \text{HCl})=0,5100 \text{моль/дм}^3$). Надлишок кислоти відтитрували розчином натрій гідроксиду. На

титрування пішло $20,00\text{см}^3$ NaOH ($T(\text{NaOH}/\text{HCl})=0,018525\text{г}/\text{см}^3$). Які масові частки SrCO_3 і Li_2CO_3 у суміші?

Відповідь: 40,15% SrCO_3 ; 59,85% Li_2CO_3 .

27. До суміші Na_2CO_3 і NaHCO_3 масою $0,5000\text{г}$ додали $25,00\text{см}^3$ розчину хлоридної кислоти, титр якого становить $0,004000\text{г}/\text{см}^3$. На титрування надлишку кислоти витрачено $15,00\text{см}^3$ розчину натрій гідроксиду, титр якого дорівнює $0,002000\text{г}/\text{см}^3$. Яка масова частка Na_2CO_3 у суміші?

Відповідь: 66,52% .

28. Суміш хімічно чистих NaH_2PO_4 і Na_2HPO_4 загальною масою $4,8215\text{г}$ розчинили в $200,0\text{см}^3$ розчину хлоридної кислоти ($c(\frac{1}{1}\text{HCl})=0,1982\text{моль}/\text{дм}^3$). На титрування $20,00\text{см}^3$ отриманого розчину з фенолфлатеїном витрачено $21,00\text{см}^3$ розчину натрій гідроксиду, титр якого становить $0,002000\text{г}/\text{см}^3$. Визначити масову частку Na_2HPO_4 у суміші.

Відповідь: 27,47%.

29. До кристалічного Na_3PO_4 масою $0,1000\text{г}$ додали $25,00\text{см}^3$ розчину сульфатної кислоти ($c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)=0,2\text{моль}/\text{дм}^3$). На зворотне титрування залишку кислоти з метиловим оранжевим витратили $15,00\text{см}^3$ розчину натрій гідроксиду. Яка молярна концентрація еквівалента розчину NaOH?

Відповідь: $0,5850\text{моль}/\text{дм}^3$.

30. Анілін масою $0,0327\text{г}$ розчинили у $50,00\text{см}^3$ безводної оцтової кислоти і відтитрували розчином HClO_4 у безводній оцтовій кислоті ($c(\frac{1}{1}\text{HClO}_4)=0,1000\text{моль}/\text{дм}^3$) з кристалічним фіолетовим. Який об'єм титранту пішов на титрування?

Відповідь: $35,2\text{см}^3$.

31. Яка молярна концентрація еквівалента розчину натрій хлориду, якщо на титрування $20,00\text{см}^3$ цього розчину витрачається $18,62\text{см}^3$ розчину $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ($c(\frac{1}{2}\text{Hg}(\text{NO}_3)_2)=0,1000\text{моль}/\text{дм}^3$)?

Відповідь: $0,0931\text{моль}/\text{дм}^3$

32. На титрування розчину NaCl, що містить $0,1050\text{г}$ натрій хлориду, використано $20,00\text{см}^3$ розчину $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Яка молярна концентрація еквівалента розчину $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$?

Відповідь: $0,08983\text{моль}/\text{дм}^3$.

33. На титрування розчину, отриманого розчиненням 0,2082г NaBr, використано $22,80\text{см}^3$ розчину $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. На титрування $20,0\text{см}^3$ $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ витрачено $19,82\text{см}^3$ розчину NH_4SCN . Визначити молярну концентрацію еквівалента і титр розчину NH_4SCN .

Відповідь: $0,08954\text{моль/дм}^3$; $0,006816\text{г/см}^3$

34. Розрахувати молярну концентрацію еквівалента і титр розчину трилону Б, якщо на титрування $25,00\text{см}^3$ цього розчину використано $24,45\text{см}^3$ розчину ZnSO_4 ($c(\text{ZnSO}_4)=0,1100\text{моль/дм}^3$).

Відповідь: $0,1075\text{моль/дм}^3$; $0,02001\text{г/см}^3$

35. Яка маса натрій хлориду міститься в $250,0\text{см}^3$ розчину, якщо на титрування $25,00\text{см}^3$ цього розчину використано $26,45\text{см}^3$ розчину AgNO_3 ($c(\frac{1}{1}\text{AgNO}_3)=0,0500\text{моль/дм}^3$)?

Відповідь: 0,7729г.

36. У мірну колбу на $250,0\text{см}^3$ внесли $25,00\text{см}^3$ розведеної хлоридної кислоти і довели водою до риски. На титрування $20,00\text{см}^3$ отриманого розчину використано $24,37\text{см}^3$ розчину AgNO_3 ($c(\frac{1}{1}\text{AgNO}_3)=0,9850\text{моль/дм}^3$). Розрахувати масу HCl, що міститься в 1дм^3 досліджуваної кислоти.

Відповідь: 437,61г.

37. Який об'єм розчину калій ціаніду, молярна концентрація еквівалента якого становить $0,1056\text{моль/дм}^3$, необхідний для титрування $20,00\text{см}^3$ розчину аргентум нітрату ($T(\text{AgNO}_3)=0,01126\text{г/см}^3$)?

Відповідь: $12,55\text{см}^3$.

38. Визначити масову частку срібла у сплаві, якщо після розчинення 0,2000г цього сплаву на титрування отриманого розчину використано $39,60\text{см}^3$ розчину, що містить 0,4103 KSCN у $100,0\text{см}^3$. Вважати, що інші компоненти сплаву з йонами SCN^- не утворюють малорозчинні осадки.

Відповідь: 90,17%.

39. Технічний KBr масою 0,3838г розчинили у воді. На титрування отриманого розчину було використано $23,80\text{см}^3$ розчину AgNO_3 , $T(\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-)=0,003546\text{г/см}^3$. Визначити масову частку KBr у зразку.

Відповідь: 73,81%.

40. Після відповідної обробки, скло масою 3,0340г перевели у розчин і об'єм розчину довели водою до 100,0см³. На титрування 20,00см³ отриманого розчину було використано 7,06см³ розчину трилону Б ($c=0,0050\text{моль/дм}^3$). Визначити масову частку Fe у склі.

Відповідь: 0,32%.

41. На титрування 20,00см³ розчину оксалатної кислоти, титр якого становить 0,006900г/см³, використано 25,00см³ розчину КМnO₄. Розрахувати молярну концентрацію еквівалента і титр розчину КМnO₄.

Відповідь: 0,08656моль/дм³; 0,002768г/см³.

42. На титрування 25,00см³ розчину FeSO₄ в H₂SO₄ використано 31,25см³ розчину K₂Cr₂O₇ ($c(^{1/6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0,1000\text{моль/дм}^3$). Який об'єм води слід додати до 20,00см³ розчину FeSO₄, щоб отримати розчин з молярною концентрацією еквівалента речовини FeSO₄ точно 0,0500моль/дм³?

Відповідь: 300,0см³.

43. Розрахувати масову частку H₂C₂O₄·2H₂O у технічному препараті щавлевої кислоти, якщо на титрування розчину, отриманого розчиненням 0,2003г технічного препарату кислоти, було витрачено 29,30см³ розчину КМnO₄, 1,00см³ якого еквівалентний 0,006023г Fe.

Відповідь: 99,45%.

44. Яка маса H₂O₂ міститься у розчині, якщо на його титрування використано 14,50см³ розчину КМnO₄, 1,00см³ якого еквівалентний 0,08376г Fe?

Відповідь: 0,03532г.

45. Який об'єм розчину, що містить 25,00г/дм³ K₂Cr₂O₇, еквівалентний 3,4000г FeSO₄·7H₂O в кислому середовищі?

Відповідь: 23,98см³.

46. Зразок масою 0,1000г, що містить 99,98% заліза, розчинили в розчині сульфатної кислоти без доступу повітря і отриманий розчин відтитрували розчином КМnO₄ ($c(^{1/5}\text{KMnO}_4)=0,1000\text{моль/дм}^3$). Який об'єм розчину КМnO₄ пішов на титрування?

Відповідь: $17,90\text{см}^3$.

47. До розчину, що містить $0,1510\text{г}$ технічного KClO_3 , додали $100,0\text{см}^3$ розчину $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)=0,09852\text{моль/дм}^3$), надлишок якого відтитрували розчином KMnO_4 ($c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)=0,0532\text{моль/дм}^3$). На титрування було витрачено $48,60\text{см}^3$ розчину калій перманганату. Розрахувати масову частку KClO_3 у зразку.

Відповідь: $98,22\%$.

48. До розчину KClO_3 додали $50,00\text{см}^3$ розчину FeSO_4 ($c(\frac{1}{1}\text{FeSO}_4)=0,1048\text{моль/дм}^3$), надлишок якого відтитрували розчином KMnO_4 ($c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)=0,0945\text{моль/дм}^3$). На титрування було витрачено $20,00\text{см}^3$ розчину калій перманганату. Яка маса KClO_3 містилася у розчині?

Відповідь: $0,06843\text{г}$.

49. Визначити масову частку Sn у бронзі, якщо на титрування розчину, отриманого розчиненням $0,9122\text{г}$ бронзи, використано $15,73\text{см}^3$ розчину йоду ($c(\frac{1}{2}\text{I}_2)=0,03523\text{моль/дм}^3$).

Відповідь: $3,61\%$.

50. Технічний Na_2SO_3 масою $1,5000\text{г}$ розчинили у воді і до утвореного розчину додали $100,0\text{см}^3$ розчину I_2 ($c(\frac{1}{2}\text{I}_2)=0,1000\text{моль/дм}^3$). На титрування надлишку I_2 використано $40,00\text{см}^3$ розчину, в $200,0\text{см}^3$ якого міститься $2,4820\text{г}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Визначити масову частку Na_2SO_3 у зразку.

Відповідь: $73,31\%$.

51. До кислого розчину калій йодиду додали $20,00\text{см}^3$ розчину KMnO_4 ($c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)=0,1133\text{моль/дм}^3$). Йод, що виділився, відтитрували розчином натрій тіосульфату. На титрування було використано $25,90\text{см}^3$ розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Яка молярна концентрація еквівалента розчину натрій тіосульфату?

Відповідь: $0,08749\text{моль/дм}^3$.

52. Руду масою $0,6215\text{г}$, що містить Купрум, відповідним чином розчинили і перевели Купрум у розчин у вигляді Cu^{2+} . При додаванні до отриманого розчину надлишку KI виділився I_2 , на титрування

якого використали $18,23\text{см}^3$ розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu}^{2+})=0,006208\text{г}/\text{см}^3$). Визначити масову частку Купруму в руді.

Відповідь: 5,67%.

53. До підкисненого розчину H_2O_2 додали надлишок KI і декілька крапель розчину $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ як каталізатора. Йод, що виділився, відтитрували розчином натрій тіосульфату ($c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0,1010\text{моль}/\text{дм}^3$). На титрування було витрачено $22,40\text{см}^3$ розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Яка маса H_2O_2 містилась у розчині?

Відповідь: 0,03845г.

54. У мірну колбу, об'ємом $250,0\text{см}^3$ вмістили $3,3590\text{г}$ білильного вапна і додали води до риски. На титрування $25,00\text{см}^3$ отриманої суспензії після відповідної обробки було використано $18,29\text{см}^3$ розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, титр якого становить $0,015634\text{г}/\text{см}^3$. Яка масова частка активного хлору в білильному вапні?

Відповідь: 19,08%.

55. Технічний FeCl_3 масою $4,8900\text{г}$ розчинили у воді у мірній колбі об'ємом $250,0\text{см}^3$ і довели водою до риски. До $25,00\text{см}^3$ отриманого розчину в кислому середовищі додали надлишок KI . Йод, що виділився, відтитрували розчином натрій тіосульфату ($c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0,0923\text{моль}/\text{дм}^3$). На титрування було витрачено $33,0\text{см}^3$ розчину тіосульфату. Яка масова частка FeCl_3 у зразку?

Відповідь: 98,28%.

56. З $3,2057\text{г}$ сплаву осадили свинець у вигляді PbCrO_4 . Дією на осад кислотою і надлишком KI виділили I_2 , на титрування якого витратили $9,15\text{см}^3$ розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0,1028\text{моль}/\text{дм}^3$). Яка масова частка свинцю у сплаві?

Відповідь: 2,03%.

57. Руду масою $0,2000\text{г}$, що містить MnO_2 , обробили концентрованим розчином хлоридної кислоти. Хлор, що утворився в результаті реакції, відігнали і поглинули розчином KI . Йод, що виділився відтитрували розчином натрій тіосульфату ($c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0,0520\text{моль}/\text{дм}^3$). На титрування було використано $42,50\text{см}^3$ розчину натрій тіосульфату. Яка масова частка MnO_2 у руді?

Відповідь: 48,03%.

58. До $25,00\text{см}^3$ розчину H_2S додали $50,00\text{см}^3$ розчину I_2 ($c(\frac{1}{2}\text{I}_2)=0,0196\text{моль/дм}^3$). Надлишок I_2 відтитрували розчином натрій тіосульфату ($c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0,0204\text{моль/дм}^3$). На титрування було витрачено $11,00\text{см}^3$ розчину натрій тіосульфату. Яка маса H_2S містилась в 1дм^3 досліджуваного розчину?

Відповідь: $0,5150\text{г}$.

59. Розрахувати масу $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, щоб на титрування I_2 , який виділився при взаємодії його з надлишком KI , витратити $35,42\text{см}^3$ розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ з $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{I}_2)=0,01270\text{г/см}^3$.

Відповідь: $0,0159\text{г}$.

60. Установлено, що $50,00\text{см}^3$ розчину I_2 за своєю окисною здатністю еквівалентні $49,47\text{см}^3$ розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $1,00\text{см}^3$ якого виділяє з KI $0,004263\text{г}$ I_2 . Які молярні концентрації еквівалентів обох розчинів?

Відповідь: $\text{I}_2 - 0,03328\text{моль/дм}^3$; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - 0,03858\text{моль/дм}^3$.

61. Розрахувати індикаторну похибку титрування розчину NaOH ($c(\text{NaOH})=0,1\text{моль/дм}^3$) розчином HCl ($c(\text{HCl})=0,1\text{моль/дм}^3$) з індикатором тимолфталеїном ($pT=10$).

Відповідь: $0,2\%$.

62. З яким індикатором можна відтитрувати розчин CH_3COOH , щоб кислотна похибка не перевищувала $0,1\%$?

Відповідь: фенолфталеїном, тимолфталеїном.

63. Розрахувати індикаторну похибку титрування розчину HCl ($c(\text{HCl})=0,2\text{моль/дм}^3$) розчином NaOH ($c(\text{NaOH})=0,2\text{моль/дм}^3$) з індикатором метиловим червоним ($pT=5$).

Відповідь: $0,01\%$.

ЧАСТИНА ІV

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ

АНАЛІЗУ

Розділ 14

ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Фізико-хімічні методи аналізу поділяються на оптичні, електрохімічні, хроматографічні.

До оптичного діапазону відноситься електромагнітне випромінювання з довжиною хвилі від 100 до 10000нм.

Випромінювання з довжиною хвилі 100-380нм – невидиме та відноситься до ультрафіолетової зони.

Видима частина спектра лежить в діапазоні довжини хвиль 380-760нм.

Випромінювання з довжиною хвилі 760–10000нм теж невидиме та складає інфрачервону зону.

У залежності від характеру взаємодії речовини з випромінюванням оптичні методи аналізу поділяються на:

- абсорбційні (ґрунтуються на вимірюванні поглинання світла речовиною). До таких методів відносяться колориметрія, фотоколориметрія, спектрофотометрія, атомно-абсорбційний аналіз;
- емісійні (ґрунтуються на вимірюванні інтенсивності випромінювання світла речовиною). До цих методів відносяться люмінесцентний аналіз, емісійний спектральний аналіз, полум'яна фотометрія.

Методи, що ґрунтуються на взаємодії світлового потоку із суспензіями, поділяються на:

- турбідиметрію (вимірювання послаблення світлового потоку при його проходженні через незабарвлену суспензію);
- нефелометрію (вимірювання інтенсивності світла, яке відбивається або розсіюється суспензією).

Методи, що ґрунтуються на явищі поляризації молекул під дією світлового випромінювання, поділяються на:

- рефрактометрію (вимірювання показника заломлення світла при переході з одного середовища в інше);
- поляриметрію (вимірювання кута обертання площини поляризації поляризованого світла при його проходженні через оптично активне середовище);
- інтерферометрію (вимірювання зсуву інтерференції світла при проходженні його крізь кювети з розчином речовини, розчинником та крізь коліматор).

Абсорбційні оптичні методи аналізу

Ці методи базуються на використанні об'єднаного закону світлопоглинання Бугера-Ламберта-Бера:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \chi \cdot c \cdot l,$$

- де I_0 – інтенсивність світла, що падає на розчин речовини;
 I – інтенсивність світла, що пройшло через розчин речовини;
 χ – показник поглинання розчину;
 c – концентрація досліджуваного розчину;
 l – товщина шару розчину;

Величина $\lg \frac{I_0}{I}$ називається оптичною густиною і позначається літерою D .

Показник поглинання χ – константа для кожної речовини при певній довжині хвилі світла. Вона дорівнює оптичній густині розчину з товщиною шару в 1 см і концентрацією в 1 моль/дм³. Якщо концентрацію виражають в моль/дм³, тоді χ позначають через ε і називають *молярним коефіцієнтом екстинкції*. Отже:

$$D = \varepsilon \cdot c \cdot l.$$

Молярний коефіцієнт поглинання ε характеризує внутрішні властивості речовини і не залежать від об'єму розчину, товщини шару та інтенсивності освітлення. Тому величина ε – найбільш важлива та об'єктивна характеристика можливої чутливості фотометричного визначення. Значення ε в області максимуму для різних поглинаючих світло речовин дуже відрізняється. Так, смуги поглинання йонів Cu^{2+} , Ni^{2+} та інших у видимій частині спектра мають низькі значення ε порядку 10-100. Забарвлені амоніакати,

пероксидні та інші одноріднолігандні комплекси мають значення $\varepsilon \approx 10^2 - 10^3$. Багато комплексів з органічними реагентами (наприклад, алізаринати, дітізонати та ін.) мають дуже високі значення ε – порядку $10^4 - 10^5$.

Оптична густина розчину, що містить декілька забарвлених речовин, має властивість адитивності. У присутності в розчині декількох забарвлених речовин, кожна з них буде давати свій адитивний внесок в оптичну густина D :

$$D = D_1 + D_2 + \dots + D_n.$$

Світло поглинається розчином вибірково: при деяких довжинах хвиль поглинання світла відбувається інтенсивно, а при інших світло не поглинається. Інтенсивно поглинаються кванти світла, енергія яких $h\nu$ дорівнює енергії збудження частинки і вірогідність її поглинання більша за нуль. Молярний коефіцієнт поглинання при цих довжинах хвиль має високе значення.

Розподілення за частотами або за довжинами хвиль значень молярного коефіцієнта поглинання називається *спектром поглинання*.

Переважно спектр поглинання виражають у вигляді графічної залежності оптичної густини D або молярного коефіцієнта поглинання ε від частоти ν або довжини хвилі λ падаючого світла. Замість D або ε часто відкладають на графіку їх логарифми.

Повне підпорядкування закону Бугера-Ламберта-Бера виконується тільки при монохроматичному випромінюванні, яке має місце у спектрофотометрії. При використанні немонохроматичного випромінювання, що має місце у фотоколориметрії, цей закон має наближене значення, що пов'язане із постійністю величини коефіцієнта світлопоглинання у певному інтервалі довжини хвиль, які отримують за допомогою світлофільтрів. Вони дозволяють виділити порівняно вузький інтервал довжин хвиль в області зони поглинання досліджуваної речовини. При цьому найменші помилки будуть відчутні для речовини з широкою смугою поглинання.

Крім того, закон Бугера-Ламберта-Бера справедливий лише у тому випадку, коли із зміною концентрації речовини вона не зазнає хімічних змін: не відбувається асоціація молекул при високій концентрації речовини, а також речовина не дисоціює на йони. Цей закон без обмежень можна застосовувати тільки для розведених розчинів, для концентрацій речовин менше $0,01 \text{ моль/дм}^3$. При більших концентраціях частинки, що поглинають світло, настільки близько розташовані одна біля одної, що кожна частинка впливає на

розподілення заряду сусідніх частинок, що призводить до зміни здатності частинок поглинати світло даної довжини хвилі. У цьому випадку спостерігається відхилення від прямолінійної залежності інтенсивності поглинання світла від концентрації речовини в розчині.

Похибки вимірювання можуть виникати також через те, що при проходженні через межу повітря – скло близько 4 % світлового потоку відбивається. Цю похибку можна звести до мінімуму, якщо порівнювати світлові потоки, які проходять крізь кювети з досліджуваним та стандартним (або холостим) розчинами.

Хімічні причини відхилень від закону Бугера-Ламберта-Бера пов'язані з дисоціацією та асоціацією хімічних сполук, впливом інших речовин, присутніх у розчині, а також з іншими хімічними процесами, що відбуваються у розчинах з утворенням гідросокомплексів, взаємодією з розчинником з утворенням кислих солей, зміною складу комплексних сполук у зв'язку із ступінчастим характером їх утворення та ін.

§ 68. Фотоколориметрія

Метод ґрунтується на вимірюванні поглинання немонохроматичного світла, яке проходить крізь забарвлений досліджуваний розчин. Немонохроматичне випромінювання з вузьким діапазоном довжин хвиль одержують за допомогою світлофільтрів. Інтенсивність світла, що пройшло крізь досліджуваний розчин, вимірюється за величиною електричного струму, який виникає у фотоелементі. Шкала індикатора градуйована у величинах оптичної густини D та у величинах коефіцієнта світлопропускання T . Величина T дорівнює відношенню $\frac{I}{I_0}$.

Відносна похибка фотоколориметричних вимірювань не перевищує 3 %.

При визначенні у розчині однієї світлопоглинаючої речовини аналітичну довжину хвилі, як правило, вибирають на максимумі смуги поглинання. Якщо в спектрі є декілька смуг, вибирають найбільш інтенсивну, оскільки робота в області максимуму світлопоглинання забезпечує найбільш високу чутливість визначення. Бажано також, щоб і чутливість приймача випромінювання в області аналітичної довжини хвилі була максимальною. Світлофільтри вибирають таким чином, щоб максимум поглинання світла розчином

відповідав мінімуму поглинання світлофільтра. Вибір аналітичної довжини хвилі за наявності у розчині декількох світлопоглинаючих речовин є складнішим.

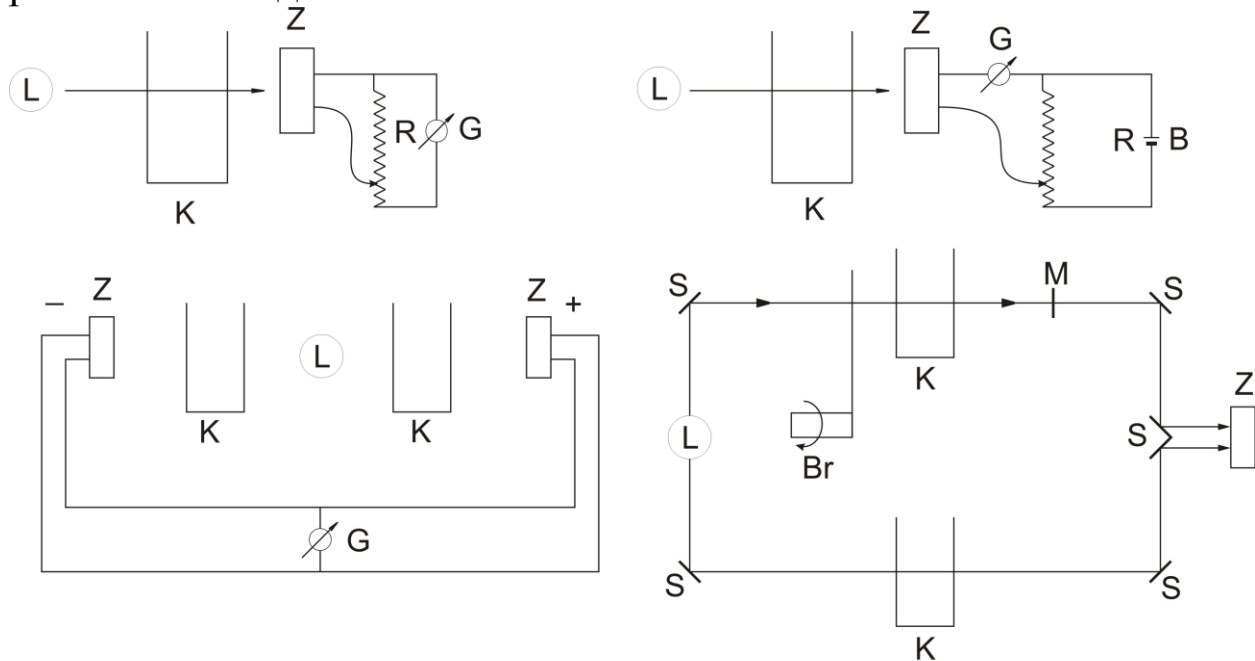


Рис. 3. Основні типи фотоелектроколориметрів

L - джерело світла; Z - фотоелемент; K - кювета з поглинаючим розчином;
 G - гальванометр; R - потенціометр; B - джерело постійного струму;
 S - дзеркало; M - вимірювальна заслінка; Br - оберտальна заслінка

Мінімальна помилка визначення на фотоелектроколориметрі буде тоді, коли оптична густина розчину знаходиться в інтервалі 0,2-0,7.

З рівняння закону Бугера-Ламберта-Бера видно, що чим більша товщина шару розчину, тим більша оптична густина і, отже, тим більш чутливим буде визначення. Проте, із збільшенням товщини шару (довжина оптичного шляху) зростають втрати на розсіювання світла. Кювети з товщиною шару більшою за 5см для фотометрії розчинів не застосовуються.

§ 69. Спектрофотометрія

Спектрофотометрія відрізняється від фотоколориметрії тим, що аналіз здійснюють за поглинанням речовинами монохроматичного випромінювання в ультрафіолетовій, видимій та інфрачервоній областях спектра.

Аналіз речовин проводиться або за відомими параметрами спектра поглинання досліджуваної речовини, або за порівнянням спектрів поглинанням розчину стандартної речовини і розчину досліджуваної речовини одного і того ж складу, які одержані в однакових умовах.

Спектрофотометричні визначення ґрунтуються на законі Бугера-Ламберта-Бера, але, на відміну від фотоколориметричних досліджень, можна аналізувати не лише забарвлені, а й безбарвні розчини, проводячи в останньому випадку вимірювання в ультрафіолетовій чи інфрачервоній областях спектра.

Спектрофотометрія має ряд переваг над фотоколориметрією:

- одночасне кількісне визначення декількох компонентів багатокомпонентних сумішей, оскільки кожен компонент має максимум поглинання при певній довжині хвилі;
- визначення складу та констант нестійкості комплексних сполук;
- визначення констант йонізації кислот, основ та ін.,

Спектрофотометри забезпечують монохроматичне випромінювання не за допомогою світлофільтрів, як у фотоколориметрії, а за допомогою спеціальних оптичних пристроїв – монохроматорів, які дозволяють безперервно змінювати довжину хвилі випромінювання, яке проходить через розчин досліджуваної речовини.

У спектрофотометричному аналізі, як і у фотоколориметрії, необхідно створювати оптимальні умови для досягнення певної точності та відтворюваності результатів. Відносна похибка спектрофотометричних визначень індивідуальних речовин не перевищує 2%.

При вимірюванні в ультрафіолетовій області та видимій частині спектра придатні розчинники, які не містять домішок, що поглинають у даній спектральній області. Як розчинники використовують воду, спирти, хлороформ, розчини кислот та лугів.

Концентрацію розчину та товщину шару розчину, через який проходить світло, підбирають таким чином, щоб значення оптичної густини знаходилося у межах 0,2-0,7, що забезпечує мінімальну похибку вимірювань.

Для перевірки правильності показників спектрофотометрів, готують розчин калій дихромату, що містить 60,06мг $K_2Cr_2O_7$ в $1дм^3$ розчину сульфатної кислоти, $c=0,005моль/дм^3$. Величини оптичних

густин для зазначеного розчину при різних довжинах хвиль мають бути такими:

$\lambda=235 \text{ нм}$	$D=0,748$
$\lambda=257 \text{ нм}$	$D=0,845$
$\lambda=313 \text{ нм}$	$D=0,292$
$\lambda=350 \text{ нм}$	$D=0,640$

Основним методом визначення концентрацій розчинів є порівняння оптичних густин стандартного та досліджуваного розчинів:

$$c_X = \frac{D_X}{D_0} \cdot c_0.$$

Іншим методом визначення концентрації розчину є використання калібрувального графіка. Готують серію стандартних розчинів досліджуваної речовини, визначають їх оптичні густини та будують графік у системі $C-D$. Вимірюють оптичну густину досліджуваного розчину та визначають його концентрацію за калібрувальним графіком.

Крім того, концентрацію розчину можна визначити за середнім значенням молярного коефіцієнта поглинання за формулою:

$$D = \varepsilon \cdot c; \quad c = \frac{D}{\varepsilon};$$

При високих концентраціях розчинів, коли оптична густина стає більшою за одиницю, різко зростає похибка як фотоколориметричних, так і спектрофотометричних вимірювань.

§ 70. Люмінесцентний аналіз

Люмінесценцією називається властивість речовин випромінювати світло під дією різних збуджуючих факторів. За визначенням С.І. Вавілова, люмінесценцією називають надлишкове свічення тіла над тепловим (температурним) випромінюванням того ж тіла у даній спектральній області при даній температурі та за умови, що це надлишкове свічення продовжується 10^{-10} с і більше, тобто перевищує період світлових коливань.

Існує декілька систем класифікації люмінесценції. С.І. Вавілов та В.Л. Левшин виділяють два типи люмінесценції:

- 1) свічення дискретних (окремих) центрів;

2) рекомбінаційні процеси свічення.

У першому випадку у процесі виникнення люмінесценції бере участь лише одна частинка (центр свічення), яка як поглинає енергію, так і випромінює світло. У рекомбінаційних процесах свічення поглинання енергії, як правило, здійснюється не тими частинками, які випромінюють світлові хвилі.

Якщо збудження молекул або атомів здійснюється ультрафіолетовим випромінюванням (або короткохвильовою видимою частиною спектра), то свічення називається фотолюмінесценцією або флуоресценцією, якщо збудження відбувається під дією катодних променів – катодолюмінісценцією, під дією рентгенівських променів – рентгенолюмінесценцією, за рахунок енергії, яка виникає при механічних деформаціях речовини – триболюмінісценцією, за рахунок енергії нагрівання речовини – кандолюмінісценцією, за рахунок енергії хімічної реакції – хемілюмінесценцією. Є й інші види люмінесценції.

Флуорометричний аналіз

Флуорометрія базується на вимірюванні фотолюмінесценції (флуоресценції) досліджуваного розчину.

Є дві групи люмінесцентного аналізу: аналіз, заснований на безпосередньому спостереженні люмінесціюючого матеріалу, і аналіз, який проводиться після переведення досліджуваного компонента в люмінесціюючу сполуку. Друга група методів люмінесцентного аналізу близька до фотометричного аналізу. У обох випадках необхідно перевести досліджуваний компонент у сполуку, яка б у найбільшій мірі поглинала світло. При фотометричному аналізі вимірюють безпосередньо послаблення інтенсивності світлового потоку. У люмінесцентному аналізі цю реакцію можна використати тільки у тому випадку, коли значна частина поглинутої енергії виділяється не у вигляді тепла, а у вигляді світла.

Флуоресценція – свічення, яке виникає при опроміненні деяких речовин електромагнітними хвилями і одразу ж зникає після припинення цього опромінення. Під впливом квантів такого опромінення молекули і атоми переходять у збуджений стан. Через деякий проміжок часу (близько $10^{-12}c$) молекули повертаються в основний стан. При цьому відбувається випромінювання енергії у вигляді квантів теплового випромінювання, що призводять до стабілізації молекули на нижньому збудженому рівні, а потім

відбувається випромінювання квантів внаслідок повернення молекули в основний стан. Таким чином, енергія (частота) флуоресцентного випромінювання повинна бути меншою, ніж енергія (частота) збуджуючого опромінення:

$$h\nu = h\nu_0 - h\nu_T.$$

Це явище має назву закону Стокса-Ломмеля.

Ефективність перетворення енергії поглинутого світла в енергію люмінесценції характеризується енергетичним та квантовим виходами люмінесценції. Відношення випромінюваної енергії люмінесценції до енергії поглинутого світла називається *енергетичним виходом люмінесценції*, а відношення числа випромінюваних квантів до числа поглинутих називається *квантовим виходом люмінесценції*.

Якщо $B_{ен}$ – енергетичний, а $B_{кв}$ – квантовий вихід люмінесценції, E_l та E_c – відповідно енергія люмінесценції та енергія поглинутого світла, а N_l і N_c – число випущених та поглинутих квантів, то

$$B_{ен} = \frac{E_l}{E_c}; B_{кв} = \frac{N_l}{N_c}.$$

Враховуючи, що енергія N квантів дорівнює $E=Nh\nu$:

$$B_{ен} = \frac{N_l h\nu_l}{N_c h\nu_c} = B_{кв} \frac{\nu_l}{\nu_c}.$$

У відповідності із законом Стокса-Ломмеля, спектр флуоресценції та його максимум завжди зсунуті відносно спектра поглинання та його максимуму у довгохвильову область спектра. Тому речовини, що поглинають випромінювання в ультрафіолетовій частині спектра, будуть флуоресціювати світлом видимої області спектра; речовини, флуоресценція яких збуджується світлом видимої частини спектра, будуть флуоресціювати у більш довгохвильовій області спектра.

Відстань між максимумом спектра поглинання та максимумом спектра флуоресценції називається *стоксовим зсувом*. Чим він більший, тим надійніше визначення речовини флуоресцентним методом.

Кількісний аналіз базується на залежності інтенсивності флуоресценції розчинів від концентрації флуоресціюючої речовини. В області концентрацій 10^{-7} - 10^{-4} моль/дм³ ця залежність має лінійний характер – описується рівнянням:

$$F = I_0 \cdot 2,3\varepsilon \cdot b \cdot c \cdot \varphi,$$

де F – інтенсивність флуоресценції, *квант/с*;
 I_0 – інтенсивність збуджуючого світла, *квант/с*;
 ε – молярний коефіцієнт поглинання;
 b – товщина флуоресцентного шару, *см*;
 c – концентрація розчину, *моль/дм³*;
 φ – квантовий вихід флуоресценції, що залежить від природи речовини.

За умови, що I_0 , ε , b , φ – постійні величини, то:

$$F = K \cdot c.$$

При високих концентраціях розчину ($>10^{-4}$ моль/дм³) лінійна залежність не виконується.

Інтенсивність флуоресценції залежить від природи речовини, температури, pH середовища, присутності у розчині домішок, що викликають гасіння флуоресценції.

Кількісний флуоресцентний аналіз потрібно проводити при невисоких температурах та певних значеннях pH . Метод використовується для визначення малих кількостей неорганічних та органічних речовин: антибіотиків, вітамінів, гормонів тощо.

Інтенсивність флуоресценції досліджуваних речовин визначають за допомогою флуорометрів.

§ 71. Рефрактометричний аналіз

Метод базується на вимірюванні показника заломлення досліджуваної речовини.

При переході променя світла з одного оптично прозорого середовища в інше, він змінює свій напрямок, тобто заломлюється.

Показник заломлення – це відношення швидкості розповсюдження світла в першому середовищі (V_1) до швидкості розповсюдження світла у другому середовищі (V_2):

$$n = \frac{V_1}{V_2} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta},$$

де α – кут падіння світла;
 β – кут заломлення світла.

Відношення швидкості розповсюдження світла у вакуумі до швидкості розповсюдження світла у даному середовищі або відношення синуса кута падіння до синуса кута заломлення (n)

називається *абсолютним показником заломлення*; при переході променя світла з повітря у речовину – *відносним показником заломлення* іншого середовища по відношенню до першого. Практично вимірюють n по відношенню до повітря, тобто вимірюють відносний показник заломлення. Його величина залежить від агрегатного стану речовини, поляризованості, довжини хвилі світла, що проходить, температури. Як правило, рефрактометричні вимірювання виконують при $t^{\circ}=20^{\circ}\text{C}$ і довжині хвилі D спектра атома Натрію ($\lambda=589,3\text{нм}$). Показник заломлення, визначений за таких умов, позначають n_D^{20} .

Рефрактометричний метод використовується для кількісного визначення білків, концентрацій розчинів органічних та мінеральних кислот і солей, етилового спирту, гліцерину, лікарських речовин, а також їх сумішей. В основі таких визначень лежить залежність між концентрацією розчину речовини та показником заломлення, що виражається формулою:

$$n = n_0 + F \cdot c,$$

де n – показник заломлення розчину;

n_0 – показник заломлення розчинника;

F – фактор, який дорівнює величині приросту показника заломлення при збільшенні концентрації на 1%. Встановлюється експериментально.

Величини факторів показників заломлення для багатьох водних розчинів, в тому числі лікарських речовин, наведені в довідниках та спеціальних таблицях.

Визначення концентрації розчинів рефрактометричним методом можна виконувати також за калібрувальним графіком у координатах n - C або за таблицями.

§ 72. Поляриметричний аналіз

Поляриметричний метод аналізу заснований на вимірюванні кута обертання площини поляризації поляризованого світла, що пройшло крізь оптично активне середовище.

У неполяризованого світлового променя коливання відбуваються в усіх площинах, перпендикулярних до напрямку його розповсюдження. Промінь, коливання якого відбувається тільки в одній площині, називається *поляризованим*, а площина, в якій він коливається, називається *площиною коливання поляризованого променя світла*; площина, перпендикулярна до неї, називається *площиною його поляризації*.

Речовини, які здатні обертати площину поляризації поляризованого променя світла, називаються *оптично активними*.

Оптична активність пов'язана або з особливостями будови кристалічної ґратки речовини, або з особливостями будови молекул речовин.

Оптична активність, обумовлена особливостями будови кристалічної ґратки речовини, зникає при розчиненні чи розплавленні цієї речовини.

Оптична активність, обумовлена особливостями будови молекул речовини, виявляється лише у розчині цієї речовини або в газоподібному стані. До таких речовин відносяться, у більшості випадків, органічні речовини, в молекулах яких є асиметричні (хіральні) центри.

В залежності від природи речовини, обертання площини поляризації може мати різний напрямок та величину.

Якщо при проходженні поляризованого світла крізь розчин оптично активної речовини у полі зору поляриметра площина поляризації обертається праворуч (за годинниковою стрілкою), то речовину називають *правообертаючою* та перед її назвою ставлять індекс d або знак "+". Якщо обертання площини поляризації відбувається вліво (проти годинникової стрілки) – *лівообертаючою* і перед її назвою ставлять індекс l або "-".

Відхилення площини поляризації від початкового положення, виражене в кутових градусах, називається *кутом обертання* та позначається літерою α . Величина кута обертання залежить від природи речовини, концентрації розчину, товщини шару розчину, через який проходить поляризований промінь світла, довжини хвилі світла та температури.

Оптичну активність речовини виражають величиною питомого обертання, яку визначають як кут обертання площини поляризації при проходженні поляризованого світла крізь шар розчину товщиною в 1дм з концентрацією речовини в цьому розчині 1г/см^3 . Величина питомого обертання залежить від природи речовини, довжини хвилі поляризованого світла та температури. Визначення стандартного питомого обертання проводять при температурі 20°C і довжині хвилі D спектра атома Натрію ($\lambda=589,3\text{нм}$) і позначають $[\alpha]_D^{20}$. Значення $[\alpha]_D^{20}$ є постійними для кожної оптично активної речовини і наводяться у довідниках.

Величину питомого обертання для речовин, що являють собою рідини, розраховують за формулою:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha}{l \cdot \rho},$$

де α – кут обертання в градусах;

l – товщина шару рідкої речовини, через який проходить промінь поляризованого світла;

ρ – густина рідкої речовини, $кг/дм^3$.

Для розчинів величина питомого обертання залежить від природи розчинника і концентрації оптично активної речовини; розраховується за формулою:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c},$$

де α – кут обертання в градусах;

l – товщина шару розчину, через який проходить промінь поляризовано світла;

c – концентрація розчину, $г/100см^3$ розчину.

Величини стандартного питомого обертання використовують для ідентифікації оптично активних речовин, для визначення концентрації оптично активних речовин у розчині.

Для вимірювання кута обертання використовуються прилади – поляриметри.

§ 73. Інтерферометрія

Інтерферометричний метод аналізу базується на вимірюванні зсуву інтерференції світлових променів, що проходять крізь кювети з розчином речовини і розчинником і через щілини коліматора. При цьому виникає різниця у ході променів, у результаті чого на матовому екрані окуляра приладу утворюються інтерференційні смуги, які зміщені відносно оптичної осі інтерферометра. Зміщення смуг пов'язане з показником заломлення досліджуваного розчину

$$n_p - n_0 = \frac{N\lambda}{l},$$

де n_p – показник заломлення розчину;

n_0 – показник заломлення розчинника;

N – зміщення інтерференційних смуг;

λ – довжина світлової хвилі;

l – довжина кювет з розчином і розчинником.

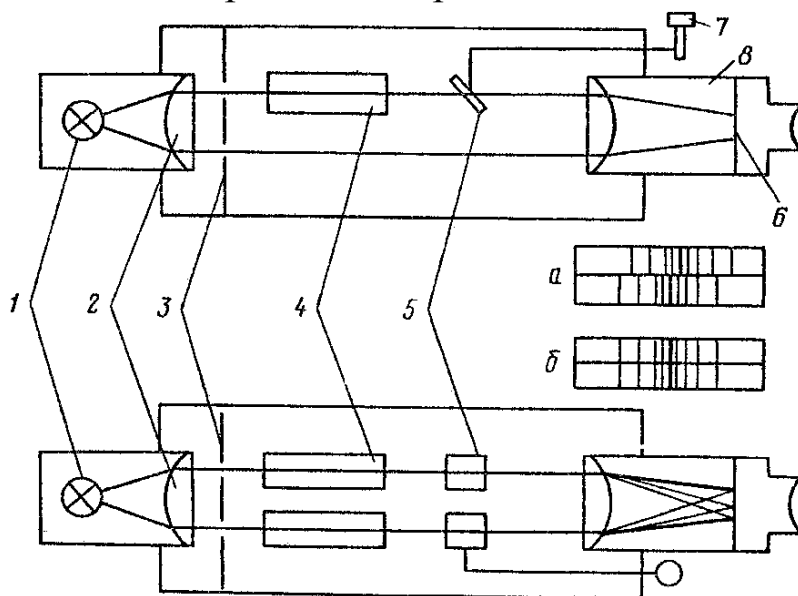


Рис. 4. Схема інтерферометра Релея.

1 – лампи; 2 – лінзи; 3 – щілини; 4 – кювети; 5 – екран; 6 – компенсатори; 7 – мікрометричний гвинт; 8 – зорова труба.

Для вимірювання зміщення інтерференційних смуг застосовують інтерферометри (Рис. 4). Світло від лампи розжарювання 1 проходить через конденсорну лінзу 2, щілини коліматора 3 і потрапляє на кювети 4 з розчинником та розчином речовини. Причому через кювети проходить верхня половина пучка світла, а нижня частина світла минає кювети і поступає в зорову трубку, де на матовому екрані 5 утворює нижню нерухому систему інтерференційних смуг. Різні середовища (розчин і розчинник) змінюють швидкості світлових променів, що проходять, тому у верхній частині світла, яке проходить крізь кювети, спостерігається різниця їх ходу. Потім промені проходять через пластини компенсатора 6, одна з яких обертається та зв'язана з мікрометричним гвинтом 7 та шкалою відліку. Після компенсатора промінь надходить у зорову трубку 8 і утворює верхню рухливу систему інтерференційних смуг (а). Мікрометричним гвинтом обертають рухому пластину компенсатора до суміщення рухомої системи інтерференційних смуг (б) з нерухомою і за шкалою приладу заміряють зміщення смуг.

Інтерференційним методом можна досліджувати дуже розведені розчини з масовими частками розчинених речовин 0,01-0,02 %.

§ 74. Емісійний спектральний аналіз

Емісійний спектральний аналіз – це фізичний метод визначення хімічного складу речовини за її спектром, який емітують збуджені атоми і молекули. Атоми і молекули можуть збуджуватися полум'ям пальника, електричною дугою або іскрою. Атоми досліджуваної речовини випромінюють світло під дією високої температури, яка досягає 2000-3000°C в полум'ї пальника, 3000-7000°C – в електричній дузі і декілька тисяч градусів в іскрі.

Отримане таким способом випромінювання розкладається в спектр – впорядковане за довжинами хвиль випромінювання за допомогою призми або дифракційної ґратки спектрального приладу і реєструється фотоелектричним пристроєм.

Емісійні спектри бувають лінійчасті, смугасті та безперервні. Лінійчасті спектри емітують атоми та йони розжарених газів та парів. Смугасті спектри виникають при випромінюванні світла розжареною парою молекул. Суцільні спектри емітують розжарені рідини та тверді тіла.

Оптичний спектр знаходиться в ультрафіолетовій, видимій і інфрачервоній зонах. Довжини хвиль спектральних ліній виражають у нанометрах. Так, наприклад, одна з жовтих ліній атома Натрію має довжину хвилі $\lambda=589,59\text{нм}$.

Спектральний аналіз широко застосовується у фізиці, астрономії, металургії, хімії, геології, біології, медицині та ін.

Емісійний спектральний аналіз відзначається високою чутливістю визначення, швидкістю проведення дослідження (кілька хвилин), об'єктивністю, універсальністю.

Особливий інтерес представляє полум'яна фотометрія, заснована на безпосередньому вимірюванні випромінювання введеного у полум'я розчину. Полум'яна фотометрія особливо корисна для визначення лужних та лужноземельних металів. Інтенсивність свічення пропорційна концентрації елемента, який визначається. Сторонні елементи сильно впливають на збудження атомів та інтенсивність їх ліній у спектрі.

Спектральний аналіз був відкритий у 1860 р. К. Кірхгофом і Р. Бунзенем. Теорія спектрів створила основу для сучасної теорії будови атома.

Спектроскопія тісно пов'язана з теорією будови атомів та теорією хімічного зв'язку. Внаслідок складності енергетичної системи

електронів у важких атомах на основі квантової хімії неможливо надійно розрахувати енергію йонізації й інші характеристики. Зазвичай, такі характеристики розраховуються на основі спектральних властивостей атомів або молекул.

У практиці спектрального аналізу важливо знати залежність між будовою атома та його спектром, оскільки з цим пов'язано вплив температури полум'я, а також вплив інших елементів на інтенсивність лінії компонента, який визначається, та ін. Важливе значення мають резонансні лінії, що відповідають переходу електрона з нормального рівня ($n=1$) на найближчий рівень ($n=2$). Ці лінії відповідають першому ступеню збудження „холодного” атома. Через низький потенціал йонізації лужних та лужноземельних металів їх резонансні лінії легко збуджуються навіть при порівняно низькій температурі газового пальника. Наявність резонансних ліній допомогло відкриттю спектрального аналізу. В той же час, це є основою одного із сучасних методів емісійного спектрального аналізу – методу полум'яної фотометрії.

З іншого боку, резонансні лінії мають недоліки. Відомо, що при нагріванні атом переходить у збуджений стан, тобто електрони при цьому переходять на рівні з більш високим квантовим числом. У більш холодних частинах полум'я збуджені атоми переходять у стан з нижчим рівнем енергії. Незбуджені атоми в холодних частинах полум'я можуть безпосередньо поглинати випромінювання, якщо воно відповідає енергетичним характеристикам цих атомів. „Холодний” атом буде особливо легко поглинати саме резонансні лінії, збуджені іншими атомами даного елемента в зонах з більш високою температурою. Дійсно, у „холодних” атомів їх електрони знаходяться на нижньому рівні ($n=1$) і, поглинаючи відповідний квант енергії, електрон може перейти на найближчий рівень ($n=2$).

На явищі поглинання резонансних ліній ґрунтується один із сучасних методів кількісного спектрального аналізу – атомно-абсорбційна спектроскопія.

Для визначення складу досліджуваної проби за характерними лініями застосовують якісний спектральний аналіз, який базується на вивченні спектрів емісії.

Для повного аналізу достатньо помістити між електродами 0,1-1мг досліджуваної проби, створити електричну дугу і зафіксувати спектр. Спектр елемента може бути дуже складним, але для виявлення цього елемента в пробі достатньо виявити декілька ліній.

Перевагою спектрального аналізу є можливість за спектром невеликої проби речовини встановити наявність, а інколи і наближений вміст багатьох елементів. Якщо відомо основний склад проби і необхідно лише встановити наявність домішок, то під спектром досліджуваної речовини знімають спектр чистого зразка, що не містить домішок. Це значно полегшує розшифровку спектра, оскільки достатньо ідентифікувати лише ті лінії, які не повторилися у спектрі досліджуваної речовини. Інколи під спектром досліджуваної речовини знімають спектр шуканої домішки.

Абсолютна чутливість спектрального визначення деяких матеріалів складає 10^{-6} - 10^{-8} г.

Для якісного спектрального аналізу використовують самі чутливі лінії з малими потенціалами йонізації, так звані останні лінії. Це ті лінії, які при зменшенні вмісту елемента, який визначається, в пробі зникають в останню чергу. Вибір спектрального приладу визначається областю, де розташовані найбільш чутливі лінії досліджуваного елемента, а також дисперсією приладу, тобто його здатністю розділяти близько розташовані лінії.

Для розшифровки спектрів використовують таблиці спектральних ліній та атласи.

В основі кількісного спектрального аналізу лежить залежність між інтенсивністю ліній кожного елемента і концентрацією цього елемента у пробі:

$$I = a \cdot c^b,$$

де I – інтенсивність спектральної лінії;

c – концентрація елемента в пробі;

a і b – постійні, які залежать від швидкості надходження даного елемента з проби у хмару розряду, умов збудження та самопоглинання спектральних ліній.

Умови збудження можуть змінюватися у кожному новому досліді через коливання напруги електричної мережі, через зміну відстані між електродами, між якими виникає електрична дуга, або різного стану поверхні електродів та ін. Тому вимірювання абсолютної інтенсивності ліній, як правило, не може бути використано для кількісного аналізу. У більшості випадків вимірюють відносну інтенсивність спектральних ліній досліджуваного елемента I_1 і елемента порівняння I_2 . Елементом порівняння може бути елемент проби або спеціально введений елемент. Розрахунок проводиться за формулою:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{ac^b}{I_2} = a'c^b, \quad \text{де} \quad a' = \frac{a}{I_2}.$$

У спектральному аналізі особливі вимоги ставляться до спектральних ліній. Абсолютною чутливістю називають найменшу концентрацію елемента, яка може бути виявленою за даною спектральною лінією. Проте, лінії, що характеризуються високою чутливістю, не завжди придатні для кількісного аналізу. Найбільш чутливими є резонансні лінії, які відповідають переходу електрона з нормального у найближчий збуджений стан. Такі лінії легко збуджуються у будь-якому полум'ї, але вони легко і самообертаються: випромінювання даної довжини хвилі поглинаються атомами того ж елемента в холодних частинах полум'я. тому для них не існує пропорційності між їх інтенсивністю та вмістом елемента в пробі.

Інші лінії залежать від випадкових коливань умов розряду. При визначенні домішок необхідно вибирати такі лінії, на які не накладалися б лінії основного матеріалу, а також інших елементів, що знаходяться в пробі.

Як лінію порівняння для визначення домішок часто беруть слабку лінію основного матеріалу. Інколи буває доцільно ввести в досліджуваний матеріал точну кількість іншого елемента, який не міститься у цих матеріалах. Лінії введеного елемента використовують як лінії порівняння. Лінію порівняння вибирають таким чином, щоб під впливом різних умов розряду інтенсивність її змінювалася приблизно так же, як інтенсивність ліній елемента, що визначається.

Як вже зазначалось, полум'яна фотометрія є частиною емісійного спектрального аналізу. Цей метод базується на термічному збудженні атомів у полум'ї і прямому вимірюванні інтенсивності випромінювання за допомогою фотоелемента або фотопомножувача. Для виділення випромінювання з певною довжиною хвилі використовують монохроматори або відповідні світлофільтри. Температура полум'я, яке використовується в полум'яній фотометрії, невелика і залежить від того, які гази застосовують для цього. При горінні у повітрі ацетилену досягається температура 2100-2400°C, водню – 2000-2100°C, пропану – 1300-2000°C, бутану – 1300-1900°C.

Полум'янофотометричне визначення Натрію і Калію проводиться за лініями Na589,0 та 589,6 і K765,5 та 769,9 нм. Для виділення випромінювання цих ліній використовують світлофільтри з вузькою

смугою пропускання при довжині хвилі лінії, яка випромінює. Ці світлофільтри пропускають випромінювання одного елемента і затримують випромінювання інших елементів.

Розчин, що аналізується, розпиляється потоком повітря у розпилювачі типу пульверизатора. Краплини розчину осідають на стінках камери розпилювача і стікають у відстійник, а утворений аерозоль досліджуваного розчину подається у змішувач, де змішується з горючим газом. Потім суміш подається на пальник.

Випромінювання полум'я збирається лінзою і сферичним дзеркалом, подається через діафрагму і світлофільтр на фотоелемент. Сила фотоструму вимірюється гальванометром.

§ 75. Атомно-абсорбційний спектральний аналіз

Атомно-абсорбційний спектральний метод аналізу запропонував у 1955р. Уолш.

Суть цього методу полягає у наступному.

При поглинанні кванта світла $h\nu$ вільний атом A переходить у збуджений стан A^* :

$$A + h\nu = A^*,$$

де h – постійна Планка;

ν – частота, яка визначається умовою частот Бора,

$$\nu = \frac{E_{A^*} - E_A}{h},$$

де E_{A^*} і E_A – енергія атома в збудженому і основному станах відповідно.

Найбільш вірогідною зміною енергетичного стану атома при збудженні є його перехід на рівень, найближчий до основного енергетичного стану, тобто резонансний перехід. Якщо на незбуджений атом направити випромінювання з частотою, що дорівнює частоті резонансного переходу, кванти світла будуть поглинатися атомами і інтенсивність випромінювання буде зменшуватися. Ці явища лежать в основі атомно-абсорбційної спектроскопії. Таким чином, якщо в емісійній спектроскопії концентрація речовини визначається за інтенсивністю випромінювання, яке прямо пропорційне числу збуджених атомів, то в атомно-абсорбційній спектроскопії аналітичний сигнал (зменшення

інтенсивності випромінювання) пов'язаний з числом незбуджених атомів.

На основі розрахунків впливає, що число атомів у збудженому стані незначне у порівнянні з числом атомів на основному (нижньому) рівні і не перевищує 1-2% від загального числа атомів. У зв'язку з цим атомно-абсорбційний аналіз вигідно відрізняється від емісійного, оскільки за рівних умов величина аналітичного сигналу пов'язана з більшим числом атомів, ніж в емісійній спектроскопії, а це означає, що величина сигналу у меншій мірі залежить від випадкових коливань в режимі роботи вузлів атомно-абсорбційного спектрофотометра.

Як джерело випромінювання в атомно-абсорбційній спектроскопії використовують здебільшого лампу з катодом, який містить досліджуваний елемент. Катод такої лампи виготовляють у вигляді металічного стаканчика, в якому відбувається випаровування речовин і збудження атомів елементів внаслідок електричного розряду в атмосфері інертного газу під невеличким тиском. Катоди, виготовлені з елементів з відносно низькими температурами плавлення, легко руйнуються. Для визначення таких елементів використовують графітові катоди, просочені солями елементів, які визначаються. Анод у вигляді металічного стрижня розміщують поряд з катодом і обидва електроди вміщують у скляний балон зі скляним або кварцовим віконцем. Лампа живиться струмом від високоточного випрямляча-стабілізатора, який дає напругу 500-600В з коливаннями, які не перевищують сотих часток відсотка.

Пара матеріалу катода та інших речовин, що знаходяться на внутрішній поверхні катода, попадають у плазму внаслідок катодного розпилювання і випаровування у процесі розряду при напрузі 200-300В і силі струму 5-30мА. У спектрі свічення при температурі близько 800К у порожнинному катоді спостерігаються резонансні частоти цих елементів.

Зменшення інтенсивності резонансного випромінювання в умовах атомно-абсорбційної спектроскопії підпорядковується експоненціальному закону спаду інтенсивності в залежності від довжини шару і концентрації речовини, що аналогічний закону Бугера-Ламберта-Бера. Якщо I_0 – інтенсивність падаючого монохроматичного світла, а I – інтенсивність цього світла після проходження крізь полум'я, то величину $\lg \frac{I_0}{I}$ можна назвати

оптичною густиною. Залежність оптичної густини від концентрації досліджуваної речовини виражається рівнянням:

$$\lg \frac{I_0}{I} = D = k \cdot l \cdot c,$$

де k – коефіцієнт поглинання світла;

l – товщина світлопоглинаючого шару (полум'я)

c – концентрація.

Згідно рівняння, оптична густина прямо пропорційна концентрації речовини. Проте, у дійсності виявляється, що залежність оптичної густини від концентрації не завжди буває строго лінійною. Відхилення від лінійності викликано різними причинами, серед яких найбільш суттєвими є нестабільність роботи спектрофотометра, немонохроматичність ліній емісії, викликана зверхтонкою структурою, утворення уylum'ї різних сполук досліджуваного елемента з киснем чи супутніми елементами та ін. Тому у практиці аналізу здебільшого застосовують метод градуювального графіка або метод добавок.

У методі градуювального графіка вимірюють оптичну густина декількох стандартних розчинів і будують графік у координатах: оптична густина – концентрація. Потім у тих же умовах визначають оптичну густина досліджуваного розчину і за градуювальним графіком знаходять її концентрацію.

За методом добавок спочатку вимірюють оптичну густина D_X , потім у досліджуваній розчин вводять певний об'єм стандартного розчину і знову вимірюють оптичну густина $D_{(X+\text{стандарт})}$. Якщо $c(X)$ – концентрація досліджуваного розчину, а $c(\text{стандарт})$ – стандартного, то:

$$D_X = k \cdot l \cdot c(X); D_{(X+\text{стандарт})} = k \cdot l \cdot (c(X) + c(\text{стандарт})).$$

Враховуючи, що k і l однакові, маємо:

$$\frac{D_X}{D_{(X+\text{стандарт})}} = \frac{c(X)}{c(X) + c(\text{стандарт})}.$$

Звідки:

$$c(X) = \frac{D_X}{D_{(X+\text{стандарт})} - D_X}.$$

Методи атомно-абсорбційної спектроскопії використовуються для аналізу практично будь-якого технічного чи природного об'єкту, особливо там, де необхідно визначити незначний вміст елементів.

Методики атомно-абсорбційного визначення розроблені більш ніж для 70 елементів, зокрема Mg, Zn, Cu, Ca, Pb, Fe, Ag, Ni, Hg, Cd, Bi та ін. За цим методом аналізують метали, сплави, різні концентрати. Наприклад, у золоті визначають вміст срібла, свинцю, міді і цинку при їх наявності $10^{-4}\%$. Ці методики застосовуються для визначення Zn, Fe, Mg, Cu та ін. елементів у ґрунтах, добривах, рослинах та інших об'єктах при вмісті елементів порядку 10^{-4} - $10^{-5}\%$. Атомно-абсорбційний метод застосовується також у клітинних і біологічних аналізах на Плюмбум, Меркурій, Бісмут, Кадмій та інші елементи.

Атомно-абсорбційним методом не можна визначити елементи, резонансні лінії яких лежать у далекому ультрафіолеті (Карбон, Фосфор, галогени та ін.).

Суттєвим недоліком метода є неможливість одночасного визначення декількох елементів.

§ 76. Нефелометричний та турбідиметричний методи аналізу

Нефелометричний та турбідиметричний методи застосовують для аналізу суспензій, емульсій і інших мутних середовищ. Інтенсивність світлового потоку, що проходить крізь такі середовища, зменшується внаслідок розсіювання та інших процесів взаємодії світла із завислими частинками.

Суть нефелометричного та турбідиметричного методів аналізу полягає в тому, що досліджуваний компонент переводять у малорозчинну сполуку, яка знаходиться в рідині в завислому стані, та вимірюють інтенсивність розсіяного світла або послаблення світлового потоку цією суспензією.

Якщо вміст речовини знаходять за інтенсивністю розсіяного світла, то такий метод називається *нефелометричним*. Метод визначення вмісту речовини за послабленням суспензіями світлового потоку називається *турбідиметричним*. У даних методах аналізу інтенсивність світлового потоку змінюється, але спектральна характеристика його залишається постійною.

У нефелометрії та турбідиметрії застосовують реакції осадження, основними вимогами до яких є утворення практично нерозчинного продукту реакції, який повинен знаходитися не у вигляді осаду, а у вигляді завислих частинок (суспензії).

Світло розсіюється частинками, розміри яких більші за довжину хвилі світла, яке падає на них. Інтенсивність розсіяного світла цими частинками описується законом Релея:

$$I = I_0 \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_2^2} \cdot \frac{NV_i^2}{\lambda^4 r^2} (1 + \cos^2 \beta),$$

де n_1 і n_2 – показники заломлення частинок та середовища відповідно;

N – загальне число світлорозсіюючих частинок

V_i – об'єм частинки, що розсіює світло (форма частинки приймається за кулю);

λ – довжина хвилі падаючого світла;

r – відстань до приймача розсіяного світла;

β – кут між падаючим та розсіяним світлом.

За наявності в суспензії крупних частинок, діаметр яких вимірюється десятками нанометрів, закон Релея не виконується. У такому разі зв'язок між концентрацією та інтенсивністю світлорозсіювання установлюють за калібрувальними графіками. При дослідженні заданої системи показники заломлення n_1 і n_2 залишаються постійними, величини r і β визначаються конструкцією приладу і теж не змінюються. За цих умов рівняння набуває вигляду:

$$I = kI_0 \frac{NV_i^2}{\lambda^4}.$$

З цієї формули видно, що чим менша довжина хвилі падаючого світла, тим інтенсивніше розсіюється світло частинками суспензії.

Концентрація, за визначенням, є числом частинок в одиниці об'єму:

$$c = \frac{N}{N_A \cdot V},$$

де V – об'єм суспензії;

N_A – постійна Авогадро;

N – загальне число світлорозсіюючих частинок.

Підставляючи значення c у рівняння $I = kI_0 \frac{NV_i^2}{\lambda^4}$, отримуємо:

$$I = kI_0 \frac{N_A \cdot c \cdot V \cdot V_i^2}{\lambda^4}.$$

При постійних значеннях об'єму суспензії V , об'єму світлорозсіюючої частинки V_i , довжини хвилі падаючого світла λ рівняння набуває вигляду:

$$I = k'I_0c; \text{ або } \frac{I}{I_0} = k'c.$$

Рівняння показує, що відношення інтенсивності розсіяного світла до інтенсивності падаючого пропорційно концентрації завислих частинок.

Для вимірювання інтенсивності розсіяного світла користуються приладами нефелометрами, які мало відрізняються від фотоелектроколориметрів, а послаблення світлового потоку в турбідиметрії вимірюється фотоелектроколориметрами.

Методами нефелометрії та турбідиметрії визначають дуже малі концентрації йонів, які утворюють малорозчинні сполуки. Так, сульфат-іони визначають у вигляді суспендованого барій сульфату, хлорид-іони – у вигляді завислого у воді аргентум хлориду та ін.

Нефелометрія та турбідиметрія відзначаються високою чутливістю, що важливо по відношенню до тих елементів або йонів, для яких відсутні кольорові реакції та неможливо застосувати колориметричні методи.

§ 77. Запитання для самоперевірки та контрольні запитання з оптичних методів аналізу

1. У яких діапазонах довжин хвиль електромагнітного випромінювання знаходиться ближня ультрафіолетова область, видима область, ближня інфрачервона область?
2. За яких умов атомом чи молекулою відбувається поглинання або випромінювання світла певної довжини хвилі?
3. Що означають величини E_1 та E_2 у рівнянні $E = E_1 - E_2 = h\nu$?
4. Як називається група атомів у молекулі, що дає вклад у спектр її поглинання, тобто здатна поглинати електромагнітне випромінювання?
5. Що таке батохромний і гіпсохромний ефекти?
6. Що таке коефіцієнт світлопропускання поглинаючого середовища? Наведіть відповідну формулу вираження цієї величини.

7. Що таке величина поглинання або екстинкції поглинаючого середовища? Наведіть відповідну формулу вираження цієї величини.
8. Наведіть вираження основного закону фотометрії Бугера-Ламберта-Бера. Які залежності він встановлює?
9. Що таке оптична густина поглинаючого середовища і як вона позначається?
10. Який фізичний зміст коефіцієнта молярної екстинкції речовини, що поглинає світло, при певній довжині хвилі падаючого світла?
11. Чому при визначенні концентрації розчиненої речовини за величиною оптичної густини розчину слід брати тільки розведені розчини?
12. За яких умов буде мати місце нелінійна залежність між величиною екстинкції і молярною концентрацією розчину?
13. Що таке монохроматичне світло? Який обов'язковий параметр треба вказувати, застосовуючи значення молярного коефіцієнта екстинкції?
14. Яким чином у спектрофотометрії досягається монохроматичне світло? Якого типу бувають такі пристрої?
15. Які найбільш важливі параметри монохроматорів?
16. Які кювети у спектрофотометрах застосовують при роботі у ближній УФ-області?
17. Які пристрої використовують для перетворення світлової енергії в електричні сигнали у спектрофотометрах і фотоелектроколориметрах?
18. Чим відрізняється фотоколориметрія від спектрофотометрії?
19. Чому у фотоколориметрії закон Бугера-Ламберта-Бера виконується не повністю?
20. Від яких факторів залежить точність аналізу у фотоколориметрії?
21. За яким принципом вибирають світлофільтри у фотоколориметрії?
22. Назвіть види люмінесценції та дайте коротку характеристику їх.
23. На чому базується фотоколориметричний аналіз?
24. У чому сутність закону Стокса-Ломмеля?
25. Що таке енергетичний і квантовий виходи люмінесценції?
26. За яких умов буде надійніше визначення речовини флуоресцентним методом?
27. Від яких факторів залежить інтенсивність флуоресценції?
28. На якому показнику базується рефрактометричний аналіз?

29. Від яких факторів залежить величина відносного показника заломлення?
30. Яким чином позначається значення температури і довжини хвилі світла, при яких вимірювався відносний показник заломлення?
31. Яка залежність існує між концентрацією розчину речовини та відносним показником заломлення світлового променя, що падає на цей розчин?
32. У чому сутність поляриметричного аналізу?
33. Що таке поляризоване світло і що таке площина поляризації поляризованого світла?
34. Які речовини називаються оптично активними і як це позначається?
35. З чим пов'язана оптична активність речовин?
36. Від чого залежить величина кута обертання площини поляризації поляризованого світла?
37. За якою формулою розраховують концентрацію в розчині оптично активної речовини у поляриметрії?
38. Яку величину використовують для ідентифікації оптично активних речовин?
39. На чому базується інтерферометричний метод аналізу?
40. Як пов'язано зміщення смуг інтерференції з показником заломлення досліджуваного розчину?
41. У чому сутність емісійного спектрального аналізу?
42. Якими способами збуджують атоми і молекули у емісійному спектральному аналізі?
43. Що таке спектр емісії і які бувають емісійні спектри?
44. Що таке полум'яна фотометрія і яка область її застосування?
45. Що таке резонансні лінії і які їх недоліки?
46. Як здійснюється ідентифікація елемента за спектральним аналізом? Які лінії спектру використовуються для якісного аналізу?
47. Які розрахунки лежать в основі кількісного спектрального аналізу?
48. Чому резонансні лінії мало придатні для кількісного визначення елемента в пробі?
49. За лініями яких довжин хвиль проводиться визначення Натрію і Калію за методом полум'яної фотометрії?

50. Які пристрої використовують для виділення випромінювання з певною довжиною хвилі у полум'яній фотометрії?
51. У чому суть атомно-абсорбційного спектрального аналізу?
52. У чому відмінність між емісійною і атомно-абсорбційною спектроскопією?
53. Які джерела випромінювання застосовуються в атомно-абсорбційній спектроскопії?
54. Яка область застосування атомно-абсорбційної спектроскопії?
55. У чому суть турбідиметричного та нефелометричного методів аналізу?
56. Які реакції придатні для кількісного визначення речовин методами турбідиметрії та нефелометрії?
57. За яким законом описується інтенсивність розсіювання світла високодисперсною суспензією? Навести математичне вираження цього закону.
58. Яка залежність між довжиною хвилі падаючого світла та інтенсивністю розсіювання його частинками суспензії?
59. Представити математичне вираження залежності інтенсивності розсіяного світла від інтенсивності падаючого світла і концентрації завислих частинок.
60. Які області застосування турбідиметрії і нефелометрії в аналізі?

Розділ 15

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Електрохімічні методи аналізу ґрунтуються на залежності електричних параметрів (сили струму, напруги, рівноважних електродних потенціалів, електричної провідності, кількості електрики, що пройшла через розчин) від концентрації досліджуваної речовини у розчині.

§ 78. Кондуктометрія

Кондуктометричний метод аналізу ґрунтується на вимірюванні електричної провідності розчинів у залежності від концентрації електролітів у розчині.

Електрична провідність розчинів електролітів обумовлена рухом йонів під дією зовнішнього джерела напруги. Електропровідність розчину є величиною оберненою електричному опору:

$$L = \frac{1}{R}.$$

Одиницею електропровідності є обернений Ом – Сименс. $1 \text{ См} = 1 \text{ Ом}^{-1}$.

В електричному полі руху йонів заважають молекули розчинника, а також протилежно заряджені йони. Результатом такої гальмуючої дії є опір R розчину електроліту, який на відстані l між електродами з поверхнею S визначається за формулою:

$$R = \rho \frac{l}{S}.$$

Величина ρ , яка дорівнює опору куба з довжиною ребра 1 см, називається *питомим опором*, а зворотна їй величина називається *питомою електропровідністю* κ :

$$\kappa = \frac{1 \text{ См}}{\rho \text{ см}}$$

κ – електропровідність 1 см^3 розчину, що знаходиться між електродами площею 1 см^2 , відстань між якими 1 см:

$$\kappa = \alpha \cdot c \cdot F \cdot (Z_+ \cdot U_+ + Z_- \cdot U_-),$$

де α – ступінь дисоціації електроліту;

c – концентрація електроліту, моль/см³;

F – число Фарадея (96500 Кулонів);

U_+ ; U_- – рухливості катіонів та аніонів при напрузі електричного поля в 1 В/см;

Z_+ ; Z_- – заряди катіонів та аніонів.

Питома електропровідність розчину електроліту κ збільшується із зростанням концентрації до певної межі, а потім знижується, що обумовлено зменшенням рухливості йонів при збільшенні їх концентрації у розчині.

Більш зручною характеристикою розчину електроліту є його *еквівалентна електропровідність* λ (См·см²/моль-екв.) – провідність шару електроліту товщиною 1 см, що розміщений між електродами такої площі, щоб об'єм електроліту між ними містив 1 моль розчиненої речовини.

Питома та еквівалентна електропровідності зв'язані між собою рівнянням:

$$\lambda = \kappa \cdot 1000 / c = \kappa \cdot V,$$

де c – концентрація розчину електроліту, моль/см³;

V – об'єм розчину, в якому знаходиться 1 моль речовини, см³;

Ця величина називається розведенням розчину.

Молярна електропровідність розчину електроліту збільшується з розведенням і досягає максимуму при нескінченному розведенні, що називається *граничною електропровідністю*, або *електропровідністю при нескінченному розведенні розчину* λ_∞ , яка залежить від природи електроліту і температури та дорівнює сумі граничних молярних електропровідностей катіонів та аніонів:

$$\lambda_\infty = \lambda_\infty^+ + \lambda_\infty^-.$$

Із збільшенням концентрацій молярна електропровідність розчину зменшується.

Зменшення еквівалентної електропровідності розчинів сильних електролітів згідно з теорією Дебая-Онзагера пояснюється ефектами електрофоретичного та релаксаційного гальмування. Обидва ефекти пов'язані з наявністю навколо йона йонної атмосфери з йонів протилежного заряду. Електрофоретичний ефект виникає внаслідок того, що центральний йон в електричному полі рухається в одному напрямку, а йонна атмосфера, що має протилежний знак заряду, рухається в протилежному напрямку і гальмує рух йона. Релаксаційне гальмування обумовлено процесами руйнування йонної атмосфери в одному місці та створення нової йонної атмосфери в іншому місці по шляху переміщення в електричному полі йона. За цією теорією залежність еквівалентної електропровідності розчину від концентрації описується рівнянням:

$$\lambda = \lambda_{\infty} + (A\lambda_{\infty} + B)\sqrt{c},$$

де A – коефіцієнт, що характеризує електрофоретичний ефект;
 B – коефіцієнт релаксації.

A і B залежать від температури, в'язкості розчину, діелектричної проникності розчинника і розраховуються теоретично.

Закон адитивності електропровідності розчинів електролітів при нескінченному розведенні, що описується рівнянням:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-},$$

встановлений Ф. Кольраушем і називається *законом незалежного руху йонів*.

Числові значення рухливості йонів у водному розчині кімнатної температури знаходяться у межах від 30 до 70 $\text{См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}\cdot\text{екв.}$ і лише у йонів H^{+} і OH^{-} вони є аномальними ($\lambda_{\infty}(\text{H}^{+})=350 \text{ См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}\cdot\text{екв.}$; $\lambda_{\infty}(\text{OH}^{-}) = 199 \text{ См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}\cdot\text{екв.}$), що пов'язано з особливим механізмом переміщення цих йонів в електричному полі за участі у цьому процесі молекул води. У неводних розчинах рухливість йонів H^{+} і OH^{-} не відрізняється від рухливості інших йонів.

На електропровідність розчинів слабких електролітів у залежності від їх концентрації впливають не тільки електрофоретичний та релаксаційні ефекти, як це має місце в розчинах сильних електролітів, але і збільшення з розведенням розчину дисоціації слабого електроліту, що призводить у розведених розчинах до більш швидкого, ніж в розчинах сильних електролітів,

підвищення електропровідності. Ця особливість використовується інколи для визначення констант дисоціації слабких електролітів за значеннями електропровідності їх розчинів.

Якщо розчин знаходиться в електричному полі високої частоти (порядку декількох десятків мегагерц), то при цьому проявляються ефекти молекулярної або деформаційної та орієнтаційної поляризації.

Під дією електричного поля електрони будь-якої молекули будуть відтягуватися в бік позитивно зарядженого електрода, а ядра – в бік негативно зарядженого. Це явище називається молекулярною або деформаційною поляризацією. Полярні молекули в електричному полі проявляють також орієнтаційну поляризацію, яка полягає в тому, що дипольні молекули орієнтуються вздовж поля. Поляризація обох типів викликає короткочасний електричний струм, який називається струмом зміщення. Крім того, поляризація молекул призводить до суттєвої зміни діелектричної і магнітної проникності розчину.

Кондуктометричні методи аналізу бувають декількох видів.

Пряма кондуктометрія базується на вимірюванні питомої електропровідності κ розчинів електролітів у спеціальних кондуктометричних комірках, у яких є два платинових електрода. Для визначення вмісту солей у водних розчинах, природних водах використовують також кондуктометричні комірки наливного типу з графітовими електродами. У певних межах концентрацій розчинів спостерігається прямо пропорційна залежність між κ і концентрацією електролітів. У прямій кондуктометрії вимірювання проводяться з використанням змінного струму з частотою 50-10000 Гц, що дозволяє уникнути поляризації електродів при вимірюванні.

Низькочастотне кондуктометричне титрування застосовується для визначення точки еквівалентності у процесі титрування за різкою зміною електропровідності розчину під час його титрування. У кондуктометричному титруванні застосовують реакції нейтралізації, комплексоутворення, окиснення-відновлення, осадження.

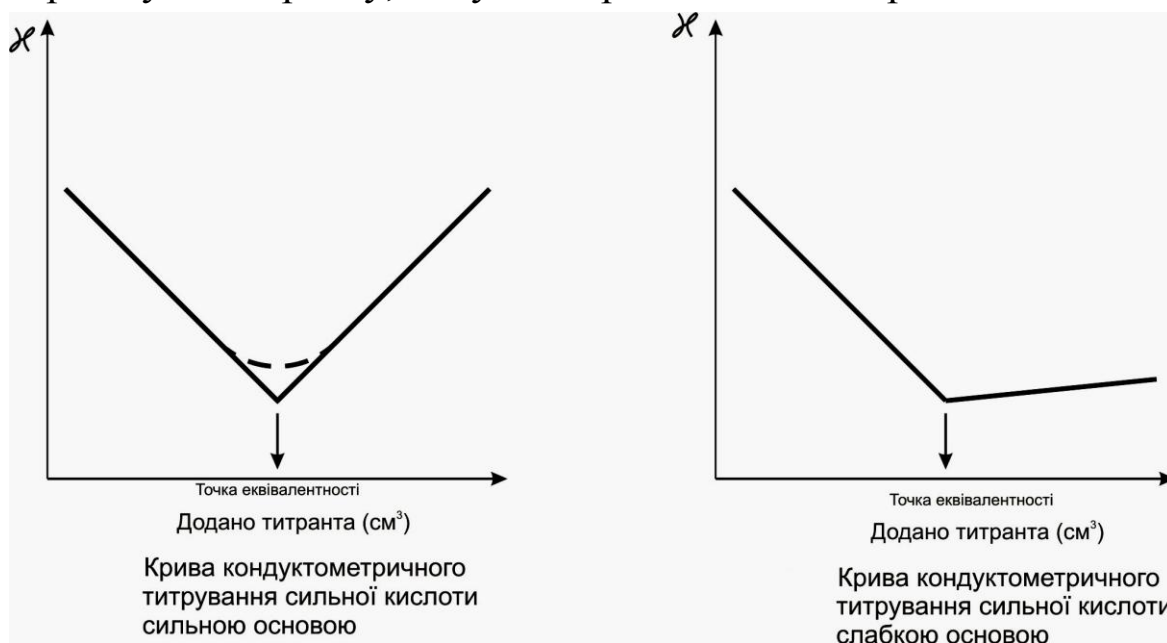
Точку еквівалентності визначають за перетином ділянок графіка титрування у координатах: κ – V (титранту). Для отримання достовірних результатів кондуктометричного титрування слід враховувати залежність питомої електропровідності κ від констант дисоціації всіх компонентів хімічної реакції, константи дисоціації розчинника, рухливості йонів, йонної сили розчину та ін.

Перевагами низькочастотного кондуктометричного титрування є:

- можливість диференційованого титрування суміші кислот або основ;
- титрування непрозорих або забарвлених розчинів;
- титрування солей, які слабо гідролізуються;
- висока чутливість (10^{-4} моль/дм³);
- достатньо висока точність аналізу (відносна похибка титрування порядку $\pm 2\%$).

Високочастотне кондуктометричне титрування засноване на вимірюванні високочастотної електропровідності розчину у процесі його титрування. Це варіант безконтактного кондуктометричного титрування, при якому досліджуваній розчин піддають дії електричного поля високої частоти (від 1 МГц до 100 МГц). При підвищенні частоти зовнішнього електричного поля електропровідність розчинів електролітів збільшується (ефект Дебая-Фалькенгагена), оскільки зменшується амплітуда коливання йонів у полі змінного струму. Поле високої частоти викликає деформаційну і орієнтаційну поляризацію молекул, в результаті чого виникають короточасні струми, що змінюють електропровідність, діелектричні властивості та магнітну проникність розчину. Таким чином, високочастотне титрування має більшу чутливість, ніж низькочастотне.

Точку еквівалентності знаходять за перетином прямолінійних ділянок графіка титрування. Форма графіка високочастотного кондуктометричного титрування залежить від частоти накладеного електричного поля, концентрацій досліджуваного розчину електроліту та титранту, типу електролітичної комірки.



Метод дозволяє проводити визначення до концентрацій 10^{-5} моль/дм³, відносна похибка $\pm 2\%$.

Перевагою є те, що електроди не контактують з досліджуваним розчином. Вони розташовані на зовнішній стороні скляної кондуктометричної комірки, тому електроди не поляризуються, не взаємодіють хімічно з компонентами розчину, можуть бути виготовлені з будь-якого металу. За цим методом можна аналізувати агресивні розчини, пасти, емульсії.

§ 79. Потенціометричні методи аналізу

Потенціометричний метод ґрунтується на визначенні електрорушійної сили гальванічного елемента, що складається з індикаторного електрода та електрода порівняння, в залежності від концентрації у розчині електроліту (активності у розчині електроліту) досліджуваного йона.

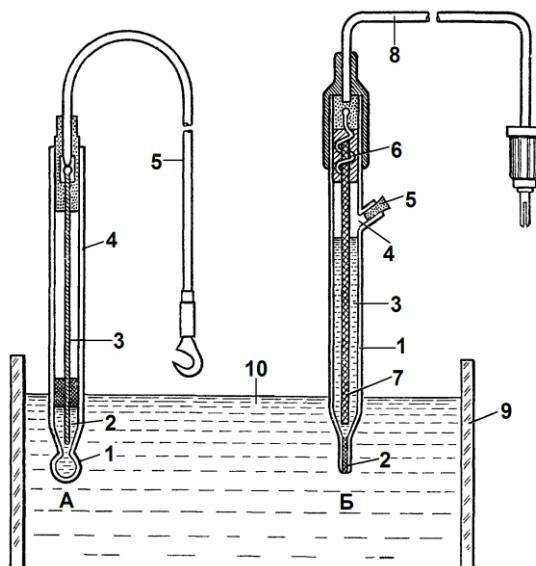


Рис.5. Електродна система для визначення активності йонів у досліджуваному розчині:

- | | |
|--|--|
| А – індикаторний електрод; | Б – електрод порівняння |
| 1 – кулька із йонселективного скла; | 1 – скляний корпус; |
| 2 – розчин 0,1 М НСІ; | 2, 7 – азбестова нитка; |
| 3 – хлорований срібний дріт; | 3 – насичений розчин КСІ; |
| 4 – скляний балон; | 4 – отвір для заливки КСІ; |
| 5 – вивідний контакт індикаторного електрода | 5 – гумова пробка; |
| | 6 – хлорований срібний дріт; |
| | 8 – вивідний контакт електрода порівняння; |
| | 9 – стаканчик; |
| | 10 – досліджуваний розчин |

Індикаторним називається електрод, потенціал якого залежить від концентрації досліджуваного розчину (активності досліджуваного йона) і визначається за рівнянням Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_+,$$

де E^0 – стандартний електродний потенціал – потенціал електрода відносно розчину, де відповідні йони мають активність, що дорівнює одиниці;

R – універсальна газова стала;

T – абсолютна температура;

F – стала Фарадея $F \approx 96491$ Кулон/моль-екв.

n – заряд досліджуваного йона;

a_+ – активність досліджуваного йона.

У розведеному розчині замість активностей можна взяти концентрації.

Підставляючи значення R , F , взявши температуру $T=298K$ ($25^\circ C$) і перейшовши до десяткових логарифмів, отримаємо:

$$E = E^0 + \frac{0,0591}{n} \lg c.$$

Електродом порівняння називається електрод, потенціал якого має постійне значення.

Основним електродом порівняння є стандартний водневий електрод, для якого прийнято вважати $E^0=0$ В.

Працювати з водневим електродом незручно. Простіше працювати з каломельним електродом порівняння, оскільки його потенціал відносно водневого електрода точно відомий.

Як електрод порівняння можна використати хлоросрібний електрод. Хлоросрібний електрод складається із срібного дроту, покритого рівномірним шаром $AgCl$ у розчині, що містить KCl насичений розчин.

Електроди порівняння є слабо поляризованими, потенціал яких не змінюється під час проведення потенціометричного вимірювання, а зміна електрорушійної сили електродної пари буде залежати тільки від потенціалу другого електрода пари – індикаторного електрода.

Індикаторні електроди можуть бути металеві та мембранні. До мембранних йонселективних електродів відносяться скляні, з рідкими, твердими мембранами.

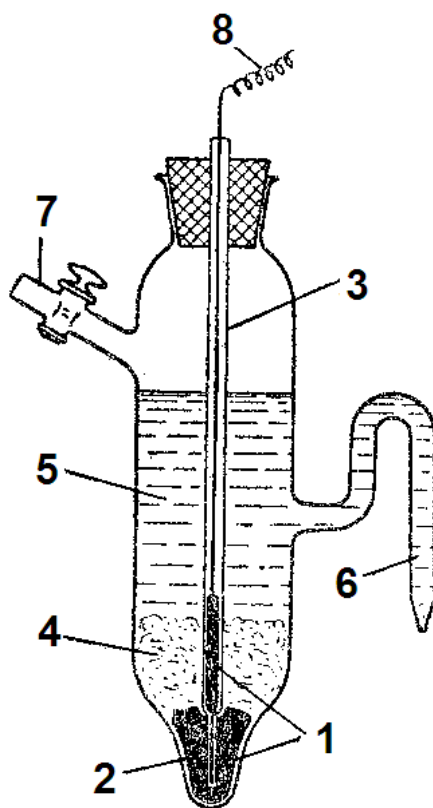


Рис. 6. Каломельний електрод.

- 1 – шар ртуті; 2 – платиновий дріт для контакту; 3 – скляна трубка;
 4 – паста з каломелі; 5 – насичений розчин KCl; 6 – сифон; 7 – бокова трубка;
 8 – мідний дріт для включення електрода до приладу.

Скляні електроди виготовляються з тонкого літєво-кальці-алюмосилікатного скла у вигляді кульки. Всередині електрода розташований електрод порівняння, занурений у розчин з фіксованим pH . Загальний потенціал скляного електрода складається з трьох потенціалів: потенціалу внутрішнього електрода порівняння, потенціалу асиметрії та потенціалу, обумовленого різницею концентрацій H^+ по обидва боки скляної мембрани. При цьому величини двох перших потенціалів є сталими для певного електрода. Величина третього потенціалу є змінною, оскільки при зануренні скляної мембрани в розчин йони Na^+ із скла в процесі йонного обміну заміщуються еквівалентною кількістю йонів H^+ з розчину. Таким чином, скляна мембрана являє собою електрод, який є оборотним стосовно йонів H^+ і, отже, може бути використаний для вимірювання концентрації йонів H^+ , тобто pH розчину.

Електрохімічний ланцюг має такий вигляд:

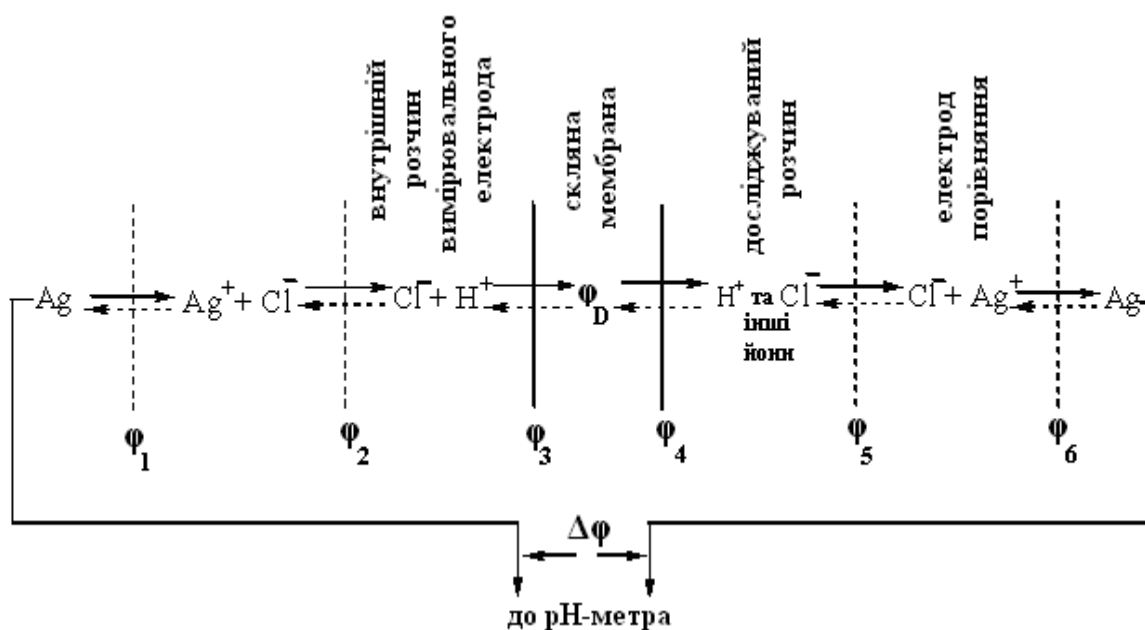


Рис. 7. Електрохімічний ланцюг.
φ₄ описується законом Нернста.

Електрорушійна сила ланцюга дорівнює різниці потенціалів електрода порівняння та індикаторного електрода:

$$E_{PC} = E_{нор} - E_{інд} + E_{\delta}$$

Де E_{δ} – дифузійний потенціал, що виникає на межі розділу двох рідинних фаз електрохімічного ланцюга.

Для сольового містка використовують солі з близькими значеннями рухливості катіона та аніона. Найчастіше це насичений розчин KCl. У такому разі E_{δ} практично дорівнює нулю.

Потенціометричні методи аналізу поділяються на пряму потенціометрію або йонометрію та потенціометричне титрування.

Пряма потенціометрія (йонометрія) базується на визначенні концентрації досліджуваного йона за величиною E_{PC} електрохімічного ланцюга з індикаторним електродом, селективним до цього йона. Для цього вимірюють E_{PC} ланцюга із стандартними розчинами та будують графік у координатах: E_{PC} –lgc. Потім вимірюють E_{PC} ланцюга з досліджуванним розчином і за графіком визначають концентрацію. У стандартні та досліджувані розчини попередньо вводять індиферентний електроліт з високою концентрацією для утворення постійної йонної сили розчину.

У деяких випадках градуують шкалу не у значеннях EPC , а безпосередньо у pH чи pNa , pK та ін.

Потенціометричний метод визначення концентрації йонів у розчині за допомогою йон-селективних електродів ґрунтується на вимірюванні електрохімічного потенціалу, зануреного в досліджуваний розчин зворотного електрода.

Вимірювання потенціометричним методом здійснюється при використанні електродів, які допомагають встановити процес перенесення або розділення зарядів, що виникають на межі розділу фаз.

При зануренні такого електрода в розчин електроліту, який містить однойменний із металом йон, виникає різниця потенціалів між електродом і розчином, яка залежить від активності йона металу.

Якщо електрод вкрити тонким шаром важкорозчинної сполуки (наприклад, $Ag/AgCl$), яка занурена в розчин з однойменним аніоном, то різниця потенціалів залежатиме від активності відповідного аніона в розчині.

У разі, якщо шар важкорозчинної сполуки містить другий катіон, який утворює з аніоном також важкорозчинну сполуку, але з більшою розчинністю, ніж розчинність сполуки металу електрода (наприклад, $Ag/Ag_2S/CuS$), різниця потенціалів буде залежати від активності другого катіона в розчині. Такі електроди дозволяють селективно визначати будь-який йон за наявності інших йонів у розчині.

Цей вид електродів виготовляється на основі напівпроникності мембран, які характеризуються підвищеною вибірковістю відносно певного типу йонів. Мембрана може бути гомогенною (монокристал, скло) і гетерогенною. У цьому випадку кристалічна речовина міститься в плівці полімеру.

Потенціометричне титрування ґрунтується на визначенні точки еквівалентності за зміною EPC потенціометричної комірки у ході титрування.

Точку еквівалентності визначають за інтегральною кривою титрування, яку будують у координатах: $EPC-V_T$ (об'єм титранту). У точці еквівалентності спостерігається перегин кривої титрування.

Будують диференційну криву титрування у координатах: $\frac{\Delta E}{\Delta V} - V_T$, де ΔE – зміна EPC при зміні об'єму титранту ΔV ; точка еквівалентності визначається як максимум кривої титрування.

Потенціометричне титрування дозволяє визначати точку еквівалентності при титруванні непрозорих і забарвлених розчинів. З

електрохімічних методів потенціометричні методи аналізу використовуються найчастіше; вони можуть бути повністю автоматизовані.

§ 80. Поляррографія

Поляррографічний метод дослідження запропонував у 1922р. чеський хімік Ярослав Гейровський.

Метод ґрунтується на вивченні явищ, які відбуваються на крапельно-ртутному катоді. Назва методу пов'язана з процесами поляризації, які виникають при пропусканні електричного струму крізь розчини електролітів.

У досліджуваній розчин опускають два електрода; один з них, як правило катод, має малу поверхню, наприклад краплю ртуті, що витікає з дуже тонкого капіляра. Анод являє собою шар ртуті з великою поверхнею на дні електролітичної посудини. Електроди сполучають з джерелом постійного струму і поступово підвищують напругу, спостерігаючи за зміною сили струму в залежності від прикладеної напруги. Ця залежність має нерівномірний характер і виражається кривою з перегинами – хвилями. Напруга, при якій виникають ці хвилі, залежить від складу електроліту і характерна для того чи іншого катіона. Висота цих хвиль залежить від концентрації йона, який відновлюється на катоді. Таким чином, за кривою залежності сили струму від прикладеної напруги в даних умовах можна визначити склад і концентрацію електроліту, тобто провести якісний та кількісний аналіз розчину.

В основі поляррографії лежить автоматична реєстрація сили струму при поступовому збільшенні напруги на електродах, занурених у досліджуваній розчин. У поляррографічному методі використовується явище концентраційної поляризації, яка виникає на електроді з малою поверхнею при пропусканні електричного струму крізь розчин електролітів. Зі збільшенням різниці потенціалів між електродами зростає сила струму, що проходить крізь розчин, та щільність струму на малому електроді. При цьому швидкість збідніння розчину в безпосередній близькості до поверхні малого електрода зростає, як і зростає опір проходженню струму на межі електрод – розчин.

У цілому, настає такий період, коли подальше підвищення різниці потенціалів не викликає помітного зростання сили струму, що проходить крізь розчин.

При сталій рухомій рівновазі, коли кількість відновлених йонів починає дорівнювати кількості йонів, що продифундували до ртутного катода, сила струму стає постійною. Таку силу струму, при якій досягається повний розряд усіх йонів досліджуваної речовини, які надходять у приелектродний простір за рахунок дифузії, називають *дифузійним або граничним струмом*. Швидкість дифузії речовини з розчину з вищою концентрацією у розчин з нижчою концентрацією пропорційна різниці концентрацій обох розчинів. Тому дифузійний струм пропорційний концентрації йона, що визначається, в розчині.

Чутливість полярографічного методу визначається величиною ємнісного струму та становить 10^{-5} моль/дм³, а відносна похибка визначень становить 3%. Це дозволяє досліджувати значно розведені розчини та невеликі об'єми – до 0,1-0,02 см³. Висока чутливість методу та швидкість аналізу дає можливість одночасно визначити якісний та кількісний склад досліджуваного розчину.

Полярографічний метод можна застосовувати при дослідженні сумішей без попереднього розділення речовин.

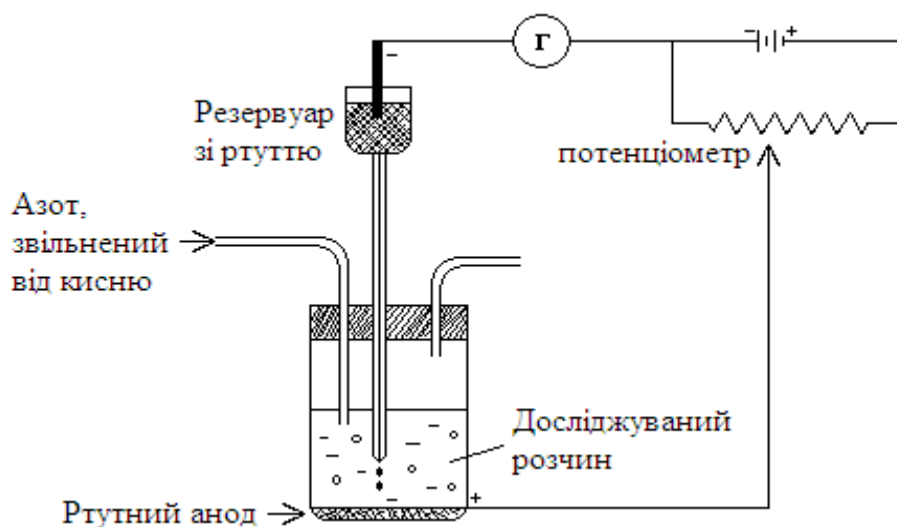


Рис. 8. Принципова схема полярографічної установки.

Вихідний отвір капіляра – 0,02-0,03 мм.

Швидкість витікання ртуті з капіляра – 1 крапля за 3-5 с.

Поверхня ртуті на дні електролізера значно більша за поверхню краплі катода, і при проходженні невеликих за величиною струмів потенціал анода залишається постійним, тобто електрод не поляризується.

Для полярографічних досліджень, як правило, використовуються автоматичні електронні полярографи, в яких полярографічні криві

записуються за допомогою самописця. Ці прилади мають високу чутливість, роздільну здатність і точність.

Залежність сили струму від напруги (полярограма) складається з декількох етапів. Спочатку сила струму незначна, але в міру зростання напруги вона зростає, оскільки заряджається ртутно-крапельний електрод, і електроліз не відбувається.

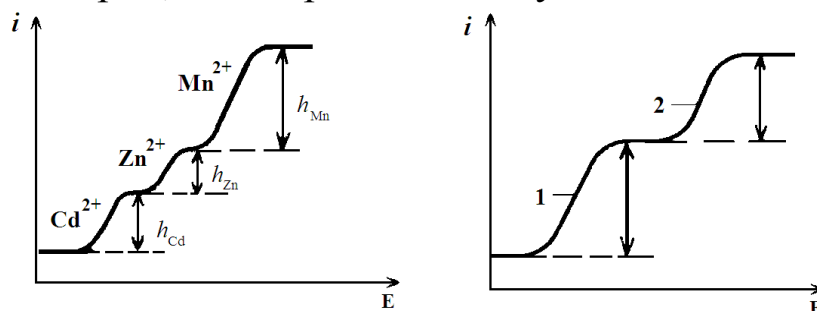


Рис. 9. Типові полярографічні хвилі.

Невелике збільшення різниці потенціалів до значення, при якому відновлюється йон, призводить до того, що в цій частині невелике зростання напруги супроводжується значним збільшенням сили струму. При більш значному збільшенню напруги сила струму досягає деякої постійної величини. Пов'язано це з тим, що всі йони речовини, що їх аналізують, у приелектродному шарі встигають розрядитися, і при цьому швидкість дифузії йонів відстає від швидкості розрядження йонів на катоді. У випадку, коли потенціал продовжує зростати до величини, при якій починається розрядка іншого різновиду йонів, виникає нова хвиля. Таким чином, висота полярографічної, або вольтамперної, хвилі характеризує граничний (дифузійний) струм, прямо пропорційний концентрації речовини, яка визначається.

При якісному аналізі зручним є використання потенціалу напівхвилі (потенціал середини полярографічної кривої, $E_{1/2}$), величина якого не залежить від концентрації досліджуваного електроліту, а залежить від природи йона, що відновлюється, і його можна використати для ідентифікації досліджуваної речовини.

Полярографічні хвилі властиві тим речовинам, які здатні відновлюватися чи окиснюватися на ртутно-крапельному електроді й утворювати солі з ртуттю.

Для аналізу інших речовин використовуються електроди іншої природи (вугільні, срібні, платинові) або застосовуються певні хімічні реакції, які відбуваються на електроді та здатні змінювати силу струму (кінетична хвиля).

Для збільшення електропровідності досліджуваного розчину, а також для пригнічення міграційного струму (переміщення йонів під дією електростатичного поля катода) застосовується індиферентний електроліт (фон), електроліз якого настає при більшій різниці потенціалів, ніж це потрібно для речовини, що визначається. Такі електроліти, що додаються до розчину, який аналізується, називаються *полярографічним фоном*. Застосування того чи іншого індиферентного електроліту залежить від розчинності та стійкості в ньому досліджуваної речовини. Індиферентний електроліт не повинен реагувати з досліджуваною речовиною і брати участь у електрохімічних процесах на електроді. Як індиферентні електроліти використовуються розчини солей лужних та лужноземельних металів, амонію, луѓи, кислоти в концентраціях, які набагато перевищують концентрацію речовини, що визначається.

Полярографічний метод дозволяє досліджувати як неорганічні, так і органічні речовини, здатні окиснюватися або відновлюватися на поверхні електродів при проходженні постійного електричного струму. За допомогою полярографії можна виявляти наявність і концентрацію амінокислот, гормонів, вітамінів, багатьох фармацевтичних препаратів.

§ 81. Амперометричне титрування

Амперометричне титрування – це метод об'ємного аналізу, у якому індикатором є полярографічний пристрій. У цьому методі відбувається реєстрація зміни сили струму в залежності від зміни концентрації електроактивної речовини. При цьому кінцевою точкою титрування є зменшення величини граничного струму до нуля, або, навпаки, до початку зростання сили струму від нульового значення. Титрування проводиться при постійному потенціалі, який повинен відповідати граничному дифузійному струму електроактивної речовини, що визначається.

В амперометричному титруванні, як і в полярографії, може буде використаний ртутно-крапельний електрод, але в більшості випадків застосовуються тверді мікроелектроди (платинові, графітові та ін.), які розширюють можливість використання різноманітних анодних реакцій. Крім того, титрування можна здійснювати з двома поляризованими електродами, в яких різниця потенціалів залежить

від ступеня оборотності електродних процесів з участю реагенту та речовини, що визначається.

Метод амперометричного титрування у порівнянні з полярографією має ряд переваг: дуже велика точність дозволяє визначати до 10^{-6} моль/дм³ речовини, тобто у 10 разів більше чутливості звичайної полярографії; для аналізу можна брати досить розведені розчини (до 0,001 моль/дм³), а також забарвлені та каламутні розчини. На результати аналізу не впливають температура, фон, характеристика капіляра, оскільки при визначенні важлива не абсолютна величина граничного струму, а його зміна. Зміна під час титрування потенціалу окиснення або відновлення дозволяє вести роздільне титрування декількох компонентів суміші. За допомогою амперометричного титрування можна проводити аналіз без вилучення кисню з розчину.

§ 82. Кулонометричний аналіз

Цей аналіз заснований на тому, що проводиться електроліз досліджуваної речовини в розчині і при цьому визначається кількість електрики, яка витрачається на електрохімічне окиснення чи відновлення йонів, що визначаються. Результати аналізу розраховують за законом Фарадея:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{F \cdot n},$$

де m – маса речовини, що виділяється на електроді, г;

M – молярна маса речовини, г/моль;

I – сила струму, А;

t – час електролізу, с;

F – число Фарадея, 96500К;

n – кількість електронів, що беруть участь в електрохімічному окисненні-відновленні.

Оскільки $I \cdot t$ (ампер-секунда) це кулон, то:

$$m = \frac{M \cdot Q}{F \cdot n};$$

де Q – кількість електрики, Кулон.

Гальванометри здатні вимірювати дуже малі струми – 10^{-7} - 10^{-8} А. Тому кулонометричним методом можна визначати ультрамікродозами речовини, соті та тисячні частки мікрограма.

При кулонометричному визначенні необхідно створювати такі умови електролізу, щоб струм витрачався тільки на основну електрохімічну реакцію, тобто щоб повністю були виключені побічні процеси, що протікають із затратою електрики. Слід строго контролювати зовнішню напругу, яка повинна забезпечити електроліз речовини, що аналізується, і в той же час бути недостатньою для проходження побічних електрохімічних реакцій. Необхідно також уникати електрохімічного розкладення води.

У кулонометричному аналізі важливим є те, що необхідно точно встановити момент, коли окиснення чи відновлення досліджуваної речовини практично повністю закінчено.

Момент кількісного завершення даної електрохімічної реакції встановлюється різними способами.

1. Метод кольорових індикаторів. У досліджуваній розчин вводять реактив, який утворює забарвлену сполуку з речовиною, що аналізується. Тоді закінчення електролізу буде відмічено зникненням характерного забарвлення розчину.

2. Потенціометричний метод. У досліджуваній розчин занурюють електрод, потенціал якого залежить від концентрації одного з реагуючих компонентів. Під час електролізу вимірюють потенціал цього електрода, включеного в окремий ланцюг. У кінці електролізу потенціал індикаторного електрода різко змінюється; в цей момент струм вимикають.

Окрім прямих кулонометричних методів широко розповсюджений метод кулонометричного титрування. Суть методу полягає у тому, що паралельно з електрохімічною реакцією, що протікає під дією електричного струму, у розчині відбувається також хімічна реакція між речовиною, що визначається, та продуктом електрохімічної реакції. Електроліз проводять у присутності великого надлишку сторонніх йонів, здатних до більш легкого електрохімічного окиснення – відновлення, ніж йони, що визначаються. Таким засобом виключають небажані побічні реакції, головна з яких – електрохімічне розкладання води.

Кулонометричне титрування має у ряді випадків значні переваги над звичайним титруванням. Не треба заздалегідь готувати робочі розчини та встановлювати їх точну концентрацію. Як генеруючі титрувальні речовини можуть застосовувати речовини, які малостійкі при звичайних умовах і тому непридатні для приготування робочих розчинів. Різні окисники легко визначати генерованими йонами Sn^{2+} ,

Cu^+ , Cr^{2+} та ін. Для титрування відновників застосовують генеровані вільний бром і йод, фериціанід та ін.

Кількість електрики в кулонометрії вимірюють кулонометрами, які включають у ланцюг послідовно з коміркою для електролізу, а також хронометричним методом. Останній ґрунтується на тому, що протягом усього електролізу підтримують силу струму незмінною, а тривалість електролізу визначають секундоміром. Кількість електрики розраховують як добуток сили струму на час електролізу:

$$Q = I \cdot t.$$

Цей спосіб більш чутливий, ніж вимірювання кулонометрами.

§ 83. Електрофоретичні методи аналізу

Електрофорезом називається рух заряджених колоїдних частинок чи молекул високомолекулярних сполук під дією зовнішнього електричного поля. Цей метод дозволяє розділити молекули, що різняться між собою за величиною і знаком заряду високомолекулярних сполук, а також золі колоїдних систем з метою ідентифікації і кількісного їх визначення, а також для встановлення їх молекулярної маси та структури.

Електричні заряди молекул високомолекулярних сполук виникають в результаті дисоціації чи протонізації йоногенних груп. Так, заряд молекул білків являє собою сумарний заряд дисоційованих карбоксильних груп та протонованих аміногруп амінокислот – структурних одиниць білків. Цей загальний заряд може бути позитивний чи негативний. Більшість білків мають у нейтральному розчині негативний заряд. Заряд колоїдних частинок обумовлюється адсорбцією потенціалвизначальних йонів на поверхні ядра. Є колоїди, частинки яких мають позитивний заряд, а інші – негативний.

Величина і знак заряду молекул високомолекулярних речовин і колоїдних частинок залежить від рН середовища.

При пропусканні крізь буферний розчин постійного електричного струму між катодом і анодом створюється градієнт електричної напруги. Заряджені частинки починають рухатися в електричному полі до відповідного електрода.

Інтенсивність руху частинок визначається добутком напруженості електричного поля (E) і сумарного заряду частинки (Q), якому протистоїть сила в'язкості (F_v), що дорівнює $F_v = 6\pi\eta r v$ (η –

коефіцієнт в'язкості, r -радіус частинки, v -швидкість руху). В стаціонарному стані $E \cdot Q = 6\pi\eta r v$, питома рухливість $U = V/E = Q/6\pi\eta r v$.

Залежно від величини заряду молекули ВМС чи частинки колоїду, їх розмірів, вони мають різну швидкість руху, і це дозволяє розділити суміш досліджуваних речовин на зони однакових частинок, які в електричному полі рухаються з однаковою швидкістю.

$V = R \cdot E$, де: R -коефіцієнт пропорційності, який називається *електрофоретичною рухливістю* і чисельно дорівнює швидкості руху частинки при $E = 1 \text{ В/см}$.

Якщо припинити дію електричного поля до того, як йони суміші, що досліджується, досягнуть електродів, компоненти цієї суміші розподіляться відповідно до їхньої електрофоретичної рухливості.

Електрофоретична рухливість зростає із збільшенням заряду частинки, величина якого залежить від рН середовища. Чим більші за розмірами (молекулярними масами) молекули ВМС чи частинки колоїдних систем, тим менша їх електрофоретична рухливість. Це пов'язано із зростанням сил тертя та електростатичної взаємодії між частинками менших розмірів. На рухливість частинок також впливає їх форма. Молекули однакових розмірів, однакової величини заряду, але різної форми рухаються в процесі електрофорезу з різною швидкістю.

Параметри електричного поля – напруга, сила струму, опір – також впливають на рухливість молекул ВМС та колоїдних частинок.

При проведенні електрофорезу сила струму повинна бути постійною в даному конкретному випадку розділення речовин, так як це забезпечує відтворюваність результатів. При різних значеннях сили струму положення зон розділених речовин буде різним. Довжина шляху, пройденого зарядженими частинками в електричному полі при постійному значенні сили струму буде залежати від часу проходження струму.

Електрофоретична рухливість пропорційна прикладеній напрузі або градієнту напруги, що вимірюється у В/см. Електрофорез буває низьковольтний ($E = 100\text{-}500 \text{ В}$) та високовольтний ($E = 500\text{-}10000 \text{ В}$) з градієнтами напруги від 20 до 200 В/см.

Електричний опір залежить від йонної сили буферного розчину, в якому відбувається розділення речовин, кількості заряджених частинок, що розділяються, типу та розмірів носія.

У процесі електрофорезу виділяється тепло, кількість якого визначається добутком квадрату сили струму на опір. При постійній

напрузі буде збільшуватися електричний струм, якщо електричний опір буде зменшуватися.:

$$I = \frac{E}{R},$$

що призведе до підвищення температури і випаровування буфера, а також до взаємодії між частинками, що розділяються. Для відведення тепла при електрофорезі апарати обладнуються системою охолодження. Часто для охолодження використовують циркулюючу охолоджену воду.

На електрофоретичну рухливість впливає характер буфера. Для ефективного відведення тепла доцільно застосовувати буфер з низькою електропровідністю, хоча при цьому знижується швидкість міграції частинок в електричному полі.

Зазвичай, використовують буфери з йонною силою, яка лежить в межах концентрації 0,05-0,15 моль/дм³. Це дає можливість вибрати оптимальні значення напруги і сили струму, щоб при цьому нагрів системи не був критичним. Найпоширеніші форміатний, ацетатний, цитратний, фосфатний, трис-буфер та ЕДТА-буфер.

Буфери, які наливають у дві камери, в яких розміщені електроди, як правило, такі ж, які використовують для просочення носія.

Як носії, в порах яких відбувається електрофорез, використовують однорідні і відносно інертні речовини, які просочуються відповідним буфером. Недоліком носіїв є те, що вони проявляють адсорбційну активність і тим самим стримують переміщення зразка в електричному полі. Це призводить до розмивання зон на електрофореграмах, внаслідок чого зразок рухається не у вигляді компактної смуги, а має видовжену форму – з «хвостом», що зменшує чіткість розділення.

Негативно впливає на процес розділення речовин і електроосмос, обумовлений виникненням відносного електричного заряду між молекулами води буферного розчину і поверхнею носія. Внаслідок цього йони гідроксонію з води захоплюють нейтральні речовини. Отримавши позитивний заряд йона Н₃О⁺, ці речовини починають рухатись до катода, а швидкість руху аніонів при цьому знижується. Необхідно вживати заходів для того, щоб потік рідини не виніс досліджувані речовини за межі носія. Крім того, електроосмос спричиняє розширення зон, а це погіршує розділення речовин.

Якщо в якості носіїв використовуються гелі, то в таких носіях негативний вплив на переміщення досліджуваних речовин при

електрофорезі має ефект молекулярного сита носія. Гелі мають пори різного розміру, через які можуть проскакувати частинки досліджуваних речовин тільки певних розмірів. Так, у крохмальному, агаровому, поліакриламідному гелі молекули великого розміру рухаються крізь гель тим повільніше, чим менші розміри пор. У такому випадку накладаються як ефект електрофорезу, так і ефект просіювання частинок через молекулярне сито.

Прилади для електрофорезу складаються з джерел постійного струму та електрофоретичного блоку.

Від джерела живлення, що має систему стабілізації напруги і сили струму, високостабільний постійний струм надходить до електрофоретичного блоку. Електрофоретичний блок складається з електродів, герметичної камери із органічного скла, буферних камер, а також інших пристроїв у залежності від типу електрофоретичного блоку.

Якщо досліджувані речовини безбарвні, то для визначення їх положення на електрофореграмі їх необхідно фарбувати. Є багато різних барвників для конкретних речовин. Так, білки можна фарбувати бромфеноловим синім з оцтовою кислотою, амідочорним В, дансилхлоридом і ін., полісахариди можна виявляти за реакцією з йодом, ліпопротеїни – суданом чорним в етанолі та ін.

Для кількісного визначення фракції її після забарвлення змивають з електрофореграми відповідним розчинником і визначають оптичну густину екстракту спектрофотометричним чи фотоколориметричним методом. Інколи застосовують сканування електрофореграми за допомогою денситометра. Цей прилад дозволяє вимірювати інтенсивність світла, яке пройшло крізь смужку носія. Інтенсивність цього світла зв'язана оберненою залежністю з кількістю забарвленої речовини у даній фракції на електрофореграмі. Прилад калібрують з використанням таких електрофореграм, які містять відому кількість досліджуваної речовини, нанесеної на носій і обробленої барвником.

Залежно від розмірів частинок, а також завдань їх розділення, електроміграцію поділяють на безпосередньо електрофорез – розділення молекул ВМС та колоїдних частинок; іонофорез – переміщення в електричному полі низькомолекулярних сполук через біологічні мембрани (введення лікарських препаратів у йонному стані крізь шкіру та слизові оболонки); електродіаліз – відділення високомолекулярних сполук від низькомолекулярних; електроосмос – рух йонів крізь напівпроникну перетинку під впливом електричного поля.

Препаративний електрофорез застосовують для виділення значної кількості препарату для подальшого його застосування. *Аналітичний* електрофорез застосовують для визначення компонентів у суміші, контролю чистоти речовини та ін. За способом розміщення носіїв розрізняють горизонтальний та вертикальний електрофорез.

Залежно від мети досліджень найчастіше застосовують фронтальний електрофорез (або метод рухомої межі), зональний електрофорез (або електрофорез на носії), ізоелектрофокусування, ізотахофорез, імуноелектрофорез.

Кожний з цих методів має ряд модифікацій, які в деяких випадках набувають певної самостійності. Основні з них: електрофорез у градієнті густини, в колонках, в блоці і неперервний (проточний), диск-електрофорез, на носіях –папері, ацетат целюлозі, в тонких шарах, гелях та ін.

Фронтальний електрофорез (метод рухомої межі) полягає в тому, що речовини, які досліджуються, знаходяться в усьому об'ємі буферного розчину, у який занурені електроди. Розташування досліджуваної речовини у міжелектродному просторі в певний час електрофорезу визначають оптичним методом. Визначають у часі розташування межі яка відділяє речовину від розчинника, тобто визначають швидкість руху межі.

Більш широко використовується *зональний електрофорез* – електрофорез на носії – завдяки високій роздільній здатності, великій швидкості, можливості розділення як частинок колоїдних систем і молекул високомолекулярних сполук, так і неорганічних сполук. Суть методу полягає в тому, що процес електрофорезу відбувається на поверхні та в порах твердого носія. Матеріал носія повинен мати однорідні пори, бути механічно стійким, хімічно інертним по відношенню до буфера та компонентів суміші, що розділяється, мати незначну адсорбційну та електроосмотичну здатність.

Використання носіїв у зональному електрофорезі дуже поширене, але не обов'язкове. Існує електрофорез із стабілізацією зон на певній модифікації проточного електрофорезу, де носії не використовуються.

Адсорбція речовин, що рухаються в електричному полі, на носії призводить до уповільнення їх руху і утворення «хвостів» в електрофоретичних зонах, що ускладнює розділення і кількісний аналіз.

Визначити адсорбційну здатність носія можна попередньо провівши хроматографічне дослідження поведінки даної речовини на

носії без впливу електричного поля і встановити кількість речовини, яка утримується на носії.

Як вже зазначалось, існує багато різновидностей носіїв: хроматографічний папір, плівки ацетат целюлози, тонкі шари целюлози, порошки SiO_2 та Al_2O_3 , крохмальні, агарозні, поліакриламідні і інші гелі.

Як носій для електрофорезу найпростішим є хроматографічний папір, але він має дуже незначну роздільну здатність у порівнянні з гелями.

Ацетат целюлоза має незначну адсорбційну здатність, що дає можливість розділяти навіть дуже незначні кількості речовин. Цей носій менш гідрофільний, ніж папір, тому він утримує меншу кількість буфера. На цьому носії розділення речовин відбувається швидко.

Тонкі шари целюлози, оксидів Силіцію, Алюмінію та інші наносять на скляні пластинки і просочують буфером. Найбільш високе розділення речовин досягається при застосуванні у якості носіїв гелів. При гель-електрофорезі є незначними адсорбція, електроосмос та розмивання електрофоретичних зон в результаті дифузії. Гель-електрофорез, зазвичай, проводять з аналітичною, а не препаративною метою.

Крохмальні гелі готують при нагріванні й охолодженні частково гідролізованого крохмалю з буфером. Високопористі гелі утворюються при додаванні до буфера менше 2% крохмалю, а низькопористі – від 8 до 15%. У більшості випадків крохмальні гелі наносять на пластинки з поліметилметакрилату для горизонтального чи вертикального електрофорезу.

Агароза – полісахарид, що містить залишки β -D-галактопіранози та 3,6-ангідридо- α -галактопіранози. Гелі утворюються при вмісті агарози в буфері більше 0,3%. Звичайно використовують 2% гелі для електрофорезу, а з вищим вмістом – для гель-фільтрації (як молекулярне сито).

Агар – суміш галактозних полімерів агарози і агаропектину. Вміст цих полімерів у гелі становить 1%. Агарові гелі містять велику кількість води.

Поліакриламідні гелі є найбільш розповсюдженими завдяки дуже добрим характеристикам:

- розміри пор у цих гелях можна змінювати в широких межах;
- їх можна використовувати з різноманітними буферами;

- вони мають дуже низьку адсорбційну здатність і електроосмос;
- на цих гелях розподіл досліджуваних речовин відбувається швидко з високим розділенням.

Поліакриламідні гелі отримують при полімеризації акриламід у з N,N,N',N'-тетраметилендіаміном та N,N'-метилен-біс-акриламідом у присутності каталізатора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_5$ (0,1-0,3%). Поліакриламідні гелі готують із загальним вмістом акриламід у від 3% (пори мають діаметр 0,5 нм) до 30% (пори – 0,2 нм.).

Електрофорез у поліакриламідному гелі проводять у колонках (вертикальних трубочках) або на пластинках.

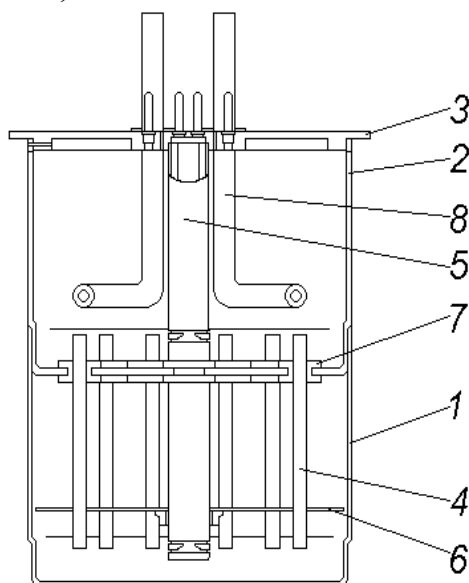


Рис. 10. Камера електрофоретична.

1-стакан; 2-верхня камера; 3-кришка; 4-трубка; 5-стержень; 6-диск; 7-втулка; 8-змійовик.

Гель, що застосовується для електрофорезу, полімеризується безпосередньо в скляних трубочках, які знизу закриваються гумовими втулками і встановлюються у спеціальному штативі. Готовий стовпчик гелю має два шари: нижній – дрібнопористий для розділення суміші на фракції, верхній – крупнопористий для звуження зони суміші перед фракціонуванням. Скляні трубочки в приладі для вертикального гель-електрофорезу, як правило, мають довжину 10см і діаметр 6-8мм. Розчин досліджуваної суміші речовин наносять на поверхню стовпчика гелю або зразок включають у крупнопористу частину гелю при його полімеризації.

Перевагами поліакриламідного гель-електрофорезу є те, що можна варіювати концентрацію складових частин гелю системою буферів та їх складом, концентрацією досліджуваних речовин, рН системи, електричними параметрами процесу та ін.

Як вже зазначалось, роздільна здатність гель-електрофорезу в поліакриламідному гелі дуже велика. Якщо, наприклад, у разі електрофорезу на папері білків сироватки крові виявляється п'ять зон, то електрофорез цього зразка в поліакриламідному гелі дає більше 20 фракцій білків, а кількість досліджуваної проби при цьому треба в 20 разів менше, ніж для електрофорезу на папері.

Поліакриламідний гель є носієм у *диск-електрофорезі*. В цьому методі використовується неоднорідне переривчасте середовище гелю. На відміну від електрофорезу в однорідному середовищі, при диск-електрофорезі значення рН та розміри пор гелю неоднакові в різних частинах колонки. Верхній шар гелю (концентруючий) має меншу концентрацію і більші розміри пор і готується у буфері з низькою йонною силою та різними значеннями рН. Нижній шар гелю (розділюючий) має малі розміри пор та інші значення рН. У верхньому шарі молекули речовин, що розділяються, завдяки більшим порам рухаються швидше і затримуються менше, ніж у нижньому. Крім того, у верхньому шарі напруженість електричного поля більша завдяки більшому електричному опору, який створює менша йонна сила. Різниця значень рН теж створює ефект більшої швидкості руху речовин, які розділяються, у верхньому шарі.

Все це забезпечує утворення в гелі зон відповідно до компонентів, що розділяються, а саме до концентрації молекул з близькою рухливістю.

Метод диск-електофорезу в поліакриламідному гелі має переваги над іншими методами зонального електрофорезу тому, що в ньому використовується розділення речовин не тільки за їхньою рухливістю в гелі під дією електричного поля, а також в результаті ефекту молекулярного сита та ефекту концентрації.

Для препаративного розділення суміші речовин застосовують також *низьковольтний проточний електрофорез*. Суть цього методу полягає в наступному. У човник, розташований у верхній частині електрофоретичної камери, вносять забуферений розчин суміші досліджуваних речовин. З човника цей розчин безперервно поступає у верхню частину вертикально розташованого листка фільтрувального паперу певної щільності. Папір попередньо просочується цим же буферним розчином. До боків паперу приєднуються електроди – катод і анод. Розчин речовин, які треба розділити, стікає по паперу вниз під дією сили тяжіння. Проходячи через електричне поле, що діє в перпендикулярному напрямку до руху розчину, вниз,

заряджені частинки речовин переміщуються в горизонтальному напрямку до відповідних електродів у залежності від величини їх зарядів з різними швидкостями. Зразок на нижньому краї паперу капає із вирізаних у папері зубців у ряд розміщених пробірок, тобто в пробірках збираються певні фракції розділених речовин.

Цей метод потребує експериментального підбору умов проведення електрофорезу: швидкості току буферного розчину, його складу, рН, визначення місця нанесення зразка та ін. За цим методом отримують фракції білків, пептидів, амінокислот, інших невеликих молекул.

Для того, щоб виключити можливу адсорбцію речовин на папері, застосовують метод проточного електрофорезу без носія. Для цього буферний розчин з розчиненими в ньому речовинами, які треба розділити, постійно тече з резервуару між дуже близько розташованими скляними пластинками, до боків яких приєднуються електроди, з'єднані з відповідними полюсами джерел постійного струму. Через ряд конічних отворів на нижньому кінці пластинок відбираються різні фракції.

Таким чином, електрофорез у тонкому шарі рідини (проточний електрофорез у вільному середовищі) є різновидністю зонального електрофорезу без середовища підтримки.

При розділенні речовин методом електрофорезу низькомолекулярних речовин доцільно використовувати високовольтний електрофорез (електрична напруга – до 10000 В, сила струму – до 500 мА). За таких умов значно поліпшується розділення і процес протікає швидше. Однак при високовольтному електрофорезі виділяється велика кількість тепла і це потребує спеціальних методів охолодження. Найчастіше для охолодження використовують дві алюмінієві пластини, які через ізолюючі прокладки з поліетилену притискаються з двох боків до листка носія. Розміри цих пластин досягають 50×50 см, мають канали для циркуляції води на зразок пластин морозильних камер холодильників.

У методі *ізотахофорезу* всі заряджені молекули в електричному полі рухаються з однаковою швидкістю. Спочатку вони розподіляються відповідно до величини заряду і рухливості, а потім переміщуються в електричному полі з однаковою і постійною швидкістю. Цей метод має дуже високу розподільну здатність і використовується як для аналітичного, так і для препаративного розділення речовин. В основі цього методу лежить принцип

фронтального електрофорезу (метод рухомої межі). В залежності від конструкції наявного обладнання, розділення проводять у горизонтальному або вертикальному напрямках. Розчин, в якому відбувається розділення, містить, як правило, сахарозу для забезпечення більшої щільності. Суть ізотахофорезу полягає в наступному. Зразок вводять між *ведучим електролітом*, який містить йони з більшою рухливістю, ніж йони досліджуваних речовин, і *закриваючим електролітом*, який містить йони з меншою рухливістю, ніж йони зразка. Йони речовин, які розділяються, а також йони ведучого і закриваючого електролітів мають однаковий знак заряду. Для досягнення необхідних значень рН і буферної ємності розчини зразка, ведучого та закриваючого електролітів мають відповідні протиіони. В електричному полі всі заряджені йони спочатку рухаються зі швидкістю, яка визначається напруженістю електричного поля, величиною заряду і рухливістю. Ведучі йони, які мають високу рухливість, рухаються з більшою швидкістю і накопичуються в зоні анода (якщо вони заряджені негативно). Зона ведучих йонів характеризується підвищеною концентрацією йонів з високою рухливістю. Відповідно до цього вона матиме найменший електричний опір, що спричинить низьку напруженість електричного поля. Зона ведучих йонів має також низьке значення рН і меншу температуру.

Внаслідок зменшення концентрації ведучих йонів за межами їхньої зони підвищується електричний опір у системі, що призводить до підвищення напруженості електричного поля, у зв'язку з чим підвищується швидкість міграції йонів досліджуваних речовин, які рухаються слідом за ведучими йонами.

Ведучі йони та йони речовин, які розділяються, майже не змішуються. Коли певна частина йонів досліджуваного зразка все ж таки потрапить у зону ведучих йонів, яка характеризується низькою напруженістю електричного поля через велику концентрацію йонів з високою рухливістю, то швидкість йонів зразка різко зменшиться і вони відстануть від ведучих йонів; якщо ж ведучі йони попадуть у зону йонів зразка, то внаслідок високої напруженості електричного поля в цій зоні швидкість руху їх різко збільшиться, і вони опиняться в характерній для них зоні. Таким чином, внаслідок того, що зона йонів речовин, які розділяються, характеризується нижчою концентрацією йонів і меншою, ніж у ведучих йонів рухливістю, але

більшою напруженістю електричного поля і вищим значенням рН, відбувається автоматична стабілізація між зонами.

За йонами досліджуваного зразка рухаються замикаючі йони, які мають менший електричний заряд і рухливість, ніж йони зразка. Для них йони зразка є ведучими, тому вони не здатні їх випередити і також спричиняють звуження зони зразка.

У міру звуження зони зразка концентрація йонів у ній підвищується, відповідно зменшується її електричний опір, що призводить до падіння напруженості електричного поля в цій зоні. Такий процес буде відбуватися до моменту стабілізації системи, коли швидкість руху всіх йонів – ведучих, зразка і замикаючих – стане рівною. Йони зразка будуть «стиснутими» між ведучими і замикаючими йонами у вузькій зоні, ширина якої та концентрація в ній йонів значною мірою залежить від концентрації та рухливості ведучих йонів.

Якщо зразок містить декілька йонів з різною рухливістю, то вони будуть розміщуватися між замикаючими і ведучими йонами в міру зменшення їхньої рухливості у вигляді дискретних зон, які контактують між собою, але містять тільки певні йони. Після досягнення рівноваги і розділення йонів зразка в системі виникає градієнт рН, напруженості електричного поля і температури.

У випадку, коли рухливості йонів зразка близькі, роздільну здатність ізотахофореzu можна підвищити шляхом внесення у зразок амфолітів. Їх підбирають таким чином, щоб вони мали проміжну рухливість порівняно з йонами зразка і розміщувалися між ними, що підвищує розділення.

Для аналізу низькомолекулярних йонів органічних речовин використовують, як правило, аналітичний ізотахофорез у скляних або пластмасових трубочках (капілярах) завдовжки 50-100см і з внутрішнім діаметром 0,4-0,6мм. Як розділяючі йони використовують відповідні амфоліти, а також валін, аланін та інші речовини.

Оскільки в зонах розділення створюються різні градієнти електричної напруги, в них виділяється неоднакова кількість тепла – чим менша напруженість електричного поля, тим менше виділяється тепла. Це явище використовується для виявлення зон при ізотахофорезі, для чого вимірюють їхню температуру термометром, термопарою, термістором тощо. Для визначення зон при ізотахофорезі використовують також детектори провідності градієнта електричного потенціалу (мікроелектроди). Речовини, які здатні поглинати

ультрафіолетове випромінювання, можна реєструвати високочутливими детекторами в цій області.

§ 84. Запитання для самоперевірки та контрольні запитання з електрохімічних методів аналізу

1. Наведіть класифікацію електрохімічних методів аналізу.
2. За яким показником проводиться аналіз вмісту досліджуваної речовини в кондуктометрії?
3. Чим обумовлена електропровідність розчинів електролітів?
4. Чим обумовлений опір електропровідності у розчинах електролітів?
5. Наведіть математичне вираження питомої електропровідності розчину.
6. Чому питома електропровідність розчину електроліту збільшується із зростанням концентрації розчину до певної межі, а потім знижується?
7. Що таке еквівалентна електропровідність розчину електроліту?
8. Як зв'язані між собою еквівалентна, питома електропровідності і концентрація розчину електроліту?
9. Що таке гранична електропровідність розчину електроліту і від яких факторів вона залежить?
10. Чим пояснюється зменшення еквівалентної електропровідності розчинів сильних електролітів?
11. У чому суть закону Кольрауша щодо електропровідності розчинів електролітів?
12. Чим пояснюється аномально висока рухливість гідроген-іонів та гідроксид-іонів у водних розчинах електролітів?
13. Чим пояснюються ефекти деформаційної та орієнтаційної поляризації у розчині, що знаходиться в електричному полі високої частоти?
14. Які є типи кондуктометричних комірок?
15. У чому суть низькочастотного кондуктометричного титрування? Яка область його застосування?
16. У чому суть прямої кондуктометрії?
17. Що таке високочастотне кондуктометричне титрування і чим воно відрізняється від низькочастотного? У яких випадках застосовують високочастотне кондуктометричне титрування?
18. На чому ґрунтуються потенціометричні методи аналізу?

19. Навести математичне вираження величини потенціалу індикаторного електрода.
20. Що таке електрод порівняння і які бувають види таких електродів?
21. Які бувають види індикаторних електродів?
22. Опишіть будову і принцип дії скляного індикаторного електрода.
23. За яким принципом вибирають електроліт для сольового містка у гальванічному елементі?
24. У чому суть прямої потенціометрії?
25. З якою метою у досліджуваній та стандартній розчині у прямій потенціометрії вводять надлишок індиферентного електроліту?
26. У чому суть потенціометричного титрування і в яких випадках застосовується цей метод?
27. На чому базується метод полярографічного аналізу?
28. Що таке концентраційна поляризація електрода?
29. Що таке дифузійний або граничний струм у полярографії? Яку інформацію дає величина такого струму?
30. У чому переваги полярографічного методу аналізу над іншими методами?
31. Яку інформацію для дослідника дає полярографічна хвиля?
32. Який параметр полярографічної хвилі використовується для ідентифікації досліджуваної речовини?
33. Які електроди застосовуються в полярографах?
34. Що таке полярографічний фон і для чого він застосовується?
35. Які вимоги повинні задовольняти індиферентні електроліти, що застосовуються в полярографії?
36. Які області застосування полярографічного аналізу?
37. У чому суть методу амперометричного титрування?
38. У чому переваги амперметричного титрування над полярографією?
39. У чому суть кулонометричного аналізу?
40. Який закон лежить в основі кулонометричного аналізу? Дати математичне вираження цього закону.
41. Який найбільш важливий показник суттєво відрізняє кулонометричний аналіз від інших методів аналізу?
42. Який параметр процесу в кулонометричному аналізі слід строго дотримувати?
43. Якими методами визначається момент кількісного завершення електрохімічної реакції в кулонометричному аналізі?

44. У чому суть методу кулонометричного титрування?
45. У чому переваги кулонометричного титрування над звичайним титруванням?
46. Якими методами визначають кількість електрики, яка необхідна для протікання електрохімічної реакції, в кулонометрії?
47. У чому сутність електрофоретичних методів аналізу?
48. Які параметри заряджених частинок та параметри електричного поля визначають швидкість руху частинок в електричному полі?
49. Як впливає характер буферу на електрофоретичну рухливість частинок?
50. Які вимоги пред'являються до носіїв, в порах яких відбувається електрофорез ?
51. Якими способами виявляють фракції речовин на електрофореграмах?
52. У чому сутність іонофорезу?
53. Для яких цілей застосовують препаративний та аналітичний електрофорези?
54. У чому сутність фронтального та зонального електрофорезів та які області їх застосування?
55. У чому сутність і техніка виконання електрофорезу в поліакриламідному гелі?
56. У чому сутність ізотахофорезу та в яких випадках він застосовується?

Розділ 16

ХРОМАТОГРАФІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Групу речовин, що мають подібні хімічні властивості, практично не можна розділити за допомогою хімічних реакцій, оскільки для цього не існує специфічних реагентів. Для розділення подібних речовин застосовують фізико-хімічні методи, які ґрунтуються на розчинності речовин у різних розчинниках, адсорбції, йонному обміні та ін.

Хроматографія була відкрита російським ботаніком М.С. Цветом у 1903р. і використана ним для розділення суміші рослинних пігментів. Цвет застосовував адсорбційний метод хроматографії, який полягає у тому, що при пропусканні будь-якого розчину крізь високу та порівняно вузьку колонку, наповнену адсорбентом, речовини поглинаються залежно від ступеня їх адсорбованості у певній послідовності і в той же час оборотно.

Отриману хроматограму проявляють, пропускають крізь неї деяку кількість розчинника, як правило, того ж, у якому була розчинена досліджувана речовина. Для кожного компонента суміші у цій двофазній системі характерна рівновага, завдяки чому на стовпці адсорбенту утворюються горизонтальні зони певної висоти, які переміщуються вниз, вздовж колонки, по шляху руху проявляючої рідини зі швидкістю, яка залежить від здатності даної речовини поглинатися адсорбентом, що міститься у колонці. Оскільки здатність адсорбуватися у різних речовин різна, то зони більш-менш чітко відділяються одна від іншої.

Найважливішою перевагою хроматографічних методів над іншими є те, що при цьому речовини, як правило, хімічно не змінюються. Крім того, хроматографічний метод застосовується для розділення газоподібних та рідких речовин.

Є багато видів хроматографії. Їх класифікація базується на різних критеріях.

За принципом фракціонування та фізико-хімічної взаємодії адсорбенту та речовин розрізняють:

- адсорбційну хроматографію на колонці чи в тонкому шарі;
- розподільну хроматографію на папері, у тонкому шарі;
- газорідинну;
- молекулярно-ситову;
- йоннообмінну хроматографію на папері та на колонці;
- гель-фільтрацію.

За природою та розташуванням нерухомої фази види хроматографії бувають:

- на папері;
- на колонці;
- на плівці;
- в тонкому шарі;
- в товстому шарі.

У залежності від агрегатного стану фаз хроматографічні методи поділяються на:

- рідинну хроматографію;
- газову хроматографію;
- газорідинну хроматографію.

За способом елюції хроматографія на колонці буває:

- проявна (елюентна);
- фронтальна;
- витискувальна.

За напрямком руху елюента розрізняють:

- висхідну хроматографію;
- низхідну хроматографію.

Будь-яка хроматографічна система базується на розподілі компонентів між двома фазами, з яких одна нерухома з великою поверхнею, а друга переміщується відносно першої. Як нерухома фаза використовується тверда речовина або рідина, що наноситься на твердий носій. Компоненти, що розділяються, разом з рухомою фазою (рідиною або газом) проходять крізь нерухому.

Речовини в суміші можуть розділитися за рахунок встановлення рівноважного розподілу між нерухомою рідкою та рухомою рідкою фазами (протиточне розподілення, паперова хроматографія) або між нерухомою рідкою та рухомою газовою фазами (газорідинна

хроматографія); адсорбційної рівноваги між нерухомою твердою та рухомою рідкою фазами (адсорбційна хроматографія); йонообмінної рівноваги між йонообмінною смолою (нерухома фаза) та електролітом (рухомою фазою) (йонообмінна хроматографія); рівноваги між рідкою фазами на внутрішній та зовнішній поверхні пористої структури (гель) (молекулярно-ситова хроматографія).

§ 85. Адсорбційна хроматографія

Як вже зазначалось, у методі адсорбційної хроматографії розділення речовин базується на різниці у ступеню адсорбції певних речовин адсорбентом та розчинності їх у відповідному розчиннику.

При адсорбції взаємне притягування молекул адсорбенту та речовини, яка адсорбується, обумовлене не валентними зв'язками, а відбувається за рахунок водневих зв'язків, сил міжмолекулярної взаємодії. На поверхні адсорбенту є багато центрів зв'язування молекул чи йонів речовин, що адсорбуються, наприклад, ділянки, збагачені електронами, бідні на електрони (заряджені позитивно), неполярні та ін. Такі центри зв'язування здатні фіксувати молекули розчинених речовин, причому кожна активна ділянка може взаємодіяти тільки з однією молекулою речовини, яка адсорбується. Після утворення мономолекулярного шару адсорбованої речовини на поверхні адсорбенту швидкість адсорбції буде пропорційною концентрації речовини та частки незайнятих активних ділянок. Між процесами адсорбції та десорбції встановлюється рівновага, яка описується ізотермами адсорбції та може бути трьох типів – опуклою (*L*-ізотерма), ввігнутою (*S*-ізотерма) та лінійною (*C*-ізотерма). Ізотерму адсорбції можна вважати лінійною тільки в разі незначного завантаження колонки або шару, що відповідає першочерговому зв'язуванню центрами, які мають більшу спорідненість, а додаткові кількості розчиненої речовини при цьому зв'язуються слабкіше.

Чим міцніше зв'язування речовини на поверхні адсорбенту, тим повільніше рухається речовина вздовж колонки, наповненої адсорбентом. З іншого боку, кількість зв'язаної речовини не постійна, а зменшується із зменшенням концентрації. Отже, молекули можна розділити тільки тоді, коли їх адсорбція описується різними ізотермами, оскільки в цьому випадку у них буде різний ступінь зв'язування. Ізотерма адсорбції характерна для конкретної молекули речовини, що адсорбується, і адсорбенту.

В адсорбційній хроматографії як адсорбенти використовуються полярні речовини (оксиди Алюмінію, Магнію, Кальцію, ферум(III) сульфат та магній карбонат, кальцій гідроксид, вуглеводи та ін.), а також неполярні (активоване вугілля, деякі смоли). На полярних адсорбентах енергія адсорбції тим більша, чим більша полярність або ненасиченість речовини, що адсорбується, а на неполярних адсорбентах енергія адсорбції зростає зі збільшенням розмірів молекул речовини, що адсорбується. Відповідно до енергії адсорбції й одержують окремі фракції з колонки.

В адсорбційній хроматографії для розділення речовин в нейтральних та лужних розчинах частіше застосовують активований алюміній оксид як адсорбент, а для розділення речовин в кислих розчинах як адсорбент застосовують здебільшого силікагель.

Як вже зазначалось, чим вища полярність молекул речовини, що адсорбується, тим більша міцність зв'язування її з полярним адсорбентом. Тому суміш полярних речовин, що розділяються, краще вносити в малополярний розчинник, а промивати колонку розчинником з високою полярністю.

Важливе значення в адсорбційній хроматографії має правильний вибір розчинника. Вибирають розчинник, який добре розчиняє всі компоненти суміші, які треба розділити, мінімально адсорбується на адсорбенті, не вступає в хімічні реакції з речовинами, що розділяються, а також з адсорбентом.

Методом адсорбційної хроматографії макро- та напівмікрокількості речовин розділяють в основному на колонках, рідше – в тонкому шарі.

Колонка для адсорбційної хроматографії являє собою скляну трубку з відтягнутим нижнім кінцем або бюретку завдовжки 20-30см та діаметром 8-12мм. Колонка заповнюється суспензією адсорбенту у тому розчиннику, який буде використаний для хроматографування. Після заповнення колонки адсорбентом зверху твердої фази вміщують тампон із скловати для попередження змучування адсорбенту.

На нерухому фазу наноситься невеликий об'єм розчину суміші речовин, які треба розділити, так, щоб розчин пройшов у верхній шар адсорбенту. Цей прийом називається *завантаженням колонки*. Якщо швидкість проходження розчинника дуже мала, то колонку прилаштовують до колби Бунзена та створюють розрідження у колбі за допомогою вакуум-насоса.

При проходженні крізь колонку розчинника (рухомої фази) хроматограма проявляється, тобто у процесі елюювання колонки відбувається розділення суміші речовин. Рідина, яка виходить з колонки (елюат), збирається у вигляді окремих фракцій за допомогою автоматичного колектора фракцій. Потім кожна фракція досліджується хімічними, фізико-хімічними методами для виявлення її якісного та кількісного складу.

Хроматографія в тонкому шарі в залежності від характеру речовин, які треба розділити, завдань розділення може бути адсорбційною, розподільною, йонообмінною, молекулярно-ситовою.

У порівнянні з хроматографією на колонці чи на папері тонкошарова хроматографія має набагато вищу роздільну здатність і швидкість розділення, більшу точність, технічно не складна. Цей метод дає можливість досліджувати органічні та неорганічні речовини в дуже малих кількостях (від 0,1 до 0,005 *мкг*). Це обумовлено тим, що у разі застосування сорбенту з розміром частинок менше 0,1мм, значно збільшується співвідношення *поверхня/об'єм*, а отже, збільшується активна поверхня сорбенту, а також у цьому методі має місце надзвичайно високе співвідношення маси речовин і маси сорбенту – $1:1 \cdot 10^3$ - $1:1 \cdot 10^4$.

У тонкошаровій хроматографії нерухомою фазою є тонкий шар сорбенту (0,25-0,5 мм), який рівномірно наноситься на поверхню скляної або алюмінієвої пластинки.

Сорбентом можуть бути неорганічні та органічні речовини – оксиди Алюмінію, Магнію, Кальцію, магній силікат, силікагель, целюлоза, ДЕАЕ-целюлоза, поліаміди та ін. Ці матеріали потрібно подрібнити до високого ступеня дисперсності. Адсорбент спеціальним аплікатором, вальцем або скляним стрижнем наноситься на пластинку у вигляді кашоподібної суспензії у визначеному розчиннику. Інколи для кращої фіксації адсорбента застосовують клеючі речовини (крохмаль, гіпс, колодій, розчин ацетилцелюлози в ацетоні та ін.).

Для тонкошарової хроматографії доцільно застосовувати пластинки промислового виробництва на основі алюмінієвої фольги – *фіксіон* або *силуфол*. Бувають фіксіони, що містять катіонообмінні шари в натрієвій формі та аніонообмінні шари в ацетатній формі. Із силуфольних пластинок найпоширенішою є пластинка на основі силуфолу УФ₂₅₄ з люмінесцентним індикатором для довжини хвилі опромінення 254нм.

Якщо пластинка була виготовлена безпосередньо дослідником, її спочатку треба добре висушити. На висушену пластинку наносять розчин суміші досліджуваних речовин на відстані 2-2,5 см від краю пластинки у вигляді стартової точки чи стартової лінії. На дно скляної камери наливають відповідний розчинник, занурюють край пластинки нижче стартової лінії у розчинник, герметизують камеру скляною кришкою. Відбувається проявлення хроматограми. Рухаючись у шарі адсорбенту за рахунок капілярних сил, розчинник переміщує з різними швидкостями компоненти досліджуваної суміші. Коли розчинник підніметься майже до краю пластинки, фіксують *фронт розчинника* – його верхній рівень на пластинці.

Положення плям речовин, які розділяються, на хроматограмі визначають за забарвленням, флуоресценцією, а також після обробки пластинки хімічними реагентами, які з досліджуваними речовинами утворюють забарвлені продукти реакції.

Положення плям характеризується значеннями R_f . R_f є відношення шляху, який пройшла речовина від старту до певного положення на хроматограмі, до шляху, який пройшов розчинник від старту до найвищого положення. R_f є індивідуальною характеристикою кожної речовини у даній системі розчинників і за даних умов, але залежить від багатьох побічних факторів. Тому хроматографування проводиться разом з відомими сполуками (стандартами), тобто чистими речовинами, вміст яких передбачається у досліджуваному розчині. У цьому випадку положення компонентів суміші, яку розділяють на хроматограмі, визначають порівнюючи положення певного компонента з положенням речовин-свідків.

Для підвищення ефективності розділення речовин застосовується *двомірна хроматографія*. Для цього суміш речовин спочатку розділяють в одному напрямку. Після першого проявлення хроматограму виймають з камери, висушують, а потім ставлять на друге проявлення в перпендикулярному до першого напрямку з тим же розчинником чи з іншим.

Тонкошарова хроматографія застосовується не тільки для аналітичних цілей, але і для отримання значних кількостей розділених речовин для подальшого їх використання. Для препаративної тонкошарової хроматографії пластинки покривають товстим шаром адсорбенту (до 5 мм), а розчин суміші речовин, які розділяють, наносять у значній кількості у вигляді смуги вздовж одного з боків пластинки. Компоненти суміші розподіляються у

вигляді смуг. Розділені компоненти після зскрібання адсорбенту відповідної смуги з пластинки елююють відповідним розчинником та виділяють з розчину для подальшого використання.

§ 86. Розподільна хроматографія

Розподільна хроматографія ґрунтується на різниці коефіцієнтів розподілення компонентів досліджуваної суміші між двома рідкими фазами, які взаємно не змішуються, причому одна фаза є нерухомою і знаходиться в порах твердого носія, який має також адсорбційні властивості.

Розподільна хроматографія, як і екстракція, ґрунтується на законі розподілення Нернста, згідно з яким відношення концентрацій речовини у двох різних фазах, які взаємно не змішуються, є величиною сталою для даної речовини і даної системи рідких фаз:

$$K = \frac{c_1}{c_2}.$$

Якщо взяти ділильну лійку, внести в неї дві рідкі фази, які взаємно не змішуються, наприклад бутанол і воду, внести в лійку якусь речовину, що може розчинятися в обох фазах, але по різному, струшувати, то речовина розподілиться між цими двома фазами залежно від її спорідненості до кожної з фаз. Обов'язковою умовою при цьому є розчинність речовини в обох фазах, бо, якщо речовина розчинятиметься тільки в одній фазі, ніякого розподілення не відбудеться.

Якщо ж у ділильну лійку внести суміш речовин, струшувати, то речовини розподіляться між двома фазами по-різному залежно від їхніх коефіцієнтів розподілення.

$$K_1 = \frac{c_1}{c_2}; \quad K_2 = \frac{c_1}{c_2}; \quad K_3 = \frac{c_1}{c_2} \text{ і т. д.,}$$

де c_1 і c_2 – концентрації речовини в першій і другій фазі.

Розглянемо конкретний приклад. У ділильну лійку, де знаходиться бутанол і вода, що взаємно не змішуються, внесемо, наприклад, 10 амінокислот. Перемішаємо вміст лійки. Після розділення фаз у кожній буде міститися по 10 амінокислот. Відкриємо кран лійки і зберемо окремо водну та бутанольну фазу. Водну фазу перенесемо у нову ділильну лійку і додамо чистого бутанолу. Після струшування суміші знову відбудеться розподілення

10 амінокислот між двома фазами, у бутанольній фазі буде теж 10 амінокислот. Але при цьому водна фаза відносно збагатиться тими амінокислотами, які більш споріднені до води. Бутанольну фазу з першої лійки теж перенесемо у нову ділильну лійку і додамо чистої води. Після струшування в добавлену водну фазу перейде також 10 амінокислот, а бутанольна фаза при цьому відносно збагатиться тими амінокислотами, які мають більшу спорідненість до бутанолу і яких у нову водну фазу перейшла незначна кількість.

Якщо розділити фази в кожній другій лійці, то матимемо окремо водну й бутанольну фазу з однієї лійки і водну й бутанольну фазу з другої лійки. Перенесемо ці розділені фази у нові ділильні лійки. Тепер їх буде вже чотири. Додавши в кожену з них відповідно чистої воду чи бутанол, повторимо операцію розділення.

Якщо зробити таких перенесень дуже багато, то врешті-решт можна одержати багато стаканчиків із фракціями амінокислот. Наприклад, їх уже 1000. У кожній фракції буде по 10 амінокислот. Але якщо у першому стаканчику якоїсь амінокислоти буде 99,999 %, то інших 9 амінокислот, разом узятих, – лише 0,001 %. У тисячному стаканчику якоїсь іншої амінокислоти буде, наприклад, 99,999 %, а 1-9 амінокислот, разом узятих, – лише 0,001 %. Застосовуючи при екстракції велику кількість перенесень у нові ділильні лійки, тобто здійснивши велику кількість актів розподілення, можна добре розділити суміш речовин. Проте, апаратура для екстракції дуже громіздка, і це зумовлює певні проблеми.

Щоб уникнути їх, спростити розділення, була введена розподільна хроматографія. Принциповим у цій хроматографії є те, що одна із фаз, які взаємно не змішуються, є нерухомою. Для закріплення однієї з фаз застосовують різні носії: крохмаль, алюміній оксид, силікагель, целюлозу, спеціальний хроматографічний папір. Розподільна хроматографія може бути колонковою, якщо носій поміщається в колонку, зверху наноситься суміш речовин, які потрібно розділити, і проявлення хроматограми здійснюється відповідним розчинником згори донизу; може бути тонкошаровою, паперовою. В останньому випадку носієм є спеціальний хроматографічний папір. Він являє собою особливий фільтрувальний папір, який не містить забруднюючих домішок і практично складається з чистої целюлози. Целюлозні волокна в ньому не перетинаються, цей папір має рівномірну товщину по всій довжині. Хроматографічний папір може мати різну щільність, і внаслідок

цього, переміщення речовин на таких хроматограмах відбувається з різною швидкістю: чим щільніший папір, тим швидкість проявлення хроматограми менша.

Розглянемо суть хроматографії з паперовим носієм – хроматографію на папері. Зануримо кінець смужки хроматографічного паперу в систему „бутанол-вода”. Целюлоза має більшу спорідненість до води, ніж до бутанолу. Вода підніметься по капілярах паперу і змочуватиме смужку, далі, просякнувши хроматографічний папір, вона переходить у нерухому фазу, а крапельки бутанолу рухаються по поверхні змоченого паперу. Нанесемо на папір в одній точці суміш речовин, наприклад, 10 амінокислот, вище рівня рідини. (Точка або смужка нанесення на хроматограму речовин називається *стартовою*). Піднімаючись по хроматограмі вгору, крапелька бутанолу доходить до стартової точки, у якій є нерухома крапелька води і містяться ті ж 10 амінокислот. Відбувається акт розподілення речовин між водою і бутанолом у цій точці. Тобто, дана точка є по суті мікроскопічною ділильною лійкою. Спочатку бутанольна крапля не містила речовин, після розподілення в неї переходить теж 10 амінокислот – 10 амінокислот у стартовій точці (водна фаза) і 10 амінокислот у бутанольній краплі. Далі бутанольна крапля переміщується по хроматограмі вгору, і відбувається розподілення речовин між бутанольною краплею, що містить 10 амінокислот, і новою нерухомою краплею чистої води, у яку теж переходять 10 амінокислот. Бутанольна крапля переміщується ще вище, і відбувається розподілення між бутанольною краплею, що несе 10 амінокислот, і новою чистою нерухомою краплею води.

Отже, рухаючись уздовж хроматограми (проявлення хроматограми), бутанольна крапля переносить речовини. При цьому бутанольна фаза збагачується тими речовинами, які мають більшу спорідненість до бутанолу, а ті, що мають меншу спорідненість, залишаються у точках з водною фазою. Відбувається розподілення речовин на хроматограмі.

Таким чином, смужку паперу можна розглядати як систему з дуже великою кількістю точок, у яких відбувається акт розподілення. І, чим більше таких актів, тим краще розділення. Проте, ємність цих мікроскопічних „ділильних лійок” у випадку паперової хроматографії дуже незначна, тому паперова хроматографія непридатна для

препаративного розділення речовин, а застосовується практично лише для аналітичних цілей.

Для даного прикладу, чим більше речовина має спорідненість до води і менше до бутанолу, тим менший шлях пройде вона на хроматограмі від старту. І, навпаки, чим більше вона має спорідненість до бутанолу і менше до води, тим більший її шлях на хроматограмі. Передній край речовини на хроматограмі завжди менший, ніж фронт розчинника. Якщо б речовина не мала зовсім спорідненості до води (тобто розчинялася тільки в бутанолі), то на хроматограмі вона йшла б з фронтом розчинника, а якщо мала б спорідненість тільки до води, то лишалася б на старті. Отже, суміш речовин, які розчиняються тільки в одній фазі, розділити неможливо.

Розташування речовин на хроматограмі цілком залежить від спорідненості їх до одної і другої фази, тобто від значення константи розподілення.

Таким чином, місце речовини на хроматограмі визначається за законом розподілення Нернста. Для графічної характеристики цього закону вводиться величина R_f :

$$R_f = \frac{h_1}{h_2},$$

де h_1 – шлях, пройдений речовиною на хроматограмі;

h_2 – шлях, пройдений розчинником;

R_f – величина стала для даної речовини і даної системи рідких фаз.

Величина R_f завжди менша одиниці, бо речовина на хроматограмі знаходиться попереду розчинника не може.

Для розділення речовин за цим методом емпірично підбирають різноманітні системи рідких фаз, користуючись обов'язковим правилом: речовини, які потрібно розділити, повинні мати спорідненість до обох фаз. Значення R_f для різних речовин і різних систем рідких фаз зведені в довідниках у таблиці.

Величина R_f , хоча і є сталою (табличною) для даної речовини в даній системі рідких фаз, малоприматна для ідентифікації речовин на хроматограмах.

Положення речовини на хроматограмі залежить не тільки від значення коефіцієнта розподілення її між двома рідкими фазами. Суттєвий вплив мають інші фактори. Рівновага в точках розподілення речовин між двома фазами не настає миттєво, і речовини, які мали б

більшою мірою перейти у водну фазу, не встигають цього зробити і переносяться краплею органічної речовини далі. Носій, зокрема целюлоза, адсорбує на своїй поверхні речовини, і вони затримуються носієм, не маючи змоги далі переноситися згідно з їх поведінкою за законом розподілення, величина R_f внаслідок цього буде мати занижене значення. На величину R_f впливає можлива хімічна взаємодія між рідкими фазами, між розчинником і речовинами, які розділяються, між речовинами і носієм. Змінюють значення R_f і домішки, які містяться у речовинах, що розділяються, або на носії. Особливо впливають на розділення органічних речовин мінеральні солі. Коефіцієнт розподілення набуває різних значень залежно від концентрації при застосуванні полярного розчинника, який сприяє дисоціації речовин, що розділяються; при малій швидкості проявлення хроматограми можлива дифузія речовин на носії та ін.

Для ідентифікації речовин на хроматограмах краще користуватися паралельним із сумішшю проявленням хроматограми з одною речовиною. При цьому на всіх хроматограмах заважаючі фактори будуть однаковими. У даному випадку визначати величину R_f не потрібно, слід прикласти хроматограму з індивідуальною речовиною до хроматограми із сумішшю і за положенням плям визначити речовину.

За технікою виконання паперова хроматографія може бути *висхідною*, коли проявлення хроматограми відбувається знизу вгору, і *низхідною*, коли розчинник рухається згори вниз. В останньому випадку не можна допустити стікання розчинника по хроматограмі, він, як і при висхідному способі проявлення, повинен рухатися по капілярах носія.

Висхідний та низхідний варіанти проявлення мають свої переваги та недоліки. При висхідному варіанті проявлення відбувається дуже довго, до місяця й більше без помітного розмивання плям. При цьому виключається небезпека перетікання розчинника з хроматограми, бо, коли фронт розчинника дійде до верхнього краю паперу, проявлення автоматично припиняється. При низхідному варіанті проявлення хроматограми відбувається швидко (кілька годин), але при цьому можливе стікання розчинника з хроматограми. Коли фронт розчинника дійде до кінця хроматограми, розчинник стікатиме з неї. Речовини, які мають великі значення R_f і йшли за фронтом розчинника, будуть залишати хроматограму. Проте, низхідна

хроматографія дуже зручна для розділення речовин, які мають низькі та близькі значення R_f .

Наприклад, одна речовина має $R_f = 0,10$, інша – $0,12$. Якщо розчинник пройшов 1 м , то перша речовина пройде на хроматограмі 10 см , друга – 12 см . Відстань між центрами плям буде становити 2 см . Але якщо фронт розчинника 50 см , то відстань між плямами буде лише 1 см , тобто одна пляма накладається на іншу. Щоб розділити такі речовини, застосовують *проточну хроматографію*. До кінця хроматограми пришивають вату або картон і дають розчиннику стікати з хроматограми. Нехай стікання було таким, якби розчинник пройшов 5 метрів. Тоді відстань між речовинами з $R_f=0,10$ і $R_f=0,12$ становитиме вже 10 см , тобто вони добре розділяються. Щоб ці речовини не зійшли з хроматограми, вводять маркер–речовину, яка в даній системі рідких фаз має R_f трохи більше, ніж найбільш рухлива з тих речовин, які треба розділити. Коли кольорова пляма маркера доходить майже до кінця хроматограми, проявлення припиняється.

Якщо проявлення хроматограми здійснюють в одному напрямку (знизу вгору чи згори вниз), то така хроматографія називається *одномірною*. Внаслідок зазначених вище заважаючих факторів плями речовин на одномірних хроматограмах виявляються нечіткими, видовженими, з „хвостами”.

Щоб поліпшити результати, здійснюють повторне проявлення хроматограми. Після першого проявлення хроматограму виймають з камери, висушують, потім ставлять на друге проявлення. При другому проявленні речовина в „хвостах” переноситься до центра плям, оскільки розчинник раніше дійде „хвостів”, а центр плями ще буде сухим. Можна проводити і три проявлення одномірної хроматограми.

У паперовій хроматографії, як і у тонкошаровій, застосовується двомірна хроматографія. Техніка виконання аналогічна. Як носій використовується хроматографічний папір у формі квадрата.

Виявлення речовин на хроматограмах не викликає труднощів, коли вони забарвлені. Якщо вони не мають забарвлення, то проводять хімічні реакції з одержанням кольорових продуктів реакції. Якщо досліджувані речовини не дають кольорових реакцій, то інколи їх можна виявити, опромінюючи хроматограму ультрафіолетовими променями. Виявити речовини на хроматограмах можна розрізавши хроматограму на смужки, а потім кожну смужку аналізують,

змиваючи з неї речовин в розчин, який досліджують іншими хімічними чи фізико-хімічними методами.

§ 87. Газова хроматографія

Загальні положення

Газовою хроматографією називається хроматографічний процес, у якому рухомою фазою є газ або пара. Розрізняють газоадсорбційну хроматографію, газорідинну хроматографію, а також проміжні методи.

В *газоадсорбційній хроматографії* нерухомою фазою є твердий адсорбент, а рухомою – газ.

До проміжних методів відноситься хроматографія на модифікованому сорбенті, яка базується на тому, що нерухомою фазою є твердий адсорбент, модифікований невеликою кількістю рідини. У даному разі відіграє роль як адсорбція на поверхні газ–тверде тіло і в певній мірі на поверхні рідина – тверде тіло, так і розчинність в рідині. Існують і інші проміжні варіанти. У порівнянні з іншими видами хроматографії, газова хроматографія відрізняється такими якостями:

- можливість ідентифікації і кількісного визначення індивідуальних компонентів складних сумішей;
- можливість вивчення різних властивостей речовин та фізико-хімічних взаємодій в газах, рідинах і на поверхні твердих тіл;
- високою чіткістю розділення речовин та малою тривалістю процесу, що обумовлено низькою в'язкістю рухомої фази;
- можливість дослідження мікропроб і автоматичного запису отриманих результатів із застосуванням високочутливих приладів для визначення властивостей елюата;
- можливість аналізу широкого кола об'єктів – від летких газів до високомолекулярних органічних сполук і деяких металів;
- можливість препаративного виділення чистих речовин.

З визначення варіантів газової хроматографії зрозуміло, що для проведення процесу необхідно використовувати газ-носій (газова фаза), нерухому рідину (рідка фаза) та твердий носій або адсорбент (тверда фаза).

Газ-носій є рухомою фазою, він служить для елюювання компонентів проби через колонку. Зазвичай, як газ-носій використовують гелій, аргон, водень, карбон(IV) оксид, азот. В деяких випадках рекомендується використовувати водяну пару, а також пари органічних речовин.

Нерухомою фазою в газорідинній хроматографії є практично нелетка при температурі колонки рідина, нанесена на твердий носій, яка розчиняє компоненти суміші, що розділяються. Маса в грамах нерухомої рідини, що припадає на 100г твердого носія, називається *ступенем просочення твердого носія*.

Твердим носієм, зазвичай, є практично інертна тверда речовина – подрібнена цегла, відповідно оброблена глина і ін., на який наносять нерухому рідину. В капілярних колонках як твердий носій виступають внутрішні стінки капілярів.

У якості адсорбента – пористої твердої речовини – в газовій хроматографії, зазвичай, використовують алюміній оксид, силікагель, синтетичні цеоліти та активоване вугілля, а також пористі синтетичні полімери.

Маса адсорбента або просоченого нерухомою рідиною твердого носія (г), що припадає на 1см^3 об'єму насадочної колонки, називається *щільністю набивки*. Прилад для газохроматографічного процесу називається *газовим хроматографом*.

Рис. 11. Принципова схема газового хроматографа.

1 – дозатор; 2 – колонка; 3 – детектор; 4 – регістратор

Дозатор служить для введення в хроматографічну колонку газової, рідкої або твердої проби. Пробу можна вводити або безпосередньо в потік газу-носія, або в обмежений об'єм, з якого вона транспортується газовим потоком в колонку. Розділення компонентів суміші відбувається в хроматографічній колонці.

Рекомендують наступні позначення параметрів колонки: L – довжина, см; S – поперечний переріз, см^2 ; W – частка об'єму колонки, яку займає газова фаза; W_1 – частка об'єму колонки, яку займає рідка фаза (в газорідинній хроматографії) або твердий адсорбент (в газоадсорбційній хроматографії $W_1=1-W$); V_p – об'єм нерухомої рідини в колонці, см^3 ; V_r – об'єм газової фази, см^3 ; V_T – об'єм твердого носія, см^3 . Значення V_p та V_T розраховують за формулами:

$$V_p = W_1 L S; \quad V_r = W L S.$$

Зазвичай, насадочні колонки мають довжину від 1 до 10м і внутрішній діаметр 3-6мм. Капілярна колонка являє собою трубку довжиною 25-100м з внутрішнім діаметром 0,2-0,5мм, виготовлену з нержавіючої сталі, скла, міді, полімерних матеріалів і ін.

Оскільки основним способом визначення складу досліджуваної суміші в газовій хроматографії є метод вихідної кривої, після колонки встановлюється детектор, який фіксує зміну складу суміші (елюата), що виходить з колонки.

Характеристика газу-носія

Природа газу-носія та його параметри впливають на якість розділення речовин. Газ-носії повинен бути інертним по відношенню до речовин, що розділяються, і до сорбенту. У зв'язку з цим не рекомендується, наприклад, використовувати водень для елюювання ненасичених сполук в умовах можливого їх гідрування. В'язкість газу-носія повинна бути по можливості найменшою, щоб підтримувався невеликий перепад тиску в колонці.

Коефіцієнт дифузії компонента в газі-носії повинен мати оптимальне значення, що визначається механізмом розмивання смуги. Газ-носії повинен забезпечувати високу чутливість детектора. Він повинен бути вибухобезпечним, а також достатньо чистим, особливо це важливо при аналізі домішок.

У залежності від конкретних умов проведення процесу у якості газу-носія застосовують той, чи інший газ: азот, гелій, аргон, карбон (IV) оксид, повітря, водень. Ці гази практично інертні до речовин, що розділяються, та сорбентів (за незначними виключеннями: гідрування олефінів при каталітичній дії стінок колонки або твердого носія, відновлення аргентум нітрату, розчин якого може використовуватись як рідина нерухомої фази). Розчинність в нерухомих фазах цих газів незначна і в цьому плані вони практично рівноцінні. Відмінності починають проявлятися при підвищених тисках, коли розчинність елюента зростає.

В газоадсорбційній хроматографії сорбція летких газів суттєва. Так, CO_2 сильно адсорбується молекулярними ситами.

Чистий азот доступний і його можна застосовувати в хроматографах з різними детекторами. Коефіцієнт дифузії речовин в ньому приблизно в чотири рази менший, ніж у водні, що дозволяє отримувати більш вузькі піки, якщо лімітуючою стадією процесу є дифузія вздовж колонки. Азот безпечний, але не доміком є те, що у

порівнянні з воднем, має значну в'язкість та низьку теплопровідність, що знижує чутливість детекторів.

Водень має низьку в'язкість, що дозволяє використовувати його при роботі з довгими колонками як насадочними так і капілярними, довжина останніх може досягати 100 метрів, оскільки гідравлічний опір при цьому буде суттєво нижчим, ніж при застосуванні інших газів. Він має перевагу у тих випадках, коли розмивання смуги визначається динамічною дифузією або зовнішньо дифузною масопередачею. Маючи високу теплопровідність, водень забезпечує високу чутливість детектора. Недоліком цього газу є висока вибухонебезпечність.

Гелій безпечний, його теплопровідність тільки трохи менша теплопровідності водню. До чистоти гелію, який застосовують в приладах з іонізаційним детектором, пред'являються дуже жорсткі вимоги. В даному разі рекомендується використовувати гелій чистотою 99,99%.

В аргоні особливо шкідливі домішки органічних речовин, кисню, азоту і води, при вмісту яких більше 0,1% чутливість іонізаційного детектора суттєво знижується.

Характеристика нерухомої фази

Природа нерухомої рідини є тим основним фактором, який визначає послідовність виходу компонентів з колонки і відношення часу утримання максимумів їх зон. Крім того, вплив нерухомої рідини розповсюджується і на характер розмитості хроматографічних зон.

Основною вимогою до нерухомої рідини є селективність, яка визначає здатність до зміщення максимумів зон індивідуальних сорбатів відносно один одного. При розділенні багатокомпонентної суміші сорбент, що забезпечує розділення пари речовин з дуже близькими максимумами зон, може або викликати взаємне накладання зон інших компонентів, або різко збільшити час аналізу. Тому вибір нерухомої фази повинен бути з урахуванням її селективності, сорбційної ємності по відношенню до компоненту, який найбільш сорбується, та дифузійних характеристик, що визначаються в'язкістю.

Як нерухомі рідини в газорідинній хроматографії використовують декілька сотень різних речовин, хоча в багатьох випадках вони можуть замінити одна одну.

До нерухомої рідини пред'являються такі вимоги:

- селективність;
- відсутність хімічної взаємодії з речовинами, які розділяються, твердим носієм, стінкою колонки, газом-носієм;
- низький тиск пари при робочих температурах;
- хімічна стабільність в умовах застосування;
- мала в'язкість;
- відсутність домішок.

Якість розділення в газорідній хроматографії визначають сили взаємодії між молекулами розчинників і розчинених речовин. Якщо розчинник і сорбат або хоча б один з них неполярні, то вирішальну роль відіграють сили дисперсійної взаємодії. Ці сили, як правило, більші для тих сорбатів, які мають більш високу температуру кипіння. Дисперсійні сили зменшуються при зменшенні молекулярної маси і збільшенні розгалуженості молекули досліджуваної речовини. Так, у зв'язку з цим, естери розгалужених і ненасичених кислот рухаються вздовж хроматографічної колонки з більшою швидкістю, ніж естери насичених кислот.

Прикладом дії індукційних сил є процес розділення естерів ненасичених кислот з використанням в якості нерухомих фаз адипінатів поліетиленгліколя та поліпропіленгліколя. Під дією цих рідин відбувається поляризація подвійних зв'язків естерів ненасичених кислот і зростає утримуваний об'єм їх.

Особливо великий вплив на якість розділення компонентів суміші має здатність до утворення водневих зв'язків. Так, властивість гліцерину утворювати водневий зв'язок з водою дозволяє застосовувати його для розділення сумішей, що містять воду. Розділення первинних, вторинних і третинних амінів на поліетиленоксиді пояснюється різною здатністю амінів утворювати водневі зв'язки з нерухомою фазою. Наприклад, третинні аміни зовсім не утворюють водневих зв'язків з поліетиленоксидом, тому утримувані об'єми третинних амінів мінімальні. Частка водневого зв'язку у загальній енергії взаємодії речовин зменшується в міру збільшення їх молекулярної маси. Тому, наприклад, при розділенні спиртів на дигліцерині чи поліестерній смолі спочатку елюється етанол, а потім метанол.

При хроматографічному розділенні речовин можна застосовувати також нерухомі фази, які утворюють з компонентами, що розділяються, комплексні сполуки різної стабільності. Так, при

розділенні ненасичених вуглеводнів широко застосовують розчини аргентум нітрату, а для розділення амінів – солі жирних кислот.

При виборі нерухокої фази необхідно перш за все враховувати, що неполярні речовини, як правило, краще розділяються на неполярних фазах. Такі нерухокі фази, як нормальні парафіни C_{12} – C_{18} , сквалан, медичне вазелінове масло широко застосовуються при аналізі нафтопродуктів і інших вуглеводневих сумішей, коли необхідно елюювати речовини в порядку збільшення температур їх кипіння.

Суттєву роль при підготовці колонки відіграє метод нанесення рідини на твердий носій чи стінку капілярної колонки, який повинен забезпечувати максимальну рівномірність товщини плівки. Є декілька способів нанесення нерухокої рідини на твердий носій. Але найбільш рівномірне нанесення рідини забезпечується двома методами:

1. Рідку фазу розчиняють у леткому розчиннику (ацетоні, диетиловому чи петролейному етері, дихлоретані, CCl_4 , метанолі) і вміщують у круглодонну колбу, в яку потім насипають носій. Кількість розчинника повинна бути такою, щоб весь носій був занурений в рідину. Колбу ставлять на водяну баню чи приєднують до вакуум-насоса і видаляють розчинник при безперервному перемішуванні вмісту колби.
2. Лійку з сіткою вміщують у рідинну баню, температура якої приблизно на $10^{\circ}C$ нижча температури кипіння розчинника. На сітку насипають твердий носій і пропускають знизу сухий газ. Зверху в лійку спрямовують розпилений розчин нерухокої фази. При цьому одночасно відбувається обробка носія рідиною та випаровування розчинника.

Підготовлену колонку кондиціонують в потоці газу-носія при робочій температурі протягом 12-16 годин.

Особливо сильно адсорбційна активність носія проявляється при розділенні полярних сполук на колонці з неполярною фазою. У зв'язку з цим в нерухому рідину доцільно вводити незначні добавки полярних речовин, що мають в молекулах гідроксильну або амінну групу, які взаємодіють з активними центрами носія, дезактивуючи їх.

Взаємодія носія з полярною добавкою у більшості випадків обумовлена утворенням водневих зв'язків з поверхневими гідроксильними групами носія. Введена добавка, блокуючи такий активний центр, перешкоджає взаємодії його з компонентом суміші, яка розділяється.

Активність носія можна також зменшити, застосовуючи певний спосіб нанесення нерухомої фази. Так, на поверхні подрібненої цегли можна провести затвердження поліестерної смоли, наприклад, отриманої із стиролу та продуктів конденсації диетиленгліколя з малеїновим та фталевим ангідридами.

На ефективність хроматографічного розділення речовин суттєво впливає розмір частинок сорбента. Для сортування носія за розміром частинок застосовують як метод, заснований на швидкості седиментації частинок, так і просіювання крізь відповідні сита.

Із зменшенням розмірів частинок носія зростає ефективність колонки, що можна пояснити тим, що у випадку грубих зерен збільшуються розміри пустих порожнин, внаслідок чого збільшується нерівномірність потоку газу-носія через переріз та шлях зовнішньої дифузії. Однак сильне зменшення розмірів частинок призводить до суттєвого збільшення гідравлічного опору. Таким чином, необхідно вибирати оптимальний розмір зерен носія, причому суттєве значення має діаметр колонки. Так, для колонок діаметром 4-8мм оптимальним вважається розмір частинок в межах 0,15-0,5 мм.

Характеристика твердого носія

Основне призначення твердого носія у хроматографічній колонці – забезпечити найбільш ефективне використання нерухомої рідини. У зв'язку з цим носій повинен мати наступні властивості:

- значну питому поверхню, що дозволяє нанести рідину у вигляді тонкої плівки і щоб вона не переміщувалася під дією сили тяжіння чи з інших причин;
- малу адсорбційну здатність по відношенню до речовин, що розділяються;
- достатню механічну міцність, так як у процесі підготовки сорбента і заповнення колонки відбувається стирання частинок носія;
- здатність до рівномірного заповнення колонки та мати порівняно невеликий опір шару потоку газу-носія;
- бути стабільним при підвищенні температури;
- не мати каталітичної активності;

Як відомо, незначна товщина шару рідкої фази сприяє швидкому встановленню рівноваги між фазами, у зв'язку з чим бажано, щоб твердий носій мав достатньо велику питому поверхню. Висока пористість носія необхідна також для того, щоб рідина не стікала з

зерен. Однак пори повинні бути широкими, так як вузькі пори створюють додатковий тиск масопередачі.

Оптимальною для твердого носія є питома поверхня 1-2 м²/г і розмір пор (0,5-1,5)·10⁻³ мм. Якщо твердий носій суттєво адсорбує яку-небудь сполуку, що розділяється, то відповідний пік на хроматограмі стає асиметричним, розмитим. Якість розділення при цьому, звичайно погіршується.

Адсорбційна активність носія впливає також на утримувані об'єми речовин, причому ця величина може змінюватися в залежності від кількості суміші, яка розділяється.

В деяких випадках, наприклад, при розділенні спиртів, коли відбувається їх гідратація, може проявлятися каталітична активність носія, що інколи суттєво спотворює хроматограму.

В результаті стирання частинок твердого носія утворюється пил, який підвищує гідравлічний опір колонки, а також призводить до утворення на поверхні носія нових адсорбційних центрів.

Природа твердого носія

Першим носієм в газорідній хроматографії була відповідним чином оброблена діатомітова глина (кізельгур), яку називають целітом-545. Іншим видом твердого носія є вогнетривка цегла, яка має у порівнянні з целітом-545 більшу механічну міцність та проникність. Із цегли отримують хромосорб, який виготовляють у вигляді хромосорбу W (білий), хромосорбу Р (рожевий), хромосорбу G (перламутрового кольору), хромосорбу А (рожевий, для препаративної хроматографії). Для аналізу полярних сполук використовують хромосорб G, який має більшу механічну міцність, ніж хромосорб W.

В якості твердих носіїв може використовуватись крупнопористе скло з оптимальним радіусом пор близько 10⁻⁴ мм. Однорідність пор і можливість регулювати їх розміри дозволяє підвищити ефективність розділення речовин у порівнянні з іншими носіями на 20-25%.

Носії, виготовлені на основі різних земель, не є інертними і потребують додаткової модифікації для усунення шкідливого впливу активних центрів.

Для зменшення адсорбційної активності носія його або промивають кислотою чи лугом, або обробляють невеликою кількістю полярної рідини, або проводять хімічну дезактивацію. Промивку носія розведеними розчинами кислот (хлоридної чи

фосфатної) або розчином луку проводять для видалення з речовини носія Феруму і Алюмінію.

Відомі сорбенти, які отримані шляхом хімічної взаємодії адсорбентів, наприклад, силікагелів, з різними органічними сполуками, зокрема поліетиленгліколями. Такі сорбенти, що мають назву прищеплених, мають ряд переваг над звичайними сорбентами тому, що хімічний зв'язок між носієм і органічним радикалом забезпечує роботу при більш високих температурах, ніж у випадку простого нанесення рідини на поверхню носія.

Щільність набивки хроматографічної колонки

На чіткість хроматографічного розділення речовин впливає також щільність набивки колонки, від якої залежить частка вільного об'єму колонки і її гідравлічний опір. Набивка повинна бути такою, щоб при оптимальній швидкості потоку газу-носія тиск на вході був би не дуже великим.

Особливу увагу необхідно приділяти рівномірності заповнення колонки сорбентом. Із збільшенням щільності набивки підвищується ефективність колонки.

Рекомендується заповнювати сорбентом випрямлену колонку, що знаходиться у вертикальному положенні, причому для ущільнення можна користуватися електричним вібратором чи просто постукувати по колонці.

Адсорбенти газоадсорбційної хроматографії

Якщо в газорідній хроматографії адсорбційна здатність є негативним фактором, то в газоадсорбційній хроматографії вона являє собою основну властивість сорбента, що забезпечує розділення компонентів досліджуваної суміші. Використання твердого адсорбента, який має більшу, ніж нерухома рідина, сорбційну ємність, дозволяє розділяти низькокиплячі речовини при кімнатній і навіть підвищеній температурі. Крім того, застосовуючи витіснювальний метод аналізу, можна досягти звуження смуг мікродомішок речовин, які сильно адсорбуються, і тим самим підвищити чутливість методу.

Стійкість твердого адсорбента при високій температурі дозволяє аналізувати висококиплячі сполуки та застосовувати високочутливі детектори, не боячись зниження їх чутливості внаслідок леткості нерухомої рідини.

Адсорбент газоадсорбційної хроматографії повинен мати такі основні властивості:

- необхідну селективність;
- відсутність каталітичної активності та бути хімічно інертним до компонентів суміші, що розділяється;
- достатню механічну міцність;
- лінійність ізотерми адсорбції.

Адсорбенти поділяються на три типи. До першого типу відносять неспецифічні, на поверхні яких немає функціональних груп або йонів (вугілля, неполярні пористі полімери), до другого типу – адсорбенти, що мають на поверхні позитивні заряди (силікагель, катіони молекулярних сит), до третього – адсорбенти, що мають на поверхні групи атомів з електронною густиною. Адсорбентами третього типу є деякі полярні пористі полімери, що містять, наприклад, нітрильні групи. Основними факторами, що визначають взаємодію між речовинами, що розділяються, та адсорбентом, є дисперсійні сили (які проявляються при розділенні, наприклад, на колонці з активованим вугіллям), водневі зв'язки (що виникають при розділенні на силікагелі чи алюміній оксиді), а також інші типи полярних взаємодій.

Основною причиною розмивання смуг речовин, які добре адсорбуються, є зовнішня дифузія, так як пори адсорбента достатньо вузькі. Таким чином, розширення пор і досягнення їх однорідності є ефективним засобом збільшення чіткості і скорочення тривалості розділення.

Основними адсорбентами, що застосовуються в газоадсорбційній хроматографії є активоване вугілля, силікагелі, алюміній оксид, синтетичні цеоліти (молекулярні сита), пористе скло, різні солі, а також пористі полімери.

Адсорбенти мають ряд недоліків, серед яких – нелінійність ізотерм та каталітична активність. Тому адсорбенти модифікують шляхом обробки розчинами кислот, лугів, солей, зв'язують гідроксильні групи хлорсиланами чи іншими речовинами, проводять дезактивацію водою, наносять нелеткі органічні рідини, пил адсорбента на інертний носій.

Як вже зазначалось, нерухома рідина повинна бути при температурі розділення практично нелеткою. Інакше з часом вона буде видалятися з колонки, що викличе зменшення часу утримання речовини та погіршення ефективності розділення внаслідок нерівномірності розподілення вздовж колонки, а також це

позначиться на робочих характеристиках детекторів, особливо високочутливих. Зазвичай, рекомендується, щоб тиск пари рідкої фази при робочій температурі не перевищував 0,5 кПа. Хоча при застосуванні високочутливих детекторів навіть така леткість є дуже великою. В таких випадках верхньою температурною межею нерухомої фази слід вважати температуру, при якій концентрація нерухомої фази в газі-носії становить 10^{-6} г/см³.

Необхідно також враховувати, що леткість нерухомої фази в колонці визначається не тільки тиском її насиченої пари, а також і її термічною стабільністю та сорбційною каталітичною активністю твердого носія, який, сорбуючи рідину, знижує її леткість, а, крім того, каталітична активність носія може викликати розпад нерухомої фази з утворенням летких продуктів.

Також треба мати на увазі, що домішки кисню в газі-носії можуть значно знизити верхню температурну межу нерухомої фази інколи більш, ніж на 100⁰С.

Існує і нижня температурна межа використання нерухомої рідини, яка зв'язана з підвищенням в'язкості і фазовими переходами. Якщо підвищення в'язкості дійсно погіршує ефективність процесу, то перехід рідкої фази у твердий стан інколи може бути навіть корисним в залежності від завдань розділення.

Характеристика хроматографічної колонки

Чіткість хроматографічного розділення у значній мірі залежить від правильного вибору матеріалу, розмірів і форми колонки.

Матеріал, з якого виготовлена насадочна колонка, не повинен бути каталітично активним по відношенню до сорбента і компонентів суміші, що розділяється. Необхідно також, щоб площа перерізу колонки не змінювалась при нагріванні до робочої температури і щоб колонці можна було надати необхідну форму. Зазвичай, колонки виготовляють із скла, нержавіючої сталі, міді, алюмінію та полімерів.

Металічні колонки легко термостатувати. Найбільш швидко теплова рівновага встановлюється в колонках з міді та алюмінію. Однак перед заповненням металічні колонки необхідно ретельно очищати від бруду та оксидів. Для цього трубки промивають хлоридною кислотою, органічними розчинниками, очищають механічно, а потім висушують. Мідні колонки не придатні для розділення ацетиленвмісних сумішей, а алюмінієві – якщо адсорбентом є молекулярні сита.

При розділенні активних речовин застосовують пластмасові колонки.

Скло придатне для виготовлення U-подібних колонок, однак для виготовлення спіральних колонок воно не завжди годиться, так як при скручуванні заповненої сорбентом трубки скло може зруйнуватися.

До матеріалів капілярних колонок пред'являються наступні вимоги:

- відсутність адсорбційної активності по відношенню до нерухомої рідини і компонентів суміші, що розділяється, в газорідинній хроматографії, а також відсутність каталітичної активності;
- змочуваність внутрішньої стінки нерухомою рідиною;
- стійкість при робочій температурі;
- можливість виготовляти з даного матеріалу капіляри з практично постійним перерізом;
- відсутність тріщин і зон оксидів.

Перевагами скла є його гнучкість при підвищеній температурі, можливість виготовлення з нього колонок великої довжини, добра змочуваність. Як недолік є хрупкість скла при нормальній температурі і складність приєднання скляних колонок до деталей, виготовлених з інших матеріалів.

Найкращим матеріалом для капілярних колонок є нержавіюча сталь, оскільки вона задовольняє всі вимоги.

Мідь погано змочується полярними рідинами, тому при застосуванні в якості нерухомої фази, наприклад, β, β' -диціанодіетилового етеру на стінках мідного капіляру утворюються краплі рідини, що негативно впливає на якість розділення.

Купрум має деяку каталітичну активність, особливо при підвищених температурах. Так, спирти при 180 °C можуть розкладатися на мідній стінці. Крім того, мідь кородує, тому мідні капіляри доцільно застосовувати лише при розділенні вуглеводнів.

До переваг алюмінію відноситься можливість використання його при підвищених температурах і добра змочуваність. На внутрішній стінці капіляра утворюється тонкий шар достатньо стабільного оксиду.

З полімерних матеріалів для виготовлення капілярних колонок застосовують поліаміди та тефлон. Працювати з такими колонками зручно, хоча вони мають і недоліки. Так, поліамідні матеріали при підвищених температурах проникні для водяної пари, максимальна робоча температура для колонок з поліамідів знаходиться в межах 80-

120 °С. Тефлон витримує і більш високу температуру, але при цьому змінюється форма колонки. До недоліків тефлону відноситься також погана змочуваність його багатьма рідинами нерухомої фази.

Звичайна довжина насадочних колонок від 1 до 20 метрів, що відповідає ефективності колонки порядку 500-20000 теоретичних тарілок. Довжина капілярних колонок, гідравлічний опір яких значно нижчий, ніж опір насадочних колонок, становить 30-50 метрів і може доходити до кілометра при ефективності до мільйона теоретичних тарілок.

Діаметр насадочних колонок становить 3-8 мм, але в препаративній хроматографії застосовують колонки більшого діаметра. Визначальним фактором при виборі діаметра колонки є кількість суміші, що розділяється, яка залежить в свою чергу, від характеристик детектора. Для того, щоб початкова довжина колонки, занята пробою, завжди була однаковою, що в певних межах забезпечує однакову чіткість розділення, об'єм проби повинен бути пропорційним площі перерізу, тобто квадрату діаметра колонки. Діаметр капілярних колонок зазвичай дорівнює 0,2-1,0мм.

Для вимірювання внутрішнього діаметра капіляра можна використати мікроскоп, або розрахувати за результатами хроматографування метану, якщо він практично не сорбується в колонці, за формулою:

$$d=1,129\sqrt{\frac{V}{L}},$$

де V – об'єм метану, що пройшов через колонку;

L – довжина колонки.

Найчастіше використовують U-подібні, W-подібні чи спіральні колонки. Довгим колонкам зручно надавати форму спіралі, але перед заповненням їх треба випрямляти. Крім того, у процесі руху по спіральній трубці газ поблизу внутрішньої і зовнішньої частини витка проходить різний шлях, що призводить до додаткового розмивання смуг. Зазвичай, спіральні колонки мають діаметри витків 15-25см. При цьому вплив спіральної форми є несуттєвим.

Розмір проби (об'єм суміші, що розділяється) та умови введення її в колонку

Звичайний об'єм суміші, який розділяють методом газової хроматографії, становить $5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1} \text{ см}^3$ для рідини та $0,5 - 2 \text{ см}^3$ для газу. Збільшення об'єму призводить до збільшення не тільки висоти, а також і ширини піків, внаслідок чого вони взаємно перекриваються.

На чіткість розділення можуть впливати такі фактори:

- об'єм суміші, що вводиться в потік газу-носія перед колонкою;
- розмивання смуги в дозаторі, що обумовлено часом і способом введення проби та ємністю дозатора;
- температура дозатора, яка визначає повноту випаровування різних сумішей.

На розмивання смуги на хроматограмі суттєво впливає довжина ділянки колонки, яка зайнята в початковий момент сумішшю, що розділяється. Тому об'єм суміші слід обмежити так, щоб чіткість розділення залишалась задовільною. Разом з тим, кількість речовини, яка вводиться в хроматограф, повинна бути достатньою для отримання необхідного сигналу детектора.

Ширина піка на хроматограмі залишається практично постійною лише у тому разі, коли концентрація компонента, що відповідає максимуму піка, зменшується в п'ять і більше разів у порівнянні з початковою. Інакше колонка вважається перевантаженою.

Пробу в хроматографічну колонку можна вводити або подаючи суміш в колонку без попереднього перемішування з газом-носієм в дозаторі, або суміш повністю перемішується з газом-носієм, концентрація компонента експоненціально знижується від початкового значення до нуля.

Велике значення при аналізі рідин має випаровування в момент вводу в колонку. Так, наприклад, при аналізі суміші спиртів, які вводили в об'ємі $1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$, на колонці довжиною 80 см і внутрішнім діаметром 4 мм з динонілфталатом, яка працювала при 40°C , було встановлено, що ефективність колонки змінювалась в залежності від нагріву суміші в дозаторі перед вводом в колонку: ввід суміші при 21°C відповідав 100 теоретичним тарілкам, при 48°C – 300, а при 105°C – 390 теоретичним тарілкам. Таким чином, в даному разі підвищення температури дозатора дає набагато кращі результати, ніж збільшення довжини колонки чи зміна її робочих параметрів.

Температура є одним з основних факторів, що визначають селективність сорбенту і колонки в цілому, тривалість розділення, а також розмивання хроматографічних зон.

Загальна характеристика вузлів газового хроматографа

Дозатор – це вузол, з допомогою якого пробу вводять (дозують) у хроматографічну колонку. Він повинен забезпечити введення проби методом впорскування при мінімальному розведенні її газом-носієм,

щоб випарувана проба займала на початковій ділянці колонки максимально малий об'єм. Дозатор повинен забезпечувати відтворюваність розміру проби та умов її введення. Під час введення проби не повинно бути різкої зміни умов роботи колонки і інших вузлів. Внутрішня поверхня дозатора не повинна мати сорбційну і каталітичну активність по відношенню до компонентів проби. Для введення газів і рідких проб найчастіше використовують шприци. У даному разі місце введення являє собою невелику ємність, що з'єднана з початком колонки. У дозаторі необхідно підтримувати температуру, при якій рідка проба повністю б випаровувалась. Тому дозатор обігрівують електричним нагрівачем до температури, що перевищує температуру колонки на декілька десятків градусів.

Твердий зразок в дозатор краще всього ввести у вигляді розчину, однак такий зразок можна ввести в дозатор, застосовуючи звичайну металеву голку. У вушко голки вносять розплавлену пробу, яка зразу твердішає. Потім голку вводять в нагрітий дозатор, проба розплавляється і переноситься газом-носієм в колонку. Є й інші методи введення різних проб.

Колонку тієї чи іншої форми вибирають у відповідності з розмірами термостата. Найбільш розповсюджені U-, W-подібні колонки, прямі відрізки, сполучені U-подібними капілярними переходами, спіральні трубки, а також колонки у вигляді плоских спіралей. Колонки найчастіше виготовляють із скла, нержавіючої сталі і міді. При використанні U-подібних колонок для створення сорбційного шару значної довжини декілька колонок (секцій) збирають у вигляді блока із загальною кришкою. Капілярні колонки скручують у спіраль навколо алюмінієвого циліндра.

Колонки вміщують в термостати, температуру в яких підтримують з точністю до $\pm(0,05-0,5)^{\circ}\text{C}$. Термостати обігрівують рідиною, паром киплячої рідини, нагрітим повітрям з примусовою циркуляцією повітря. Дозатор монтують безпосередньо на кришці термостата.

Для регулювання температури використовують дилатометричний термометр, контактний термометр або термометр опору.

Детектори хроматографа являють собою прилади, що забезпечують фіксувати будь-яку фізико-хімічну властивість бінарної суміші, що визначається її складом. Таким чином, хроматографічна колонка є підготовчим пристроєм, що перетворює складну досліджувану систему в послідовність бінарних сумішей газу-носія з

одним із досліджуваних компонентів. Оскільки концентрація компонентів, особливо тих, що погано адсорбуються, в елюаті змінюється дуже швидко, детектор повинен мати малу інертність. Інакше дуже леткі речовини, що вже розділилися на колонці, можуть реєструватися як один пік, якщо відстань між максимумами менше величини, що характеризує інертність детектора.

Коли необхідно зробити повний аналіз суміші, треба застосовувати універсальний детектор, так як через детектор у процесі аналізу можуть проходити бінарні суміші газу-носія з речовинами різноманітної будови. Для аналізу складних сумішей найбільш зручні *селективні* детектори, які мають чутливість до речовин певного класу.

У більшості випадків концентрації досліджуваних компонентів в елюаті незначні, тому детектор повинен бути дуже чутливим. Детектор повинен забезпечувати можливість безперервної автоматичної реєстрації показань у процесі аналізу.

В газовій хроматографії застосовують *інтегральні і диференційні* детектори. Диференційні детектори діляться на *концентраційні та потокові*.

У сучасних хроматографічних системах використовують потокові детектори, що реагують на появу речовин, які розділяються, в потоці газу, і за допомогою самописця автоматично реєструються на діаграмній стрічці піки, що відповідають цим речовинам. Тепер застосовують три типи поточкових детекторів: *термоіонні детектори, детектори із захопленням електронів, полум'яно-іонізаційні детектори*.

Дія полум'яно-іонізаційного детектора заснована на тому, що коли під дією полум'я в газі утворюються йони, радикали чи вільні електрони, то навіть при дуже незначній концентрації цих частинок газу стають провідниками електричного струму. Елюат змішують з воднем і подають до сопла пальника. До пальника поступає також очищене повітря. Горіння відбувається між двома електродами, на які подається напруга 90-300 вольт. Під дією цієї напруги рух йонів стає впорядкованим, виникає йонний струм, який через підсилювач подається до реєстратора.

Газом-носієм може бути водень, азот, гелій, аргон і ін. Чутливість детектора у значній мірі визначається співвідношенням між кількістю водню та повітря, які подаються в пальник, а також відстанню між електродами.

Важливою характеристикою полум'яно-іонізаційного детектора є ефективність іонізації, тобто відношення сумарного заряду йонів, отриманих при спалюванні 1 моль компонента, до заряду, який був би отриманий при повній іонізації такої кількості компонента. Для полум'яно-іонізаційного детектора ефективність іонізації невелика і становить приблизно 10^{-5} .

Полум'яно-іонізаційний детектор є потоковим. Його сигнал прямопропорційний швидкості газу-носія, а добуток сигналу на ширину зони (в $\text{мВ}\cdot\text{см}^3$) залишається практично незмінним. Недоліком такого детектора є те, що його можна застосовувати, як правило, тільки для аналізу горючих речовин.

Через високу чутливість (від 0,01 мкг до 5 мг) детектор відмічає присутність в елюаті дуже малих кількостей нерухомої фази – збільшується фоновий струм.

При роботі з полум'яно-іонізаційним детектором необхідно особливо ретельно очищати газ-носії від домішок, які також можуть викликати підсилення фону.

Термоіонні детектори – прилади, принцип дії яких полягає в тому, що електричний опір вольфрамового дроту залежить від температури і за умови постійної швидкості потоку газу нагрітий дріт охолоджується до температури, яка визначається цим потоком, теплопровідністю газу, а значить і опором. Такі детектори проявляють чутливість до фосфорорганічних, нітрогенвмісних та галогенвмісних речовин близько 10 мкг. Конструкція такого детектора відзначається тим, що на кінці кварцового пальника розміщується невеликий наконечник із солі лужного чи лужноземельного металу, який і забезпечує селективність по відношенню до Фосфору, Нітрогену та галогенів.

Детектори, принцип дії яких базується на захопленні електронів, що рухаються до анода в іонізаційній камері, називаються *електронзахоплюючими*.

Звичайно швидкість електронів, що рухаються до анода іонізаційної камери, становить близько 10^5 см/с. При зменшенні прискорюючої напруги до 10-100 В швидкість електронів знижується і молекули деяких речовин, що мають достатню спорідненість до електрона (наприклад, галогенвмісні сполуки), захоплюють такі «повільні» електрони, в результаті чого утворюються від'ємно заряджені молекулярні йони. При цьому струм іонізації звичайно знижується і на хроматограмі з'являється від'ємний пік. Такі детектори зручні для якісного аналізу через високу

чутливість (близько 0,1 мкг) до сполук, що містять галогени, Нітроген, Плюмбум та деякі інші елементи. Тому такі детектори рекомендується застосовувати для ідентифікації деяких класів сполук, а при необхідності кількісних визначень застосовувати паралельно інший детектор. Як газ-носії при роботі з електронзахоплюючим детектором рекомендується застосовувати азот чи водень.

Якщо в газорідинній хроматографії застосовуються детектори, які не спричиняють деструкцію речовин (наприклад, термоіонні детектори), то цей метод придатний для препаративного отримання речовин шляхом їх конденсації на виході із колонки.

Площа кожного піка пропорційна концентрації відповідного компонента суміші, і для кількісного визначення речовин можна користуватися інтеграторами, які здатні вимірювати відносний час утримання – час виходу речовини з колонки відносно часу виходу з колонки стандарту і визначити площу піків.

Застосовуючи газорідинну хроматографію, можна не тільки визначити якісний і кількісний склад суміші, але і кількість та характер домішок, а також встановлювати фізичні, хімічні та фізико-хімічні властивості речовин.

§ 88. Йонообмінна хроматографія

Йонообмінна хроматографія заснована на обміні між йонами, що знаходяться в розчині, та йонами, які входять до складу йонообмінника – іоніту. Розділення суміші йонів, що є в досліджуваному розчині, ґрунтується на неоднаковій здатності їх до обміну з йонами іоніту.

Іоніти можуть бути мінерального і органічного походження. Найбільш широко застосовуються іоніти, що являють собою синтетичні високомолекулярні полімерні матеріали тримірної структури, у просторовій сітці яких закріплені активні групи, здатні до обміну йонів. В іонітах розрізняють каркас або матрицю, яка являє собою неправильну високополімерну просторову сітку карбонових ланцюгів з „пришитими” йонообмінними групами або фіксованими йонами. Властивості йонообмінних синтетичних смол визначаються числом і типом фіксованих йонів, а також будовою матриці, перш за все кількістю поперечних зв'язків у ній. Будова матриці визначає ступінь набухання, а значить і швидкість йонного обміну. Обмін йонів відбувається не тільки на поверхні зерен іоніту, але і в усьому об'ємі зерна.

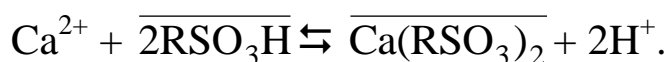
Йонообмінні смоли отримують полімеризацією чи поліконденсацією більш простих речовин, наприклад, конденсацією фенолів і амінофенолів з формальдегідом. Так, конденсуючи фенолсульфо кислоту з формальдегідом, отримують полімер з активними по відношенню до йонного обміну сульфогрупами. Такий поліелектроліт нерозчинний у воді і у більшості розчинників, проте здатний до реакції йонного обміну.

Є дві групи іонітів: *катіоніти*, які мають властивості кислот і містять активні групи $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ та ін., і *аніоніти*, що мають властивості основ і містять активні групи $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$ та ін.

Катіоніти дисоціюють з утворенням високомолекулярного аніона і рухливого H^+ -іона, що може легко обмінюватися на інші катіони.

Аніоніти обмінюють OH^- -іони на інші аніони. Важливими вимогами до іонітів є їх активність, ємність, а також механічна, хімічна і термічна стійкість.

Схему йонного обміну, наприклад, з йонами Кальцію, можна представити так:



Рискою зверху, над формулою, позначають фазу катіоніту чи аніоніту

У наведеному прикладі використовується катіоніт у H^+ -формі. Проте відомо, що йони H^+ сильно поглинаються різними сорбентами. Крім того, гідроген-іони утворюють малодисоційовані сполуки з аніонами слабких кислот, зокрема із залишками йонообмінних груп. Тому при роботі з катіонітом в H^+ -формі гідроген-іони конкурують з йонами металів в йонообмінних групах, що ускладнює йонний обмін. Зручніше застосовувати катіоніт у натрієвій формі (Na^+ -форма). Для приготування такої форми катіоніт спочатку промивають розчином хлоридної кислоти, отримуючи при цьому H^+ -форму. Після цього відмивають катіоніт від хлоридної кислоти дистильованою водою (проба на Cl^- -іони), а потім довгий час промивають розчином натрій хлориду, його надлишок відмивають дистильованою водою. У більшості випадків реакції йонного обміну зворотні. Тому катіоніт після роботи легко регенерувати. Здебільшого поглинуті йони металів вимивають розчином хлоридної кислоти, отримуючи катіоніт в H^+ -формі, а потім переводять в Na^+ -форму.

Розрізняють два способи застосування іонітів: *статичний і динамічний*. У статичному способі йонообмінник вносять безпосередньо у посудину, де відбувається реакція, і перемішують з розчином. У такий спосіб роблять тоді, коли необхідно регулювати рН у процесі йонного обміну. Зерна йонообмінника вносять поступово, контролюючи як вилучення йона, що визначається, так і рН розчину.

Але частіше застосовується динамічний спосіб. У цьому випадку зерна іоніту вносять у колонку, а потім, не перемішуючи шар зерен, пропускають досліджуваний розчин. Зерна, що знаходяться у нижній частині колонки, служать скоріш за все для контролю випадкового проскоку йонів, що поглинаються. При динамічному способі досягається більш високий ступінь вилучення йонів з розчину, оскільки, проходячи через шар іоніту, розчин зустрічає ще свіжі, які не прореагували, зерна іоніту.

Існує три основних типи йоннообмінної хроматографії:

- фронтальний аналіз;
- витискувальний аналіз;
- елюційний аналіз.

Фронтальний аналіз полягає в тому, що якщо розчин, що містить декілька йонів з різними константами обміну, пропускати через колонку з іонітом у кількості, достатній для вичерпання її ємності, то першим із колонки виходить йон, що поглинається в найменшій мірі.

Якщо застосовується *витискувальний аналіз*, то в даному методі суміш йонів сорбується з розчину іонітом, через який потім пропускають розчин речовини, що краще поглинається іонітом, ніж кожен із компонентів досліджуваної суміші. Ця речовина, що легко сорбується, витісняє йони, які сорбуються слабо. Кожен компонент суміші у свою чергу витісняє той компонент, який сорбується слабкіше. Але всі компоненти суміші рухаються по колонці з однаковою швидкістю.

При *елюційному аналізі* суміш, яку треба розділити, сорбують у вигляді вузької смуги у верхній частині колонки, заповненої іонітом, а потім колонку починають промивати розчином іншого йона, що має більш низький коефіцієнт обміну, ніж у компонентів суміші. Цей йон заздалегідь сорбований на більшій частині колонки. При цьому відбувається десорбція йонів досліджуваної суміші, які розділяються, відповідно до їх коефіцієнтів розподілення і від характеру ізотерми адсорбції кожного йона.

Для йоннообмінної хроматографії необхідна більш висока колонка, ніж для проведення простих йоннообмінних розділень. Деякі колонки мають висоту 5-6 метрів при діаметрі 1 см. Йони, які треба розділити, сорбуються вузькою смугою у верхній частині колонки. Розділення їх відбувається головним чином при переміщенні цих йонів вздовж колонки при елююванні. Інколи застосовують секційні колонки. Вони складаються із серії послідовних (не менш трьох) колонок, у яких послідовно зменшуються діаметри. Між кожною парою колонок встановлюється невелика ємність, у якій відбувається турбулентне змішування розчину. Такі системи значно покращують розділення речовин.

Аніоніти застосовують не тільки для розділення аніонів. Деякі аніоніти поглинають, наприклад, йони Zn^{2+} , утворюючи комплекси типу амоніакатів, оскільки хімічні властивості аніоніту схожі на властивості амоніаку, якби він був нерозчинний у воді.

Для розділення йонів деяких металів використовують їх здатність утворювати ацидокомплекси. Наприклад, для розділення йонів Al^{3+} та Fe^{3+} до розчину додають концентровану хлоридну кислоту до концентрації 2 моль/дм^3 . При цьому утворюється ацидокомплекс $H[FeCl_4]$, а Алюміній залишається у формі катіона. Потім суміш пропускають через аніоніт у Cl^- -формі. Відбувається обмін йонів Cl^- на $FeCl_4^-$. Йони $FeCl_4^-$ затримуються на колонці, а йони Al^{3+} проходять через колонку, не поглинаючись.

Іоніти характеризуються *обмінною ємністю*, величиною, яка показує максимальну кількість йонів, яку здатний зв'язати йонообмінник. Обмінна ємність визначається кількістю фіксованих йонів (RKt^+ , RA^-), від яких залежить заряд матриці. Це означає, що електричний заряд йонів, у будь-якому місці і часі в іоніті має бути компенсований зарядом протиіонів, тобто йонами, які компенсують заряд каркаса йонообмінника (OH^- , H^+). Для низькомолекулярних йонів обмінна ємність йонообмінника залежить від ступеня доступності всього об'єму пористої матриці для молекул чи йонів, від співвідношення розмірів молекул речовини, а також від середньої відстані між йоногенними групами.

У йонному обміні беруть участь не тільки йони досліджуваної речовини, а також йони буферних розчинів, внаслідок чого рівновага рН може змінюватись. Тому, як правило, аніонні буфери використовуються з катіонітами, а катіонні буфери – з аніонітами. Оскільки зв'язування залежить від йонної сили, вибрані буферні

розчини повинні мати більшу ємність, але при цьому йонна сила не повинна бути занадто великою. Йонні умови при елююванні мають бути тотожними йонним умовам досліджуваного розчину на початку дослідження.

Вибір того чи іншого йонообмінника для конкретного хроматографування визначається насамперед його загальною і реальною ємністю, а також пористістю та ситовим розміром часток. Для розділення низькомолекулярних сполук використовують іоніти з невеликими розмірами пор, тобто з високим ступенем зшивання, а для розділення макромолекул (білки, полінуклеотиди та ін.) – сорбенти з великими розмірами пор. Проте, більшість йонообмінників, за винятком сефадексів, не виявляють помітну залежність між пористістю і молекулярною масою речовин, що розділяються. Ефективність розділення речовин і швидкість хроматографічного процесу залежить від розмірів крупинок сорбенту. Діапазон лінійних розмірів іоніту зазначається в мікронах або у вигляді інтервалу чисел „МЕШ” (ситовий розмір). *Ситовий розмір* – це розмір частинок іоніту, який задається при просіюванні їх на стандартних ситах. Наприклад, сито (20-50меш) має 20-50 отворів власної площі. У більшості випадків застосовують іоніти від 20-50меш (великі за розміром частинки), до 200-400меш (найдрібніші). Іоніти з дрібними частинками мають більш високе співвідношення площі поверхні і об'єму, а отже і більшу ємність, менший час обміну. Але з іншого боку, при цьому уповільнюється швидкість току, що може спричинитися до збільшення розмивання зон та погіршення розділення. Іоніти з дрібними частинками застосовуються для аналітичного розділення речовин, а з великими розмірами крупинок – для грубого аналізу або препаративного одержання речовин. На практиці оптимальний ситовий розмір підбирають емпірично.

Є багато іонітів, які застосовуються в йоннообмінній хроматографії. Вибір того, чи іншого іоніту визначається завданнями, що стоять перед дослідженням даної суміші речовин, характером цих речовин, їх будовою і властивостями, розмірами молекул чи йонів.

Як матриці іонітів застосовують природні та синтетичні полімери: целюлозу, декстрини, полімери на основі стиролу та дивінілбензену, поліакриламідні, поліфенольні полімери та ін.

Розрізняють сильнокислотні катіоннообмінні смоли, сильноосновні аніонообмінні смоли. Прикладом сильнокислотного катіоніту може бути полімер, отриманий конденсацією фенолу,

фенолсульфо кислоти та формальдегіду, а також катіоніти, отримані сульфуванням кополімерів стиролу та дивінілбензену. Останні практично нерозчинні у воді, але в деяких органічних розчинниках набухають. Ступінь набухання залежить від ступеня поперечної зшивки: чим вона менше, тим у більшій мірі і швидше відбувається набухання. Сульфування поперечнозв'язаних полімерів проводять за допомогою різних сульфуючих речовин: олеума, хлорсульфонової кислоти і ін. Такі смоли стабільні, термо- та хімічно стійкі.

Слабкокислотні катіоніти отримують на основі, наприклад, метакрилової кислоти, малеїнового ангідриду або полімеризацією метакрилової кислоти з дивінілбенzenом.

Сильноосновні аніоніти отримують дією на поперечнозшитий полістирол монохлордиметилловим етером у присутності каталізатора Фріделя-Крафтса. Продукт хлорметилування обробляють третинним аміном і отримують полімер, що містить сильноосновні групи четвертинної амонієвої основи.

Обмінну ємність іоніту можна розрахувати виходячи з кількості дисоційованих чи спроможних дисоціювати груп, що припадають на одиницю маси або об'єму іоніту.

Можна припустити, що сильнокислотні та сильноосновні іоніти за всіх умов повністю або майже повністю дисоційовані. Їх сольові форми стабільні і не гідролізуються при промиванні. Вони характеризуються високою швидкістю йонного обміну.

Слабкокислотні і слабкоосновні іоніти в сольових формах нестійкі і повільно гідролізуються при промиванні водою. У сольовій формі вони мають високі швидкості йонного обміну, але будучи переведені в кислотну чи основну форму, реагують дуже повільно.

Для регенерації слабкокислотних катіонітів необхідний незначний надлишок кислоти, тому що карбоксильні групи в кислому середовищі дисоційовані в незначній мірі. Навпаки, для регенерації сильнокислотного катіоніту треба великий надлишок кислоти. Аналогічно регенерацію слабкоосновних аніонітів проводять незначним надлишком лугу, а сильноосновні аніоніти потребують значного надлишку основи.

На характеристики йоннообмінних смол значно впливає ступінь поперечної зшивки, яка визначає вологомісткість смоли. Коли повністю набухлий катіоніт у сольовій формі входить в контакт з водним розчином солі чи гідроксиду того ж металу, відбувається втрата води смолою і проникнення всередину зерен деякої кількості

електроліту. Як ступінь зменшення набухання, так і ступінь проникнення електроліту в полімер знижується із збільшенням поперечної зв'язаності. Те ж саме спостерігається, коли набухла смола контактує з розчином неелектроліту.

В залежності від умов швидкість йонного обміну може визначатися або дифузією в зерні смоли, або дифузією у плівці між зерном і зовнішньою рідиною.

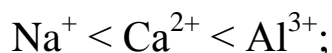
Так, для обміну гідроген-іонів на йони Na^+ у сульфованих полістирольних іонітах, зшитих дивінілбенzenом, було встановлено, що при низьких концентраціях Na^+ -іонів ($<0,05$ моль/дм³) швидкість обміну визначається дифузією у плівці, а при високих концентраціях (>1 моль/дм³) визначальною є дифузія в зерні полімеру. Знаючи діаметр набухлого зерна та швидкість йонного обміну при високих концентраціях, можна розрахувати ефективні коефіцієнти дифузії Na^+ -іонів і гідроген-іонів у зерні. Було встановлено, наприклад, що швидкість йонного обміну в іоніті з 5% зшивки дивінілбенzenом більш, ніж у 6 разів перевищує швидкість в іоніті з 17% зшивки.

Для пояснення закономірностей йоннообмінних процесів існує ряд теорій. Згідно з однією з них, йоннообмінний полімер можна розглядати як набухлий гель, в якому встановилась рівновага між тиском набухання (або осмотичним тиском) та пружними силами зшитої матриці полімера. Будь-яка зміна умов порушує цей баланс і система переходить в новий стан рівноваги. Так, наприклад, якщо повністю набухлий іоніт в Na^+ -формі перевести в H^+ -форму, зерна іоніту дещо збільшаться у розмірах; це збільшення тим менше, чим більший ступінь поперечної зшивки полімеру. Згідно цієї теорії, заміна йона з малим радіусом на йон з великим радіусом призводить до того, що вуглеводневий скелет полімера розширюється; при цьому пружні сили зростають, викликаючи у свою чергу збільшення внутрішнього тиску на рухливі елементи набухлого полімера, внаслідок чого деяка частина «вільної» води витискується з матриці полімера. «Вільною» водою називається та частина внутрішньої води, яка не входить у гідратні оболонки йонів. У результаті встановлюється нова рівновага, при якій збільшення об'єму іоніту буде меншим, ніж різниця об'ємів гідратованих H^+ -іонів та Na^+ -іонів. Із зменшенням ступеня зшивки полімера зменшуються і сили пружності, що виникають при даному збільшенні об'єму, у зв'язку з чим кількість «вільної» води, що витискується з матриці іоніту при

заданій зміні йонного складу, буде меншою, а кінцеве збільшення об'єму полімера, отже, буде більшим.

Аналізуючи значення коефіцієнтів активностей йонів та селективності при йонному обміні можна зробити наступні висновки:

1. При малих концентраціях у водних розчинах та звичайній температурі ступінь обміну збільшується із збільшенням заряду йона, який обмінюється:



2. При малих концентраціях у водних розчинах, звичайній температурі і одному й тому ж ступені окиснення, ступінь обміну збільшується із збільшенням атомного номера йона, який обмінюється:



3. При високих концентраціях зменшуються відмінності в потенціалі обміну йонів різного ступеня окиснення (наприклад, Na^+ на Ca^{2+}) і у деяких випадках йон з нижчим ступенем окиснення має більш високий обмінний потенціал;

4. Відносні обмінні потенціали різних йонів можна приблизно оцінити за їх коефіцієнтами активностей: чим вищий коефіцієнт активності, тим більший обмінний потенціал;

5. Обмінні потенціали H_3O^+ -іона та OH^- -іона помітно змінюються в залежності від аніона чи катіона відповідно; величина потенціалів залежить від сили кислоти чи основи відповідно. Чим сильніша кислота чи основа, тим нижчий обмінний потенціал;

6. Органічні йони високої молекулярної маси і складні комплексні йони мають надзвичайно високі обмінні потенціали;

7. При зниженні ступеня зшивки або зменшенні концентрації йонів, зафіксованих в іоніті, константа обмінної рівноваги прагне до одиниці.

Швидкість йонообмінних реакцій з іонітом визначається швидкістю підведення та відведення йонів до місць, де розташовані фіксовані йони полімера, і від них. Сама хімічна взаємодія йонів протікає досить швидко. Кінетика обміну скоріш за все описується законами дифузії, ніж законами гомогенних реакцій.

Серед катіонітів набули поширення такі як СП-сефадекс на основі декстрану з функціональними сульфогрупами, КМ-сефадекс на основі декстрану з карбоксиметильними функціональними групами, КМ-целюлоза з карбоксильними функціональними групами,

фосфоцелюлоза, дауекс-50W – сильнокислотний катіоніт, кополімер стиролу і дивінілбензену із сульфогрупами в ядрі та ін.

Серед аніонітів застосовуються КАЕ-сефадекс на основі декстрану, що містить диетил-(2-оксипропіл)-аміноетильні функціональні групи, ДЕАЕ-сефадекс на основі декстрану з диетиламіноетильними функціональними групами, ДЕАЕ-целюлоза, що містить теж диетиламіноетильні групи, ПЕІ-целюлоза з поліетиленімінними функціональними групами, дауекс 21К – сильноосновний аніоніт з триметилбензиламонієвими функціональними групами та ін.

Незважаючи на велику різноманітність марок іонітів, всі вони по суті є або аніонітами, слабкоосновними чи сильноосновними, або катіонітами, слабкокислотними чи сильнокислотними. Аніоніт можна розглядати як нерозчинну основу, а катіоніт – як нерозчинну кислоту. В аналітичній хімії використовують також різні суміші цих двох класів іонітів. Їх застосовують, наприклад, для видалення з води майже всіх катіонів і аніонів одноразовим пропусканням води через йоннообмінну колонку. Така вода набагато чистіша, ніж дистильована, вона має рН близько 6,9, тоді як рН звичайної дистильованої води дорівнює 4,5 у зв'язку з розчиненням у ній вуглекислим газом.

Приклади застосування йонообмінної хроматографії в аналітичній хімії

Визначення загальної концентрації електролітів у розчині

Досліджуваний розчин пропускають через катіоніт в H⁺-формі. Внаслідок йонного обміну катіони солі затримуються на колонці, а з колонки виходить кислота у кількості, еквівалентній вмісту солі, за схемою.



Кількість речовини, що виділилась, визначають титруванням лугом.

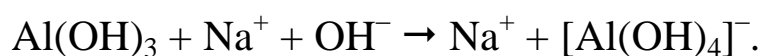
Концентрування іонів з розведених розчинів

При пропусканні через катіоніт великої кількості розведеного розчину катіоніт поглинає катіони з розчину. При промиванні катіоніту розведеною хлоридною кислотою відбувається витіснення поглинутих катіонів у розчин. При цьому об'єм розчину, що містить

всі катіони, буде невеликим. Таким способом можна провести концентрування катіонів з розведених розчинів.

Розділення катіонів, яке ґрунтується на використанні амфотерності

Для розділення катіонів розчин, що містить амфотерні і неамфотерні катіони, пропускають через катіоніт в H^+ -формі. Потім промивають катіоніт розчином NaOH чи KOH. В результаті обмінної реакції поглинуті катіони витісняються з катіоніту. При цьому катіони, що утворюють з лугом не амфотерні гідроксиди, осаджуються на зернах катіоніту у вигляді гідроксидів, а катіони, гідроксиди яких амфотерні, утворюють у надлишку лугу аніони і виходять з колонки.



Таким способом можна відділити йони Al^{3+} , Zn^{2+} від йонів Fe^{3+} , Cu^{2+} та інших.

Розділення катіонів засноване, на використанні комплексоутворення

При цьому можуть бути два варіанти розділення.

Перше. Розчин, що містить суміш катіонів, пропускають через катіоніт. У результаті обмінної реакції катіони, що містяться у розчині, поглинаються катіонітом. Потім через катіоніт пропускають розчин електроліту, який утворює комплексні аніони з одним із катіонів. Інші катіони можуть утворювати при цьому комплексні катіони чи залишатися у вигляді простих йонів. Катіони, що утворюють з розчином електроліту комплексні аніони, виходять з колонки, а катіони, що не утворюють комплексні аніони, залишаються на катіоніті.

Друге. До розчину, що містить суміш катіонів, попередньо додають речовину, яка утворює комплексні аніони з одним із катіонів. Інші катіони не утворюють при цьому комплексних аніонів. Ті йони, які знаходяться в розчині у вигляді комплексних аніонів, на катіоніті затримуватися не будуть, а катіони, що не утворюють з даним реагентом комплексних йонів або утворюють комплексні катіони, будуть поглинатися іонітом.

Як речовини, що утворюють з катіонами комплексні йони, застосовують лимонну, винну, сульфосаліцилову кислоти, натрій пірофосфат, амоній оксалат, гліцерин та ін.

Для розділення катіонів методом комплексоутворення використовують як катіоніти, так і аніоніти.

Розділення катіонів можна проводити на аніонітах, насичених аніонами, які здатні утворювати з деякими катіонами комплексні йони. Так, при пропусканні через аніоніт у цитратній формі розчин, що містить суміш катіонів, відбувається поглинання аніонітом тих катіонів, які утворюють з цитрат-іонами комплексні аніони. Катіони, що не утворюють комплексних аніонів з цитрат-іонами, проходять крізь колонку з аніонітом без затримки. Таким способом можна відділити йони Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} від йонів Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} . Катіони Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} проходять крізь колонку з аніонітом, а йони Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} утворюють з цитрат-іонами комплексні аніони і міцно утримуються аніонітом.

§ 89. Молекулярно-ситова хроматографія

Розділення суміші речовин за методом молекулярно-ситової або гель-проникаючої хроматографії засновано на відмінностях у розмірах, формах їх молекул. Зерна сорбенту мають пори, у яких затримуються молекули речовин у відповідності з розмірами молекул і пор. Якщо розміри молекул речовин перевищують розміри пор сорбенту, то такі молекули не проникають всередину гранул і рухаються відносно швидко поза гранули сорбенту. Молекули суміші речовин «просіюються» крізь таке сито. Залежно від обраного сорбенту з відповідними порами, можна розділяти та виділяти речовини потрібної молекулярної маси, молекули відповідних розмірів.

У молекулярно-ситовій хроматографії використовуються сорбенти, що являють собою гелі на основі природних полімерів (декстринів, агарози) та синтетичних полімерів (поліакриламід, полістиролу ті ін.).

Сефадекси – сферичні декстранові гелі з високим ступенем гідрофільності, побудовані з полісахаридних ланцюгів на основі глюкози, поперечно зшитих епіхлоргідрином. Ступінь зшивання декстрану може бути різною, у зв'язку з чим можна отримати гелі з неоднаковими розмірами пор – від найбільш дрібнопористого сефадексу G-10 до найбільш крупнопористого G-200. Чим крупніші пори, тим більше води може зв'язатися полімером в гранулах при їх набуханні.

Гранули за розмірами поділяються на звичайні (діаметром 40-120 мкм) та дрібнозернисті (діаметром 10-40 мкм). Крім того, останні мають ще три діапазони розмірів: «Fine» (20-50 мкм), «Medium» (50-

150 мкм) та «Coarse» (100-300 мкм). Особливо це стосується найпоширеніших сефадексів G-25 і G-50.

Таблиця 6.

Сорбенти, що використовуються в молекулярно-ситовій хроматографії

Тип сорбенту	Молекулярна маса речовин, що розділяються, Дальтон	Тип сорбенту	Молекулярна маса речовин, що розділяються, Дальтон
Декстран		Поліакриламід	
Сефадекс G-10	<700	Біогель P2	200–2000
Сефадекс G-25	1000–5000	Біогель P6	1000–6000
Сефадекс G-50	1500–3000	Біогель P150	15000– 150000
Сефадекс G-100	4000–150000	Біогель P300	60000–400000
Сефадекс G-200	5000–800000		
Агароза		Ультрогелі акриламідагарози	
Сефароза 6В	$1 \cdot 10^6 - 4 \cdot 10^6$	202	1000–15000
Сефароза 4В	$5 \cdot 10^6 - 20 \cdot 10^6$	44	10000–130000
Сефароза 2В	$20 \cdot 10^6 - 40 \cdot 10^6$	22	10000–1200000
Біогель А-0,5М	3000–50000	Сефакрил	
Біогель А-15М	40000–15·10 ⁶	S-200	1000–80000
Біогель А-150М	$5 \cdot 10^6 - 150 \cdot 10^6$	S-300	1000–750000
		S-400	10000–2·10 ⁶
		S-500	40000–20·10 ⁶
		S-1000	500000–100·10 ⁶

Декстринові гелі застосовуються в основному для фракціонування сферичних біомолекул.

Гелі на основі агарози являють собою лінійні полімери, елементарною ланкою яких є D-галактозо-3,6-ангідридо-L-галактоза. Агароза дає механічно стійкий гель за рахунок водневих зв'язків без поперечних зшивок. Агароза розчиняється в киплячій воді, а при охолодженні утворюється гель. В умовах процесу гель-фільтрації агароза стабільна, але руйнується при дії кислот, лугів, окисників.

Для надання жорсткості та хімічної стійкості, особливо в лужних середовищах, сефарозу іноді «зшивають» 2,3-дібромпропанолом. Така сефароза може діяти в діапазоні рН від 3 до 14 і витримувати нагрівання до 120⁰С.

Для гель-фільтрації використовуються також біогелі серії А на агарозній матриці.

Сефакрил являє собою зернистий гель, який отримують зшиванням алілдекстрину N,N'-метиленбісакриламідом. Сефакрилові гелі характеризуються гідрофільністю, хімічною інертністю, працюють при рН від 2 до 11.

Поліакриламідні гелі отримують кополімеризацією акриламиду та N,N'-метиленбісакриламиду. Пористість та жорсткість гелю визначається відсотковим вмістом у ньому полімеру, а розмір пор – ступенем зшивання компонентів.

У порівнянні з декстриновими та агарозними поліакриламідні гелі відрізняються тим, що можна отримувати більш широкий спектр розмірів пор.

В молекулярно-ситовій хроматографії межі молекулярних мас, в яких відбувається фракціонування речовин, в першу чергу визначаються розмірами пор гелю. Але і розміри зерен полімеру теж мають значення. Із збільшенням розмірів гранул прискорюється потік елюенту і погіршується розділення. Тому для аналітичних цілей слід застосовувати дуже малі гранули сорбенту. Крупніші гранули застосовуються для розділення значних кількостей речовин, коли ступінь розділення не має більшого значення, ніж швидкість розділення.

Для гель-фільтрації, коли треба застосувати високий тиск, використовуються готові фірмові колонки із застосуванням крупнопористих силікагелів у вигляді сферичних гранул діаметром 5 і 10 мкм, покритих спеціальними речовинами для пригнічення сорбції на поверхні силікагелю.

Колонки для хроматографування при низькому тиску готуються в лабораторних умовах. Вибір довжини та діаметра колонки визначається об'ємом розчину суміші речовин, що розділяються, і конкретними задачами. Від цього залежить співвідношення висоти і діаметра колонки. Наприклад, якщо метою є знесолення суміші високомолекулярних речовин, відношення висоти до діаметра колонки може становити 10:1, для фракціонування речовин це відношення може становити 100:1. Для фракціонування застосовуються довгі колонки до 3-4 метрів і більше.

Більшість сорбентів, за винятком сефадексів та біогелів типу Р, постачаються у вигляді водних суспензій, які перед внесенням у колонку спочатку фракціонують до вужчого діапазона розмірів, а

потім розводять до потрібної консистенції. Колонки треба заповнювати сорбентом якомога однорідніше. Від цього залежить якість розділення речовин. Однорідність заповнення колонки сорбентом перевіряють, пропускаючи крізь колонку розчин забарвленої високомолекулярної речовини.

Замість циліндричної колонки можна застосувати тонкошаровий варіант молекулярно-ситової хроматографії. На скляну пластинку наноситься тонкий шар (0,4-1мм) пористого гелю. При цьому елюювання здійснюється за рахунок руху рідини вздовж пластинки з однаковою швидкістю по всій її ширині. Загальна швидкість елюювання регулюється зміною нахилу пластинки під кутом від 5 до 20°. На кінці пластинки рівномірно розташовуються гноти з фільтрувального паперу, які занурюються з другого краю в резервуари з елюентом. Суміш речовин, що розділяються, наноситься на стартову лінію у верхній частині пластинки.

Гель-фільтрація в тонкому шарі має високу чутливість та швидкість розділення, для цього достатньо використання малих кількостей речовин, що аналізуються, можливе одночасне дослідження багатьох препаратів. Іноді тонкошарова гель-фільтрація може доповнити або навіть замінити електрофорез та електрофокусування.

Цей метод застосовується для розділення, визначення молекулярних мас та перевірки чистоти високомолекулярних гідрофільних сполук.

§ 90. Запитання для самоперевірки та контрольні запитання з хроматографічних методів аналізу

1. Навести класифікацію хроматографічних методів аналізу.
2. Які переваги хроматографічних методів розділення речовин над іншими?
3. У чому сутність адсорбційної хроматографії?
4. Які є типи ізотерм адсорбції?
5. За яких умов можна розділити молекули речовин на основі адсорбції їх на поверхні адсорбенту?
6. Які речовини використовуються як адсорбенти в адсорбційній хроматографії?
7. Які речовини доцільно розділяти на полярних адсорбентах, а які на неполярних і чому?

8. Які розчинники доцільно застосовувати для розділення полярних речовин?
9. Які вимоги пред'являються до вибору розчинника в адсорбційній хроматографії?
10. У чому сутність колоночної адсорбційної хроматографії?
11. У чому сутність тонкошарової адсорбційної хроматографії?
12. На якому законі базується розподільна хроматографія. В чому суть цього закону?
13. Які існують види розподільної хроматографії?
14. Які носії для закріплення однієї з фаз використовують у розподільній хроматографії?
15. Що таке «проявлення хроматограми»?
16. У чому сутність розподільної хроматографії на папері?
17. Який принцип повинен виконуватись при виборі системи рідких фаз для розподільної хроматографії?
18. Що таке «величина R_f » і який її фізичний зміст?
19. Чому величина R_f хоча і є табличною, але малоприматна для ідентифікації речовин на хроматограмах?
20. Яким прийомом доцільно користуватися для ідентифікації речовин на хроматограмах розподільної хроматографії?
21. Які існують різновиди паперової розподільної хроматографії за технікою виконання? Які переваги і недоліки цих різновидів?
22. Що таке метод проточної паперової розподільної хроматографії і коли він застосовується?
23. У чому сутність одномірної і двомірної розподільної хроматографії?
24. Які є методи виявлення речовин на хроматограмах? У яких випадках застосовується той, чи інший метод?
25. Які виявляються недоліки одномірної хроматографії, у чому їх сутність і які прийоми застосовують для усунення цих недоліків?
26. Що є спільне між розподільною і газовою хроматографіями?
27. Які є різновиди газової хроматографії?
28. У чому сутність газорідинної хроматографії?
29. Які основні вимоги пред'являється до рідких речовин при їх розділенні методом газорідинної хроматографії?
30. Які речовини використовуються як носії нерухомої фази у газорідинній хроматографії і які вимоги пред'являються до них?
31. Які речовини використовуються як носії рухомої фази у газорідинній хроматографії?

32. Який показник є характерною величиною для кожної речовини і даної рідкої фази у газорідній хроматографії?
33. Які типи детекторів застосовуються для виявлення речовин, що розподіляються у методі газорідної хроматографії? У чому сутність цих детекторів?
34. Які області застосування газорідної хроматографії?
35. У чому сутність йоннообмінної хроматографії?
36. Дайте характеристику суті катіонітів і аніонітів.
37. У яких формах застосовуються в йоннообмінній хроматографії катіоніти? Яка з цих форм більш прийнятна?
38. Яка будова і принципи дії йоннообмінної колонки?
39. Що таке обмінна ємність іоніту?
40. Якими критеріями іоніту слід користуватися при його виборі для розділення конкретних сполук?
41. Вкажіть області застосування йоннообмінної хроматографії в аналітичній практиці?

ДОДАТКИ

Таблиця 1.

Густини та концентрації водних розчинів хлоридної кислоти

Густина за 20 °С, (г/см ³)	Концентрація НСІ		Густина за 20 °С, (г/см ³)	Концентрація НСІ	
	г/100г розчину (мас. %)	моль/дм ³		г/100г розчину (мас. %)	моль/дм ³
1,000	0,360	0,09872	1,065	13,50	3,944
1,005	1,360	0,3748	1,070	14,49	4,253
1,010	2,364	0,6547	1,075	15,48	4,565
1,015	3,374	0,9391	1,080	16,47	4,878
1,020	4,388	1,227	1,085	17,45	5,192
1,025	5,408	1,520	1,090	18,43	5,5095
1,030	6,433	1,817	1,095	19,41	5,829
1,035	7,464	2,118	1,100	20,39	6,150
1,040	8,490	2,421	1,105	21,36	6,472
1,045	9,510	2,725	1,110	22,33	6,796
1,050	10,52	3,029	1,115	23,29	7,122
1,055	11,52	3,333	1,120	24,25	7,449
1,060	12,51	3,638	1,125	25,22	7,782

Провження таблиці 1

Густина за 20 °С, (г/см ³)	Концентрація НСІ		Густина за 20 °С, (г/см ³)	Концентрація НСІ	
	г/100г розчину (мас. %)	моль/дм ³		г/100г розчину (мас. %)	моль/дм ³
1,130	26,20	8,118	1,170	34,18	10,97
1,135	27,18	8,459	1,175	35,20	11,34
1,140	28,18	8,809	1,180	36,23	11,73
1,145	29,17	9,159	1,185	37,27	12,11
1,150	30,14	9,505	1,190	38,32	12,50
1,155	31,14	9,863	1,195	39,37	12,90
1,160	32,14	10,225	1,198	40,00	13,14
1,165	33,16	10,595			

Таблиця 2.

Густини та концентрації водних розчинів натрій гідроксиду

Густина за 20 °С, (г/см ³)	Концентрація NaOH		Густина за 20 °С, (г/см ³)	Концентрація NaOH	
	г/100г розчину (мас. %)	моль/дм ³		г/100г розчину (мас. %)	моль/дм ³
1,000	0,159	0,03898	1,050	4,655	1,222
1,005	0,602	0,151	1,055	5,110	1,347
1,010	1,045	0,264	1,060	5,560	1,474
1,015	1,490	0,378	1,065	6,020	1,602
1,020	1,940	0,494	1,070	6,470	1,731
1,025	2,390	0,611	1,075	6,930	1,862
1,030	2,840	0,731	1,080	7,380	1,992
1,035	3,290	0,851	1,085	7,830	2,123
1,040	3,745	0,971	1,090	8,280	2,257
1,045	4,200	1,097	1,095	8,740	2,391

Провження таблиці 2

Густина за 20 °С, (г/см ³)	Концентрація NaOH		Густина за 20 °С, (г/см ³)	Концентрація NaOH	
	г/100г розчину (мас. %)	моль/дм ³		г/100г розчину (мас. %)	моль/дм ³
1,100	9,190	2,527	1,220	20,070	6,122
1,105	9,645	2,664	1,225	20,530	6,286
1,110	10,100	2,802	1,230	20,980	6,451
1,115	10,555	2,942	1,235	21,440	6,619
1,120	11,010	3,082	1,240	21,900	6,788
1,125	11,460	3,224	1,245	22,360	6,958
1,130	11,920	3,367	1,250	22,820	7,129
1,135	12,370	3,510	1,255	23,275	7,302
1,140	12,830	3,655	1,260	23,730	7,475
1,145	13,280	3,801	1,265	24,190	7,650
1,150	13,730	3,947	1,270	24,645	7,824
1,155	14,180	4,095	1,275	25,100	8,000
1,160	14,640	4,244	1,280	25,560	8,178
1,165	15,090	4,395	1,285	26,020	8,357
1,170	15,540	4,545	1,290	26,480	8,539
1,175	15,990	4,697	1,295	26,940	8,722
1,180	16,440	4,850	1,300	27,410	8,906
1,185	16,890	5,004	1,305	26,870	9,092
1,190	17,345	5,160	1,310	28,330	9,278
1,195	17,800	5,317	1,315	28,800	9,466
1,200	18,255	5,176	1,320	29,260	9,656
1,205	18,710	5,636	1,325	29,730	9,847
1,210	19,160	5,796	1,330	30,200	10,04
1,215	19,620	5,958	1,335	30,670	10,23

Провження таблиці 2

Густина за 20 °С, (г/см ³)	Концентрація NaOH		Густина за 20 °С, (г/см ³)	Концентрація NaOH	
	г/100г розчину (мас. %)	моль/дм ³		г/100г розчину (мас. %)	моль/дм ³
1,340	31,140	10,43	1,440	41,030	14,77
1,345	31,620	10,63	1,445	41,550	15,01
1,350	32,100	10,83	1,450	42,070	15,25
1,355	32,580	11,03	1,455	42,590	15,49
1,360	33,060	11,24	1,460	43,120	15,74
1,365	33,540	11,45	1,465	43,640	15,98
1,370	34,030	11,65	1,470	44,170	16,23
1,375	34,520	11,86	1,475	44,695	16,48
1,380	35,010	12,08	1,480	45,220	16,73
1,385	35,505	12,29	1485	45,750	16,98
1,390	36,000	12,51	1,490	46,270	17,23
1,395	36,495	12,73	1,495	46,800	17,49
1,400	36,990	12,95	1,500	47,330	17,75
1,405	37,490	13,17	1,505	47,850	18,00
1,410	37,990	13,39	1,510	48,380	18,26
1,415	38,490	13,61	1,515	48,900	18,52
1,420	38,990	13,84	1,520	49,440	18,78
1,425	39,495	14,07	1,525	49,970	19,05
1,430	40,000	14,30	1,530	50,500	19,31
1,435	40,515	14,53			

Таблиця 3.

**Значення стандартних окисно-відновних потенціалів
у водних розчинах**

Елемент	Реакція	E^0 , В
Ac	$\text{Ac}^{3+} + 3e = \text{Ac}$	- 2,60
Ag	$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + e = \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	- 0,31
	$\text{AgI} + e = \text{Ag} + \text{I}^-$	- 0,15
	$\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,22
	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	0,34
	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + e = \text{Ag} + 2\text{NH}_3$	0,37
	$\text{AgBr} + e = \text{Ag} + \text{Br}^-$	0,55
	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	0,80
Al	$\text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Al} + 4\text{OH}^-$	- 2,33
	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3e = \text{Al} + 3\text{OH}^-$	- 2,30
	$\text{AlF}_6^{3-} + 3e = \text{Al} + 6\text{F}^-$	- 2,07
	$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	- 1,66
As	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	- 0,71
	$\text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{As} + 4\text{OH}^-$	- 0,68
	$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3e = \text{AsH}_3$	- 0,60
	$\text{HAsO}_2 + 3\text{H}^+ + 3e = \text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,25
	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,56
At	$\text{At}_2 + 2e = 2\text{At}^-$	0,20
Au	$\text{Au}(\text{CN})_2^- + e = \text{Au} + 2\text{CN}^-$	- 0,61
	$\text{AuCl}_4^- + 3e = \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	1,00
	$\text{Au}^{3+} + 2e = \text{Au}^+$	1,40
	$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$	1,50
	$\text{Au}^+ + e = \text{Au}$	1,69
B	$\text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3e = \text{B} + 4\text{OH}^-$	- 1,79
	$\text{BF}_4^- + 3e = \text{B} + 4\text{F}^-$	- 1,06
	$\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{H}^+ + 3e = \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	- 0,87
Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2e = \text{Ba}$	- 2,90
Be	$\text{BeO} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Be} + 2\text{OH}^-$	- 2,61
	$\text{Be}^{2+} + 2e = \text{Be}$	- 1,85
	$\text{BeO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Be} + 2\text{H}_2\text{O}$	- 0,91

Продовження таблиці 3

Елемент	Реакція	E^0 , В
Bi	$\text{BiOOH} + \text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Bi} + 3\text{OH}^-$	- 0,46
	$\text{Bi}^{3+} + 3e = \text{Bi}$	0,21
	$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e = \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$	0,32
	$\text{NaBiO}_3 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{BiO}^+ + \text{Na}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	1,80
Br	$2\text{BrO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Br}_2 + 4\text{OH}^-$	0,45
	$2\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10e = \text{Br}_2 + 12\text{OH}^-$	0,50
	$\text{BrO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{BrO}^- + 4\text{OH}^-$	0,54
Br	$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	0,61
	$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	0,76
	$\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^-$	1,09
	$\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2e = \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,34
	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,44
	$\text{BrO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4e = \text{HBrO} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,45
	$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,52
	$2\text{BrO}^- + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,60
	$\text{BrO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e = \text{BrO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,76
C	$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	- 0,49
	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{HCOOH}$	- 0,20
	$2\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = 2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	- 0,12
	$\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,19
	$2\text{CO}_3^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,44
	$\text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e = \text{C} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,48
Ca	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Ca} + 2\text{OH}^-$	- 3,03
	$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	- 2,87
Cd	$\text{CdS} + 2e = \text{Cd} + \text{S}^{2-}$	- 1,17
	$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} + 2e = \text{Cd} + 4\text{CN}^-$	- 1,03
	$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e = \text{Cd} + 4\text{NH}_3$	- 0,61
	$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	- 0,40
Ce	$\text{Ce}^{3+} + 3e = \text{Ce}$	- 2,48
	$\text{Ce}^{4+} + e = \text{Ce}^{3+}$	1,61
	$\text{Ce}^{4+} + 4e = \text{Ce}$	1,68

Елемент	Реакція	E^0 , В
Cl	$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0,33
	$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	0,36
	$2\text{ClO}_2^- + 4\text{H}^+ + 6e = \text{Cl}_2 + 4\text{OH}^-$	0,40
	$\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8e = \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	0,56
	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	0,63
	$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$	0,66
	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,88
	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,19
	$2\text{ClO}_4^- + 16\text{H}^+ + 14e = \text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	1,34
	$\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$	1,36
	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8e = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,38
	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,45
	$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,47
	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2e = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,50
$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4e = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1,56	
Cl	$2\text{HClO}_2 + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,63
	$\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$	1,64
Co	$\text{Co}(\text{CN})_6^{3-} + e = \text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$	-0,83
	$\text{Co}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Co} + 2\text{OH}^-$	-0,73
	$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$	-0,28
	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + e = \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	0,10
	$\text{Co}(\text{OH})_3 + e = \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	0,17
	$\text{Co}^{3+} + 3e = \text{Co}$	0,33
	$\text{Co}^{3+} + e = \text{Co}^{2+}$	1,81
Cr	$\text{Cr}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Cr} + 2\text{OH}^-$	-1,40
	$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3e = \text{Cr} + 3\text{OH}^-$	-1,34
	$\text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Cr} + 4\text{OH}^-$	-1,27
	$\text{Cr}^{2+} + 2e = \text{Cr}$	-0,91
	$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	-0,74
	$\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$	-0,41
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,13
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 3e = \text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	0,94
	$\text{CrO}_2^- + 4\text{H}^+ + e = \text{Cr}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,19
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33

Продовження таблиці 3

Елемент	Реакція	E^0 , В
Cs	$\text{Cs}^+ + e = \text{Cs}$	- 2,92
Cu	$\text{CuS} + 2e = \text{Cu} + \text{S}^{2-}$	- 0,71
	$\text{Cu}_2\text{S} + 2e = 2\text{Cu} + \text{S}^{2-}$	- 0,54
	$\text{Cu}(\text{CN})_2^- + e = \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	- 0,43
	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	- 0,36
	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Cu} + 2\text{OH}^-$	- 0,22
	$\text{CuI} + e = \text{Cu} + \text{I}^-$	- 0,19
	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e = \text{Cu} + 4\text{NH}_3$	- 0,05
	$\text{CuBr} + e = \text{Cu} + \text{Br}^-$	0,03
	$\text{CuCl} + e = \text{Cu} + \text{Cl}^-$	0,14
	$\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$	0,15
	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	0,34
	$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + e = \text{CuCl}$	0,54
	$\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^- + e = \text{CuBr}$	0,64
$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e = \text{CuI}$	0,86	
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{CN}^- + e = \text{Cu}(\text{CN})_2^-$	1,12	
F	$\text{OF}_2 + 2\text{H}^+ + 4e = 2\text{F}^- + \text{H}_2\text{O}$	2,10
	$\text{F}_2 + 2e = 2\text{F}^-$	2,87
Fe	$\text{FeS} + 2e = \text{Fe} + \text{S}^{2-}$	- 0,95
	$\text{FeCO}_3 + 2e = \text{Fe} + \text{CO}_3^{2-}$	- 0,76
	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + e = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	- 0,55
Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	- 0,44
	$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$	- 0,04
	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,36
	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	0,77
	$\text{FeO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{FeO}_2^- + 4\text{OH}^-$	0,90
	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e = \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,90
Ga	$\text{H}_2\text{GaO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Ga} + 4\text{OH}^-$	- 1,22
	$\text{Ga}^{3+} + 3e = \text{Ga}$	- 0,56
Ge	$\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Ge}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	- 0,36
	$\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Ge} + 3\text{H}_2\text{O}$	- 0,13
	$\text{Ge}^{2+} + 2e = \text{Ge}$	0,00

Продовження таблиці 3

Елемент	Реакція	E^0 , В
Н	$\text{H}_2 + 2e = 2\text{H}^-$	-2,25
	$\text{H}^+ + e = \text{H}$	-2,10
	$2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,83
	$2\text{H}^+(10^{-7} \text{ M}) + 2e = \text{H}_2$	-0,41
	$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$	0,00
Hf	$\text{Hf}^{4+} + 4e = \text{Hf}$	-1,70
Hg	$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-} + 2e = \text{Hg} + 4\text{CN}^-$	-0,37
	$\text{HgI}_4^{2-} + 2e = \text{Hg} + 4\text{I}^-$	0,79
	$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	0,85
	$2\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}_2^{2+}$	0,92
In	$\text{In}^{3+} + 3e = \text{In}$	-0,33
Ir	$\text{Ir}^{3+} + 3e = \text{Ir}$	1,15
I	$2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10e = \text{I}_2 + 12\text{OH}^-$	0,21
	$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	0,25
	$2\text{IO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{I}_2 + 4\text{OH}^-$	0,45
	$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{I}^- + 2\text{OH}^-$	0,49
	$\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^-$	0,54
	$\text{I}_3^- + 2e = 3\text{I}^-$	0,55
	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,19
	$\text{IO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8e = \text{I}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,40
	$\text{IO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e = \text{IO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,65
K	$\text{K}^+ + e = \text{K}$	-2,93
Li	$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	-3,04
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	-2,37
Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	-1,18
	$\text{MnO}_4^- + e = \text{MnO}_4^{2-}$	0,56
Mn	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,60
	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
	$\text{Mn}^{3+} + e = \text{Mn}^{2+}$	1,51
	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,69
	$\text{Mn}^{4+} + 2e = \text{Mn}^{2+}$	1,84
	$\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2,26

Продовження таблиці 3

Елемент	Реакція	E^0 , В
N	$3\text{N}_2 + 2e = 2\text{N}_3^-$	- 3,40
	$\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{OH}^-$	- 3,04
	$\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^-$	- 1,16
	$\text{N}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 6e = 2\text{NH}_4\text{OH} + 6\text{OH}^-$	- 0,76
	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + e = \text{NO} + 2\text{OH}^-$	- 0,46
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{NO} + 4\text{OH}^-$	- 0,14
	$\text{NO}_3^- + 7\text{H}_2\text{O} + 8e = \text{NH}_4\text{OH} + 9\text{OH}^-$	- 0,12
	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0,01
	$\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{NH}_4\text{OH} + 2\text{OH}^-$	0,10
	$\text{N}_2 + 8\text{H}^+ + 6e = 2\text{NH}_4^+$	0,26
	$\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{NH}_4\text{OH} + 2\text{OH}^-$	0,42
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,78
	$\text{HNO}_2 + 7\text{H}^+ + 6e = \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	0,86
	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0,87
	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,94
	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,96
	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	0,99
	$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,29
$2\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+ + 6e = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,44	
Na	$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	- 2,71
Nb	$\text{Nb}^{3+} + 3e = \text{Nb}$	- 2,71
	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + 10e = 2\text{Nb} + 5\text{H}_2\text{O}$	- 0,65
O	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^-$	0,40
	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{O}_2$	0,68
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{H}_2\text{O}$	1,78
	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
Os	$\text{OsO}_4 + 8\text{H}^+ + 8e = \text{Os} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,85
	$\text{Os}^{2+} + 2e = \text{Os}$	0,85

Продовження таблиці 3

Елемент	Реакція	E^0 , В
P	$\text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{OH}^-$	-1,57
	$\text{PO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{HPO}_3^{2-} + 3\text{OH}^-$	-1,12
	$\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{PH}_3 + 3\text{OH}^-$	-0,89
	$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}^+ + e = \text{P} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,51
	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,50
	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{H}_3\text{PO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,39
	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,28
	$\text{P} + 3\text{H}^+ + 3e = \text{PH}_3$	0,06
Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	-0,13
	$\text{PbO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{PbO}_2^{2-} + 2\text{OH}^-$	0,20
	$\text{Pb}^{4+} + 4e = \text{Pb}$	0,80
	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,45
	$\text{PbO}_3^{2-} + 3\text{H}^+ + 2e = \text{HPbO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	1,55
	$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,68
	$\text{Pb}^{4+} + 2e = \text{Pb}^{2+}$	1,80
Pd	$\text{PdO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Pd} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,90
	$\text{Pd}^{2+} + 2e = \text{Pd}$	0,99
Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2e = \text{Pt}$	1,20
	$\text{PtCl}_6^{2-} + 2e = \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	0,68
Pu	$\text{Pu}^{3+} + 3e = \text{Pu}$	-2,03
	$\text{Pu}^{4+} + e = \text{Pu}^{3+}$	0,97
Rb	$\text{Rb}^+ + e = \text{Rb}$	-2,93
Rh	$\text{Rh}^{3+} + 3e = \text{Rh}$	0,80
Ru	$\text{Ru}^{2+} + 2e = \text{Ru}$	0,45
	$\text{RuO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Ru} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,79
S	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{S} + 8\text{OH}^-$	-0,75
	$\text{S} + 2e = \text{S}^{2-}$	-0,48
	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,09
	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{S}$	0,14
	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8e = \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,15
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,17
	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,36
	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,45
	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e = 2\text{SO}_4^{2-}$	2,01

Продовження таблиці 3

Елемент	Реакція	E^0 , В
Sc	$\text{Sc}^{3+} + 3e = \text{Sc}$	-2,10
Si	$\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{Si} + 6\text{OH}^-$ $\text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,70 -0,86
Se	$\text{Se} + 2e = \text{Se}^{2-}$ $\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{Se}$ $\text{SeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{Se} + 6\text{OH}^-$ $\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,92 -0,40 -0,37 0,74 1,15
Sm	$\text{Sm}^{3+} + 3e = \text{Sm}$	-2,41
Sn	$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2e = \text{HSnO}_2^- + 3\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Sn} + 3\text{OH}^-$ $\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$ $\text{SnO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Sn}^{4+} + 4e = \text{Sn}$ $\text{Sn}^{4+} + 2e = \text{Sn}^{2+}$ $\text{HSnO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2e = \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,92 -0,91 -0,14 -0,11 0,01 0,15 0,33
Sr	$\text{Sr}^{2+} + 2e = \text{Sr}$	-2,89
Ta	$\text{Ta}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + 10e = 2\text{Ta} + 5\text{H}_2\text{O}$	-0,81
Tc	$\text{Tc}^{2+} + 2e = \text{Tc}$ $\text{TcO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Tc}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{TcO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e = \text{TcO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,40 0,50 0,74
Te	$\text{Te} + 2e = \text{Te}^{2-}$ $\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{Te}$ $\text{TeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{Te} + 6\text{OH}^-$ $\text{TeO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{TeO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_6\text{TeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{TeO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	-1,14 -0,74 -0,57 0,89 1,02
Ti	$\text{Ti}^{2+} + 2e = \text{Ti}$ $\text{Ti}^{3+} + 3e = \text{Ti}$ $\text{TiF}_6^{2-} + 4e = \text{Ti} + 6\text{F}^-$ $\text{TiO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Ti} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ti}^{3+} + e = \text{Ti}^{2+}$ $\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e = \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	-1,63 -1,23 -1,19 -0,89 -0,37 0,10
Th	$\text{Th}(\text{OH})_4 + 4e = \text{Th} + 4\text{OH}^-$ $\text{Th}^{4+} + 4e = \text{Th}$	-2,48 -1,90

Продовження таблиці 3

Елемент	Реакція	E^0 , В
Tl	$Tl^+ + e = Tl$	- 0,34
	$Tl^{3+} + 3e = Tl$	1,25
Tm	$Tm^{3+} + 3e = Tm$	- 2,28
U	$U^{3+} + 3e = U$	1,80
	$UO_2^{2+} + 4H^+ + 6e = U + 2H_2O$	0,82
	$U^{4+} + e = U^{3+}$	0,64
	$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e = U^{4+} + 2H_2O$	0,33
V	$V^{2+} + 2e = V$	- 1,19
	$V^{3+} + 3e = V$	- 0,83
	$V^{3+} + e = V^{2+}$	- 0,26
	$VO_2^+ + 4H^+ + 5e = V + 2H_2O$	- 0,25
	$VO^{2+} + 2H^+ + e = V^{3+} + H_2O$	0,34
	$V_2O_5 + 6H^+ + 2e = 2VO^{2+} + 3H_2O$	0,96
	$HVO_3 + 3H^+ + e = VO^{2+} + 2H_2O$	1,10
Y	$Y^{3+} + 3e = Y$	- 2,34
Zn	$Zn(OH)_2 + 2e = Zn + 2OH^-$	- 1,25
	$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e = Zn + 4OH^-$	- 1,22
	$Zn(NH_3)_4^{2+} + 2e = Zn + 4NH_3$	- 1,04
	$Zn^{2+} + 2e = Zn$	- 0,76
Zr	$Zr^{4+} + 4e = Zr$	- 1,53
	$ZrO_2 + 4H^+ + 4e = Zr + 2H_2O$	- 1,43

Таблиця 4.

Константи йонізації найважливіших кислот і основ

Назва	Формула	Константи йонізації, K	
Тригідроген тетраоксоарсенат Арсенатна (V)	H_3AsO_4	K_1	$5,6 \cdot 10^{-3}$
		K_2	$1,7 \cdot 10^{-7}$
		K_3	$2,95 \cdot 10^{-12}$
Тригідроген триоксоарсенат Арсенатна(III)	H_3AsO_3	K	$5,9 \cdot 10^{-10}$
Тригідроген триоксоборат Боратна (III)	H_3BO_3	K_1	$7,1 \cdot 10^{-10}$
		K_2	$1,8 \cdot 10^{-13}$
		K_3	$1,6 \cdot 10^{-14}$
Тетраборатна	$H_2B_4O_7$	K_1	$1,8 \cdot 10^{-4}$
		K_2	$2,0 \cdot 10^{-8}$
Моногідроген триоксобромат Броматна (V)	$HBrO_3$	K	$2,0 \cdot 10^{-1}$
Моногідроген оксобромат Броматна (I)	$HBrO$	K	$2,2 \cdot 10^{-9}$
Карбонатна Дигідроген триоксокарбонат	H_2CO_3 $CO_2 \cdot aq + H_2O$	K_1	$4,5 \cdot 10^{-7}$
		K_2	$4,8 \cdot 10^{-11}$
Ціанідна	HCN	K	$5,0 \cdot 10^{-10}$
Аскорбінова	$H_2C_6H_6O_6$	K_1	$9,1 \cdot 10^{-5}$
		K_2	$4,6 \cdot 10^{-12}$
Моногідроген ціанат	$HOCN$	K	$2,7 \cdot 10^{-4}$
Тартратна (винна)	$H_2C_4H_4O_6$	K_1	$9,1 \cdot 10^{-4}$
		K_2	$4,3 \cdot 10^{-6}$
Цитратна (лимонна)	$H_4C_6H_5O_7$	K_1	$7,4 \cdot 10^{-4}$
		K_2	$2,2 \cdot 10^{-5}$
		K_3	$4,0 \cdot 10^{-7}$
		K_4	$1,0 \cdot 10^{-16}$
Молочна	$HC_3H_5O_3$	K	$1,5 \cdot 10^{-4}$

Продовження таблиці 4

Назва	Формула	Константи йонізації, K	
Форміатна	HCOOH	K	$1,8 \cdot 10^{-4}$
8-оксихінолін	$\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$ (НОxin)	K	$1,3 \cdot 10^{-10}$
Ацетатна	CH_3COOH	K	$1,74 \cdot 10^{-5}$
Саліцилова	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$	K_1 K_2	$1,1 \cdot 10^{-3}$ $2,6 \cdot 10^{-14}$
Сульфанілова	$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	K	$6,3 \cdot 10^{-4}$
Сульфосаліцилова	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{COOH}\text{SO}_3\text{H}$	K_1 K_2	$3,1 \cdot 10^{-2}$ $2,0 \cdot 10^{-12}$
Трихлорацетатна	CCl_3COOH	K	$2,0 \cdot 10^{-1}$
Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	K	$1,0 \cdot 10^{-10}$
Хлорацетатна	CH_2ClCOOH	K	$1,4 \cdot 10^{-3}$
Оксалатна (щавлева)	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	K_1 K_2	$5,6 \cdot 10^{-2}$ $5,4 \cdot 10^{-5}$
Етилендіамін тетраацетатна	H_4Y (EDTA)	K_1 K_2 K_3 K_4	$1,0 \cdot 10^{-2}$ $2,1 \cdot 10^{-3}$ $6,9 \cdot 10^{-7}$ $5,5 \cdot 10^{-11}$
Яблучна	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$	K_1 K_2	$5,6 \cdot 10^{-2}$ $5,4 \cdot 10^{-5}$
Янтарна	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	K_1 K_2	$1,6 \cdot 10^{-5}$ $2,3 \cdot 10^{-6}$
Моногідроген оксохлорат Хлоратна (I)	HClO	K	$2,95 \cdot 10^{-3}$
Моногідроген діоксохлорат Хлоратна (III)	HClO_2	K	$1,1 \cdot 10^{-2}$
Дигідроген тетраоксохромат (Хроматна(VI))	H_2CrO_4	K_1 K_2	$1,6 \cdot 10^{-1}$ $3,2 \cdot 10^{-7}$
Дихроматна (VI)	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	K_2	$2,3 \cdot 10^{-2}$
Флуоридна	HF	K	$6,21 \cdot 10^{-4}$

Продовження таблиці 4

Назва	Формула	Константи йонізації, K	
Тетрагідроген гексаціаноферат	$\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	K_3 K_4	$5,6 \cdot 10^{-3}$ $6,0 \cdot 10^{-5}$
Дигідроген пероксид	H_2O_2	K_2	$2,0 \cdot 10^{-12}$
Пентагідроген гексаоксоіодат	H_5IO_6	K_1 K_2 K_3	$2,45 \cdot 10^{-2}$ $4,3 \cdot 10^{-9}$ $1,0 \cdot 10^{-15}$
Моногідроген триоксоіодат Іодатна (V)	HIO_3	K	$1,7 \cdot 10^{-1}$
Моногідроген оксоіодат Іодатна (I)	HIO	K	$2,3 \cdot 10^{-11}$
Дигідроген тетраоксоманганат Манганатна (VI)	H_2MnO_4	K_1 K_2	$1,1 \cdot 10^{-1}$ $7,12 \cdot 10^{-11}$
Дигідроген тетраоксомолібдат Молібдатна (VI)	H_2MoO_4	K_1 K_2	$2,9 \cdot 10^{-3}$ $1,4 \cdot 10^{-4}$
Азидна	HN_3	K	$2,0 \cdot 10^{-5}$
Нітритна Нітратна (III)	HNO_2	K	$5,1 \cdot 10^{-4}$
Дигідроген діоксодинітрат	$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$	K_1 K_2	$6,2 \cdot 10^{-8}$ $2,94 \cdot 10^{-12}$
Дигідроген гідроген триоксофосфат	H_2PHO_3	K_1 K_2	$3,19 \cdot 10^{-2}$ $1,6 \cdot 10^{-7}$
Гідроген тетраоксофосфат (V) Фосфатна (V)	H_3PO_4	K_1 K_2 K_3	$7,10 \cdot 10^{-3}$ $6,2 \cdot 10^{-8}$ $5,0 \cdot 10^{-13}$
Гідроген гептаоксидифосфат (V) Дифосфатна (V)	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	K_1 K_2 K_3 K_4	$1,2 \cdot 10^{-1}$ $7,9 \cdot 10^{-3}$ $2,0 \cdot 10^{-7}$ $4,8 \cdot 10^{-10}$

Продовження таблиці 4

Назва	Формула	Константи йонізації, K	
Гідроген дигідроген діоксофосфат	$\text{H}\text{P}\text{H}_2\text{O}_2$	K	$5,9 \cdot 10^{-2}$
Тетрагідроген гексаоксодифосфат	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$	K_1 K_2 K_3 K_4	$6,3 \cdot 10^{-3}$ $1,6 \cdot 10^{-3}$ $5,4 \cdot 10^{-8}$ $9,3 \cdot 10^{-11}$
Дигідроген сульфід Сульфідна	H_2S	K_1 K_2	$1,0 \cdot 10^{-7}$ $2,5 \cdot 10^{-13}$
Дигідроген триоксосульфат Сульфатна (IV) (сульфітна)	H_2SO_3	K_1 K_2	$1,4 \cdot 10^{-2}$ $6,2 \cdot 10^{-8}$
Дигідроген тетраоксосульфат Сульфатна (VI)	H_2SO_4	K_2	$1,15 \cdot 10^{-2}$
Дигідроген триоксотіосульфат	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	K_1 K_2	$2,5 \cdot 10^{-1}$ $1,9 \cdot 10^{-2}$
Моногідроген гексагідроксотибат	$\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	K	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Дигідроген триоксоселенат Селенатна (IV)	H_2SeO_3	K_1 K_2	$1,8 \cdot 10^{-3}$ $3,2 \cdot 10^{-9}$
Дигідроген тетраоксоселенат Селенатна (VI)	H_2SeO_4	K_2	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Гідроген тетраоксосилікат (IV) Силікатна	H_4SiO_4	K_1 K_2 K_3	$1,3 \cdot 10^{-10}$ $1,6 \cdot 10^{-12}$ $2,0 \cdot 10^{-14}$
Телуридна	H_2Te	K_1 K_2	$2,3 \cdot 10^{-3}$ $6,9 \cdot 10^{-13}$
Дигідроген триоксотелурат Телуратна (IV)	H_2TeO_3	K_1 K_2	$2,7 \cdot 10^{-3}$ $1,8 \cdot 10^{-8}$

Продовження таблиці 4

Назва	Формула	Константи йонізації, K	
Гексагідроген гексаоксотелурат	H_6TeO_6	K_1	$2,45 \cdot 10^{-8}$
		K_2	$1,1 \cdot 10^{-11}$
		K_3	$1,0 \cdot 10^{-15}$
Дигідроген тетраоксовольфрамат Волфраматна (VI)	H_2WO_4	K_1	$6,3 \cdot 10^{-3}$
		K_2	$2,0 \cdot 10^{-4}$
ОСНОВИ			
Амоній гідроксид	$NH_3 \cdot H_2O$	K	$1,76 \cdot 10^{-5}$
Аргентум (I) гідроксид	$AgOH$	K	$5,0 \cdot 10^{-3}$
Барій дигідроксид	$Ba(OH)_2$	K_2	$2,3 \cdot 10^{-1}$
Анілін	$C_6H_5NH_2 + H_2O$	K	$4,3 \cdot 10^{-10}$
Гідразин	$N_2H_4 + H_2O$	K	$9,3 \cdot 10^{-7}$
Гідроксиламін	$NH_2OH + H_2O$	K	$8,9 \cdot 10^{-9}$
Дифеніламін	$(C_6H_5)_2NH + H_2O$	K	$6,2 \cdot 10^{-14}$
Кальцій дигідроксид	$Ca(OH)_2$	K_2	$4,0 \cdot 10^{-2}$
Літій гідроксид	$LiOH$	K	$6,8 \cdot 10^{-1}$
Плюмбум дигідроксид	$Pb(OH)_2$	K_1	$9,55 \cdot 10^{-4}$
		K_2	$3,0 \cdot 10^{-8}$
8-оксихінолін	$C_9H_7ON + H_2O$	K	$1,1 \cdot 10^{-9}$

Таблиця 5.

**Наближенні значення коефіцієнтів активності
при різній йонній силі розчинів**

Йонна сила	Коефіцієнт активності йонів, f				
	одноза- рядних	двоза- рядних	триза- рядних	чотири- зарядних	п'яти- зарядних
0,0002	0,98	0,94	0,87	0,77	
0,0005	0,97	0,90	0,80	0,67	
0,001	0,96	0,86	0,73	0,56	
0,002	0,95	0,81	0,64	0,45	
0,0025	0,95	0,81	0,63	0,44	
0,005	0,93	0,74	0,52	0,33	
0,01	0,90	0,67	0,42	0,23	
0,025	0,86	0,56	0,29	0,13	
0,05	0,84	0,50	0,21	0,06	0,013
0,1	0,81	0,44	0,16	0,04	0,0058
0,2	0,80	0,41	0,14	0,03	0,0038
0,3	0,81	0,42	0,14	0,03	0,0046
0,4	0,82	0,45	0,17	0,04	0,0072
0,5	0,84	0,50	0,21	0,06	0,013
0,6	0,87	0,56	0,27	0,10	0,027
0,7	0,88	0,63	0,36	0,16	0,058
0,8	0,92	0,72	0,48	0,27	0,13
0,9	0,96	0,83	0,66	0,48	0,31
1,0	0,99	0,96	0,91	0,85	0,78

Таблиця 6.

Йонний добуток води за температури від 0 до 100 °С

t, °С	K_w	$\sqrt{K_w}$	t, °С	K_w	$\sqrt{K_w}$
0	$0,11 \cdot 10^{-14}$	$0,33 \cdot 10^{-7}$	30	$1,48 \cdot 10^{-14}$	$1,20 \cdot 10^{-7}$
5	$0,17 \cdot 10^{-14}$	$0,42 \cdot 10^{-7}$	31	$1,58 \cdot 10^{-14}$	$1,26 \cdot 10^{-7}$
10	$0,30 \cdot 10^{-14}$	$0,54 \cdot 10^{-7}$	32	$1,70 \cdot 10^{-14}$	$1,29 \cdot 10^{-7}$
15	$0,46 \cdot 10^{-14}$	$0,68 \cdot 10^{-7}$	33	$1,82 \cdot 10^{-14}$	$1,35 \cdot 10^{-7}$
16	$0,50 \cdot 10^{-14}$	$0,71 \cdot 10^{-7}$	34	$1,95 \cdot 10^{-14}$	$1,38 \cdot 10^{-7}$
17	$0,55 \cdot 10^{-14}$	$0,74 \cdot 10^{-7}$	35	$2,09 \cdot 10^{-14}$	$1,45 \cdot 10^{-7}$
18	$0,60 \cdot 10^{-14}$	$0,77 \cdot 10^{-7}$	36	$2,24 \cdot 10^{-14}$	$1,48 \cdot 10^{-7}$
19	$0,65 \cdot 10^{-14}$	$0,80 \cdot 10^{-7}$	37	$2,40 \cdot 10^{-14}$	$1,55 \cdot 10^{-7}$
20	$0,69 \cdot 10^{-14}$	$0,83 \cdot 10^{-7}$	38	$2,57 \cdot 10^{-14}$	$1,58 \cdot 10^{-7}$
21	$0,76 \cdot 10^{-14}$	$0,87 \cdot 10^{-7}$	39	$2,75 \cdot 10^{-14}$	$1,66 \cdot 10^{-7}$
22	$0,81 \cdot 10^{-14}$	$0,90 \cdot 10^{-7}$	40	$2,95 \cdot 10^{-14}$	$1,70 \cdot 10^{-7}$
23	$0,87 \cdot 10^{-14}$	$0,93 \cdot 10^{-7}$	50	$5,50 \cdot 10^{-14}$	$2,34 \cdot 10^{-7}$
24	$0,93 \cdot 10^{-14}$	$0,96 \cdot 10^{-7}$	60	$9,55 \cdot 10^{-14}$	$3,09 \cdot 10^{-7}$
25	$1,00 \cdot 10^{-14}$	$1,00 \cdot 10^{-7}$	70	$15,8 \cdot 10^{-14}$	$3,98 \cdot 10^{-7}$
26	$1,10 \cdot 10^{-14}$	$1,05 \cdot 10^{-7}$	80	$25,1 \cdot 10^{-14}$	$5,01 \cdot 10^{-7}$
27	$1,17 \cdot 10^{-14}$	$1,07 \cdot 10^{-7}$	90	$38,0 \cdot 10^{-14}$	$6,17 \cdot 10^{-7}$
28	$1,29 \cdot 10^{-14}$	$1,12 \cdot 10^{-7}$	100	$55,0 \cdot 10^{-14}$	$7,41 \cdot 10^{-7}$
29	$1,38 \cdot 10^{-14}$	$1,17 \cdot 10^{-7}$			

**Добуток розчинності (ДР) деяких малорозчинних
у воді сполук (за 25 °С)**

Сполука	Назва сполуки	ДР
Ag_3AsO_4	Аргентум арсенат (V)	$1,0 \cdot 10^{-22}$
Ag_3AsO_3	Аргентум арсенат (III)	$1,0 \cdot 10^{-17}$
AgBr	Аргентум бромід	$5,3 \cdot 10^{-13}$
AgCH_3COO	Аргентум ацетат	$4,0 \cdot 10^{-3}$
Ag_2CO_3	Аргентум карбонат	$1,2 \cdot 10^{-12}$
$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Аргентум оксалат	$3,5 \cdot 10^{-11}$
AgCl	Аргентум хлорид	$1,78 \cdot 10^{-10}$
AgCrO_4	Аргентум хромат (VI)	$1,1 \cdot 10^{-12}$
$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Аргентум дихромат (VI)	$1,0 \cdot 10^{-10}$
AgI	Аргентум йодид	$8,3 \cdot 10^{-17}$
AgMnO_4	Аргентум манганат (VII)	$1,6 \cdot 10^{-3}$
$\text{Ag}_2\text{O} (\text{Ag}^+, 2\text{OH}^-)$	Діаргентум оксид	$1,95 \cdot 10^{-8}$
AgNO_2	Аргентум нітрат (III)	$6,0 \cdot 10^{-4}$
Ag_3PO_4	Аргентум фосфат (V)	$1,3 \cdot 10^{-20}$
Ag_2S	Діаргентум сульфід	$6,3 \cdot 10^{-50}$
AgSCN	Аргентум тіоціанат	$1,1 \cdot 10^{-12}$
Ag_2SO_3	Аргентум сульфат (IV)	$1,5 \cdot 10^{-14}$
Ag_2SO_4	Аргентум сульфат (VI)	$1,6 \cdot 10^{-5}$
Ag_2S_3	Аргентум (III) сульфід	$4,1 \cdot 10^{-29}$
AlAsO_4	Алюміній арсенат (V)	$1,6 \cdot 10^{-16}$
$\text{Al}(\text{OH})_3$ ($\text{Al}^{3+}, 3\text{OH}^-$) ($\text{AlOH}^{2+}, 2\text{OH}^-$) ($\text{H}^+, \text{AlO}^{2-}$)	Алюміній тригідроксид	$3,2 \cdot 10^{-34}$ $3,2 \cdot 10^{-25}$ $1,6 \cdot 10^{-13}$
AlPO_4	Алюміній фосфат (V)	$5,75 \cdot 10^{-19}$
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	Барій дигідроксид	$5,0 \cdot 10^{-3}$

Продовження таблиці 7

Сполука	Назва сполуки	ДР
BaCO ₃	Барій карбонат	$4,0 \cdot 10^{-10}$
BaC ₂ O ₄	Барій оксалат	$1,1 \cdot 10^{-7}$
BaCrO ₄	Барій хромат (VI)	$1,2 \cdot 10^{-10}$
BaF ₂	Барій дифлуорид	$1,1 \cdot 10^{-6}$
BaMnO ₄	Барій тетраоксоманганат (VI)	$2,5 \cdot 10^{-10}$
Ba ₂ [Fe(CN) ₆]	Барій гексаціаноферат (II)	$3,0 \cdot 10^{-8}$
Ba ₃ (PO ₄) ₂	Трибарій дифосфат	$6,0 \cdot 10^{-39}$
Ba ₂ P ₂ O ₇	Барій дифосфат (V)	$3,0 \cdot 10^{-11}$
BaSO ₃	Барій сульфат (IV)	$8,0 \cdot 10^{-7}$
BaSO ₄	Барій сульфат (VI)	$1,1 \cdot 10^{-10}$
BiI ₃	Бісмут (III) йодид	$8,1 \cdot 10^{-19}$
BiOCl (BiO ⁺ , Cl ⁻) (BiOCl + H ₂ O = Bi ³⁺ + 2OH ⁻ + Cl ⁻)	Бісмут (III) оксид хлорид	$7,0 \cdot 10^{-9}$ $1,8 \cdot 10^{-31}$
BiOOH (BiO ⁺ , OH ⁻)	Бісмут (III) гідроксид оксид	$4,0 \cdot 10^{-10}$
Bi ₂ S ₃	Бісмут (III) сульфід	$1,0 \cdot 10^{-9}$
BiPO ₄	Бісмут (III) фосфат (V)	$1,3 \cdot 10^{-23}$
CaC ₄ H ₄ O ₆	Кальцій тартрат	$7,7 \cdot 10^{-7}$
CaCO ₃	Кальцій карбонат	$3,8 \cdot 10^{-9}$
CaC ₂ O ₄	Кальцій оксалат	$2,3 \cdot 10^{-9}$
CaCrO ₄	Кальцій хромат (VI)	$7,1 \cdot 10^{-4}$
CaF ₂	Кальцій дифлуорид	$4,0 \cdot 10^{-11}$
CaHPO ₄ (Ca ²⁺ , HPO ₄ ²⁻)	Кальцій гідрогенфосфат	$2,7 \cdot 10^{-7}$
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ (Ca ²⁺ , 2H ₂ PO ₄ ⁻)	Кальцій дигідрогенфосфат	$1,0 \cdot 10^{-3}$

Продовження таблиці 7

Сполука	Назва сполуки	ДР
Ca(OH) ₂ (Ca ²⁺ , 2OH ⁻) (CaOH ⁺ , OH ⁻)	Кальцій дигідроксид	6,5 · 10 ⁻⁶ 9,1 · 10 ⁻⁵
Ca ₃ (PO ₄) ₂	Трикальцій дифосфат	2,0 · 10 ⁻²⁹
CaSO ₃	Кальцій сульфат (IV)	3,2 · 10 ⁻⁷
CaSO ₄	Кальцій сульфат (VI)	2,5 · 10 ⁻⁵
CdCO ₃	Кадмій карбонат	1,0 · 10 ⁻¹²
CdC ₂ O ₄	Кадмій оксалат	1,5 · 10 ⁻⁸
Cd(OH) ₂ (Cd ²⁺ , 2OH ⁻) (свіжеосаджений)	Кадмій дигідроксид	2,2 · 10 ⁻¹⁴
Cd(OH) ₂ (Cd ²⁺ , 2OH ⁻) (після старіння)	Кадмій дигідроксид	5,9 · 10 ⁻¹⁵
Cd(OH) ₂ (H ⁺ , HCdO ²⁻)	Кадмій дигідроксид	2,0 · 10 ⁻¹⁹
CdS	Кадмій сульфід	1,6 · 10 ⁻²⁸
CoCO ₃	Кобальт карбонат	1,05 · 10 ⁻¹⁰
CoC ₂ O ₄	Кобальт оксалат	6,3 · 10 ⁻⁸
Co(OH) ₂ (блакитний)	Кобальт дигідроксид	6,3 · 10 ⁻¹⁵
Co(OH) ₂ (рожевий, свіжеосаджений)		1,6 · 10 ⁻¹⁵
Co(OH) ₃	Кобальт тригідроксид	4,0 · 10 ⁻⁴⁵
Cr(OH) ₂	Хром дигідроксид	1,0 · 10 ⁻¹⁷
Cr(OH) ₃	Хром тригідроксид	
(Cr ³⁺ , 3OH ⁻)		6,3 · 10 ⁻³¹
(CrOH ²⁺ , 2OH ⁻)		7,9 · 10 ⁻²¹
(H ⁺ , H ₂ CrO ₃ ⁻)		4,0 · 10 ⁻¹⁵
CrPO ₄ (фіолетовий)	Хром (III) фосфат	1,0 · 10 ⁻¹⁷
CrPO ₄ (зелений)		2,4 · 10 ⁻²³

Продовження таблиці 7

Сполука	Назва сполуки	ДР
CuBr	Купрум (I) бромід	$5,25 \cdot 10^{-9}$
CuCO ₃	Купрум (II) карбонат	$2,5 \cdot 10^{-10}$
CuC ₂ O ₄	Купрум (II) оксалат	$3,0 \cdot 10^{-9}$
CuCl	Купрум (I) хлорид	$1,2 \cdot 10^{-6}$
CuCrO ₄	Купрум (II) хромат (VI)	$3,6 \cdot 10^{-6}$
Cu ₂ [Fe(CN) ₆]	Купрум (II) гексаціаноферат (II)	$1,3 \cdot 10^{-16}$
CuI	Купрум (I) йодид	$1,1 \cdot 10^{-12}$
Cu ₂ O (Cu ⁺ , 2OH ⁻)	Купрум (I) оксид	$1,0 \cdot 10^{-14}$
Cu(OH) ₂ (Cu ²⁺ , 2OH ⁻) (CuOH ⁺ , OH ⁻) (H ⁺ , HCuO ₂ ⁻)	Купрум дигідрооксид	$8,3 \cdot 10^{-20}$ $8,3 \cdot 10^{-12}$ $1,0 \cdot 10^{-19}$
Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃	Дикупрум дигідрооксид карбонат	$1,7 \cdot 10^{-34}$
Cu ₂ S	Дикупрум сульфід	$2,5 \cdot 10^{-48}$
CuSCN	Купрум (I) тіоціанат	$4,8 \cdot 10^{-15}$
CuS	Купрум (II) сульфід	$6,3 \cdot 10^{-36}$
FeCO ₃	Ферум (II) карбонат	$3,5 \cdot 10^{-11}$
FeC ₂ O ₄	Ферум (II) оксалат	$2,0 \cdot 10^{-7}$
Fe(OH) ₂	Ферум дигідроксид	
(Fe ²⁺ , 2OH ⁻)		$7,2 \cdot 10^{-16}$
(FeOH ⁺ , OH ⁻)		$2,2 \cdot 10^{-11}$
(H ⁺ , HFeO ₂ ⁻)		$8,0 \cdot 10^{-20}$
Fe(OH) ₃	Ферум тригідроксид	
(Fe ³⁺ , 3OH ⁻)		$6,3 \cdot 10^{-38}$
Fe(OH) ₃		
(Fe ³⁺ , 3OH ⁻)		$3,2 \cdot 10^{-40}$

Продовження таблиці 7

Сполука	Назва сполуки	ДР
Fe(OH) ₃ (Fe(OH) ₂ ⁺ , OH ⁻) (Fe(OH) ²⁺ , 2OH ⁻)	Ферум тригідроксид	6,8 · 10 ⁻¹⁸ 2,0 · 10 ⁻²⁸
FePO ₄	Ферум (III) фосфат	1,3 · 10 ⁻²²
FeS	Ферум (II) сульфід	5,0 · 10 ⁻¹⁸
FeS ₂ (Fe ²⁺ , S ₂ ²⁻)	Ферум (II) дисульфід	6,3 · 10 ⁻³¹
Hg ₂ Br ₂ (Hg ₂ ²⁺ , 2Br ⁻)	Димеркурій дибромід	5,8 · 10 ⁻²³
Hg ₂ CO ₃ (Hg ₂ ²⁺ , CO ₃ ²⁻)	Димеркурій карбонат	8,9 · 10 ⁻¹⁷
Hg ₂ C ₂ O ₄ (Hg ₂ ²⁺ , C ₂ O ₄ ²⁻)	Димеркурій оксалат	1,0 · 10 ⁻¹³
Hg ₂ Cl ₂ (Hg ₂ ²⁺ , 2Cl ⁻)	Димеркурій дихлорид	1,3 · 10 ⁻¹⁸
Hg ₂ CrO ₄ (Hg ₂ ²⁺ , CrO ₄ ²⁻)	Димеркурій хромат(VI)	5,0 · 10 ⁻⁹
Hg ₂ I ₂ (Hg ₂ ²⁺ , 2I ⁻)	Димеркурій дийодид	4,5 · 10 ⁻²⁹
Hg ₂ O (Hg ₂ ²⁺ , 2OH ⁻)	Димеркурій оксид	1,6 · 10 ⁻²³
HgO (Hg ²⁺ , 2OH ⁻)	Меркурій (II) оксид	3,0 · 10 ⁻²⁶
HgS (чорний)	Меркурій (II) сульфід	1,6 · 10 ⁻⁵²
HgS (червоний)		4,0 · 10 ⁻⁵³
Hg ₂ S (Hg ₂ ²⁺ , S ²⁻)	Димеркурій сульфід	1,0 · 10 ⁻⁴⁷
Hg ₂ (SCN) ₂ (Hg ₂ ²⁺ , 2SCN ⁻)	Димеркурій дитіоціанат	3,0 · 10 ⁻²⁰

Продовження таблиці 7

Сполука	Назва сполуки	ДР
Hg_2SO_4 (Hg_2^{2+} , SO_4^{2-})	Димеркурій сульфат (VI)	$6,8 \cdot 10^{-7}$
$\text{K}_3[\text{AlF}_6]$ (3K^+ , AlF_6^{3-})	Калій гексафлуороалюмінат	$1,6 \cdot 10^{-9}$
KClO_4	Калій тетраоксохлорат (VII)	$1,1 \cdot 10^{-2}$
$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (3K^+ , $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$)	Калій гексанітрокобальтат (III)	$4,3 \cdot 10^{-10}$
$\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (2K^+ , Na^+ , $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$)	Дикалій натрій гексанітрокобальтат (III)	$2,2 \cdot 10^{-11}$
KIO_4	Калій тетраоксоіодат (VII)	$8,3 \cdot 10^{-4}$
$\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$ (2K^+ , $[\text{PdCl}_6]^{2-}$)	Калій гексахлоропалат (IV)	$6,0 \cdot 10^{-6}$
$\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ (2K^+ , $[\text{PtCl}_4]^{2-}$)	Калій тетрахлороплатинат (II)	$8,0 \cdot 10^{-3}$
LiOH	Літій гідроксид	$4,0 \cdot 10^{-2}$
Li_3PO_4	Літій фосфат (V)	$3,2 \cdot 10^{-9}$
MgNH_4PO_4	Амоній магній фосфат (V)	$2,5 \cdot 10^{-13}$
$\text{Mg}(\text{OH})_2$ (свіжеосаджений)	Магній дигідроксид	$6,0 \cdot 10^{-10}$
$\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Mg^{2+} , 2OH^-)		$7,1 \cdot 10^{-12}$
(MgOH^+ , OH^-) (після старіння)		$2,6 \cdot 10^{-9}$
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	Тримагній дифосфат	$1,0 \cdot 10^{-13}$
MgCO_3	Магній карбонат	$2,1 \cdot 10^{-5}$
MgF_2	Магній дифлуорид	$6,5 \cdot 10^{-9}$
MnCO_3	Манган карбонат	$1,8 \cdot 10^{-11}$
MnC_2O_4	Манган оксалат	$5,0 \cdot 10^{-5}$

Продовження таблиці 7

Сполука	Назва сполуки	ДР
$MnNH_4PO_4$	Амоній манган фосфат (V)	$1,0 \cdot 10^{-12}$
$Mn(OH)_2$	Манган дигідроксид	
$(Mn^{2+}, 2OH^-)$		$1,9 \cdot 10^{-13}$
$(MnOH^+, OH^-)$		$4,9 \cdot 10^{-10}$
$(H^+, HMnO_2^-)$		$1,0 \cdot 10^{-19}$
$Mn(OH)_3$	Манган тригідроксид	$1,0 \cdot 10^{-36}$
$Mn(OH)_4$	Манган тетрагідроксид	$1,0 \cdot 10^{-56}$
MnS (тілесного кольору)	Манган (II) сульфід	$2,5 \cdot 10^{-10}$
MnS (зелений)		$2,5 \cdot 10^{-13}$
$(NH_4)_3[Co(NO_2)_6]$ $(3NH_4^+, [Co(NO_2)_6]^{3-})$	Амоній гексанітрокобальтат (III)	$7,6 \cdot 10^{-6}$
$(NH_4)_2PtCl_6$	Амоній гексахлороплатинат (IV)	$9,0 \cdot 10^{-6}$
$Na[Sb(OH)_6]$ $(Na^+, [Sb(OH)_6]^-)$	Натрій гексагідроксистибат (VI)	$4,8 \cdot 10^{-8}$
$Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$	Нікол (II) диметилгліоксимат	$2,3 \cdot 10^{-25}$
$NiCO_3$	Нікол (II) карбонат	$1,3 \cdot 10^{-7}$
NiC_2O_4	Нікол (II) оксалат	$4,0 \cdot 10^{-10}$
$Ni(OH)_2$ (свіжоосаджений)	Нікол дигідроксид	$2,0 \cdot 10^{-15}$
$Ni(OH)_2$ (після старіння)		$6,3 \cdot 10^{-18}$
NiP_2O_7	Нікол (II) дифосфат (V)	$1,7 \cdot 10^{-13}$
NiS альфа	Нікол (II) сульфід	$3,2 \cdot 10^{-19}$
NiS бета		$1,0 \cdot 10^{-24}$
NiS гама		$2,0 \cdot 10^{-26}$
$PbCO_3$	Плюмбум (II) карбонат	$7,5 \cdot 10^{-15}$
PbC_2O_4	Плюмбум (II) оксалат	$4,8 \cdot 10^{-10}$
$PbCl_2$	Плюмбум дихлорид	$1,6 \cdot 10^{-5}$
$PbCrO_4$	Плюмбум (II) хромат (VI)	$1,8 \cdot 10^{-14}$

Продовження таблиці 7

Сполука	Назва сполуки	ДР
PbF_2	Плюмбум дифлуорид	$2,7 \cdot 10^{-8}$
PbI_2	Плюмбум дийодид	$1,1 \cdot 10^{-9}$
$Pb_2[Fe(CN)_6]$	Плюмбум (II)гексаціаноферрат (II)	$9,55 \cdot 10^{-19}$
PbO_2 (Pb^{4+} , $4OH^-$)	Плюмбум диоксид	$3,0 \cdot 10^{-6}$
$Pb(OH)_2$ (Pb^{2+} , $2OH^-$)(жовтий)	Плюмбум дигідроксид	$7,9 \cdot 10^{-16}$
$Pb(OH)_2$ (Pb^{2+} , $2OH^-$) (червоний)	Плюмбум дигідроксид	$5,0 \cdot 10^{-16}$
($PbOH^+$, OH^-)		$1,0 \cdot 10^{-9}$
(H^+ , $HPbO_2^-$)		$3,2 \cdot 10^{-16}$
$Pb_2(OH)_2CO_3$	Диплюмбум дигідроксид карбонат	$3,5 \cdot 10^{-46}$
$Pb_3(PO_4)_2$	Триплюмбум дифосфат	$7,9 \cdot 10^{-43}$
PbS	Плюмбум (II) сульфід	$2,5 \cdot 10^{-27}$
$Pb(SCN)_2$	Плюмбум дитіоціанат	$2,0 \cdot 10^{-5}$
$PbSO_4$	Плюмбум (II) сульфат (VI)	$1,6 \cdot 10^{-8}$
PbS_2O_3	Плюмбум (II) триоксотіосульфат	$4,0 \cdot 10^{-7}$
SnI_2	Станум дийодид	$8,3 \cdot 10^{-6}$
$Sn(OH)_2$ (Sn^{2+} , $2OH^-$)	Станум дигідроксид	$6,3 \cdot 10^{-27}$
($SnOH^+$, OH^-)		$2,5 \cdot 10^{-16}$
(H^+ , $HSnO_2^-$)		$1,3 \cdot 10^{-15}$
$Sn(OH)_4$	Станум тетрагідроксид	$1,0 \cdot 10^{-57}$
SnS	Станум (II) сульфід	$2,5 \cdot 10^{-27}$
$SrCO_3$	Стронцій карбонат	$1,1 \cdot 10^{-10}$
SrC_2O_4	Стронцій оксалат	$1,6 \cdot 10^{-7}$
$SrCrO_4$	Стронцій хромат (VI)	$3,6 \cdot 10^{-5}$
SrF_2	Стронцій дифлуорид	$2,5 \cdot 10^{-9}$

Продовження таблиці 7

Сполука	Назва сполуки	ДР
$\text{Sr}(\text{OH})_2$	Стронцій дигідроксид	$3,2 \cdot 10^{-4}$
$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$	Тристронцій дифосфат	$1,0 \cdot 10^{-31}$
SrSO_3	Стронцій сульфат (IV)	$4,0 \cdot 10^{-8}$
SrSO_4	Стронцій сульфат (VI)	$3,2 \cdot 10^{-7}$
ZnCO_3	Цинк карбонат	$1,45 \cdot 10^{-11}$
ZnC_2O_4	Цинк оксалат	$2,75 \cdot 10^{-8}$
$\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Цинк гексаціаноферат (II)	$2,1 \cdot 10^{-16}$
$\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$	Цинк тетратіоціанато- меркурат (II)	
$(\text{Zn}^{2+}, [\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-})$		$2,2 \cdot 10^{-7}$
$\text{Zn}(\text{OH})_2$ $(\text{Zn}^{2+}, 2\text{OH}^-)$ $(\text{ZnOH}^+, \text{OH}^-)$	Цинк дигідроксид	$1,4 \cdot 10^{-17}$ $1,4 \cdot 10^{-11}$
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	Трицинк дифосфат	$9,1 \cdot 10^{-33}$
ZnS	Цинк сульфід	$1,6 \cdot 10^{-24}$
ZnS		$2,5 \cdot 10^{-22}$

Значення констант нестійкості комплексних йонів за 20-25 °С

Комплексоутворювачі	Йонізація комплексів	Константа нестійкості, K_n
Ag^+	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$	$5,75 \cdot 10^{-8}$
	$[\text{AgCl}_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{Cl}^-$	$9,12 \cdot 10^{-6}$
	$[\text{AgI}_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{I}^-$	$5,50 \cdot 10^{-12}$
	$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$3,47 \cdot 10^{-14}$
	$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$1,00 \cdot 10^{-13}$
	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	$1,41 \cdot 10^{-20}$
	$[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{SCN}^-$	$5,88 \cdot 10^{-9}$
	$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NO}_2^-$	$1,80 \cdot 10^{-3}$
Al^{3+}	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^- \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 4\text{OH}^-$	$1,00 \cdot 10^{-33}$
	$[\text{AlF}_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 6\text{F}^-$	$2,14 \cdot 10^{-21}$
	$[\text{Al}(\text{SO}_4)_2]^- \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-}$	$1,26 \cdot 10^{-6}$
	$[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$5,00 \cdot 10^{-17}$
	$[\text{AlEDTA}]^- \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{EDTA}^{4-}$	$7,41 \cdot 10^{-1}$
Cd^{2+}	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$2,75 \cdot 10^{-7}$
	$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$1,76 \cdot 10^{-18}$
	$[\text{CdI}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{I}^-$	$7,94 \cdot 10^{-7}$
	$[\text{Cd}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$3,31 \cdot 10^{-7}$
Co^{2+} Co^{3+}	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$7,80 \cdot 10^{-6}$
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3$	$6,16 \cdot 10^{-36}$
	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 6\text{CN}^-$	$8,13 \cdot 10^{-20}$
	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 6\text{CN}^-$	$1,00 \cdot 10^{-64}$
	$[\text{CoEDTA}]^{2-} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{EDTA}^{4-}$	$1,00 \cdot 10^{-17}$
	$[\text{CoEDTA}]^- \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + \text{EDTA}^{4-}$	$1,00 \cdot 10^{-36}$
Cu^+	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{NH}_3$	$1,36 \cdot 10^{-11}$
	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 4\text{CN}^-$	$5,00 \cdot 10^{-31}$
Cu^{2+}	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$9,33 \cdot 10^{-13}$

Продовження таблиці 8

Комплексоутворювачі	Йонізація комплексів	Константа нестійкості, K_n
Cu^{2+}	$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$5,00 \cdot 10^{-11}$
	$[\text{CuCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	$2,40 \cdot 10^{-6}$
	$[\text{CuEDTA}]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{EDTA}^{4-}$	$1,58 \cdot 10^{-19}$
Fe^{2+} Fe^{3+}	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^-$	$1,00 \cdot 10^{-24}$
	$[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2)_2]^{2-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2]^{2-}$	$5,62 \cdot 10^{-12}$
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^-$	$1,00 \cdot 10^{-31}$
	$[\text{FeF}_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6\text{F}^-$	$7,94 \cdot 10^{-17}$
	$[\text{FeEDTA}] \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{EDTA}^{4-}$	$7,94 \cdot 10^{-26}$
	$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$6,31 \cdot 10^{-21}$
Hg^{2+}	$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$5,20 \cdot 10^{-20}$
	$[\text{HgCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	$8,50 \cdot 10^{-16}$
	$[\text{HgBr}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{Br}^-$	$1,00 \cdot 10^{-21}$
	$[\text{HgI}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^-$	$1,48 \cdot 10^{-30}$
	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$3,09 \cdot 10^{-42}$
	$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{SCN}^-$	$1,70 \cdot 10^{-20}$
Ni^{2+}	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$1,23 \cdot 10^{-8}$
	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$1,00 \cdot 10^{-31}$
	$[\text{NiEDTA}]^{2-} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{EDTA}^{4-}$	$2,40 \cdot 10^{-19}$
Pb^{2+}	$[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$6,31 \cdot 10^{-8}$
	$[\text{PbEDTA}]^{2-} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{EDTA}^{4-}$	$9,12 \cdot 10^{-19}$
Zn^{2+}	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$2,00 \cdot 10^{-9}$
	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^-$	$2,19 \cdot 10^{-11}$
	$[\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$7,08 \cdot 10^{-11}$
	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$1,00 \cdot 10^{-11}$
	$[\text{ZnEDTA}]^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{EDTA}^{4-}$	$3,16 \cdot 10^{-11}$

Найбільш вживані рН-індикатори

№ п/п	Індикатор	Характеристика індикатора*	Інтервал рН переходу забарвлення індикатора	Перехід забарвлення
1	Тимоловий синій	к	1,2-2,8	червоне – жовте
2	Тропеолін	о	1,3-3,2	червоне – жовте
3	Метилловий жовтий	о	3,0-4,0	червоне – жовте
4	Бромфеноловий синій	к	3,0-4,6	жовте–синьо-фіолетове
5	Метилловий оранжевий	о	3,1-4,4	червоне – жовте
6	Бромкрезоловий зелений	к	3,8-5,4	жовте – синє
7	Лакмоїд	к	4,0-6,4	червоне – синє
8	Метилловий червоний	о	4,4-6,2	червоне – жовте
9	Хлорфеноловий червоний	к	5,0-6,6	жовте – червоне
10	Бромкрезоловий пурпуровий	к	5,2-6,8	жовте – пурпурове
11	Бромтимоловий синій	к	6,0-7,6	жовте – синє
12	Феноловий червоний	о	6,8-8,0	жовте – червоне
13	Нейтральний червоний	о	6,8-8,0	червоне–бурштиново-жовте
14	Крезоловий червоний	к	7,2-8,8	бурштиново-жовте–пурпурово-червоне
15	α -Нафтолфталеїн	к	7,3-8,7	жовто-рожеве – синьо-зелене
16	Тимоловий синій	к	8,0-9,6	жовте – синє
17	Фенолфталеїн	к	8,2-10,0	безбарвний – малиново-червоне
18	Тимолфталеїн	к	9,4-10,6	безбарвний – синє
19	Алізариновий жовтий	к	10,0-12,0	блідо-лимонно-жовте–коричнево-жовте

*Примітка: о– основний; к – кислотний

Найбільш вживані флуоресцентні індикатори

№ п/п	Індикатор	pH переходу	Зміна кольору світла флуоресценції
1	Бензофлавін	0,3-1,7	жовте → зелене
2	3,6-Диоксифталімід (1-й перехід)	0,0-2,4	синє → зелене
3	Еозин	0,0-3,0	Θ → зелене
4	4-Етоксакридон	1,4-3,2	зелене → синє
5	Саліцилова кислота	3,0-3,5	Θ → темно-синє
6	Диметилнафтейродин	3,2-3,8	бузкове → оранжеве
7	1,5-Нафтіламінсульфамід	2,0-4,0	Θ → жовте
8	β-Нафтіламін	2,8-4,4	Θ → фіолетове
9	n-Фенілендіамін	3,1-4,4	Θ → оранжево-жовте
10	Хромотропова кислота, Na-сіль	3,1-4,4	Θ → блакитне
11	α Нафтіламін	3,4-4,8	Θ → синє
12	Флуоресцеїн	4,0-6,0	рожево-зелене → зелене
13	2,7-Дихлорфлуоресцеїн, Na-сіль	4,0-6,0	синьо-зелене → зелене
14	Акридин	4,8-6,6	зелене → фіолетово-синє
15	β-метилумберліферон	5,8-7,6	Θ → синє
16	3,6-Диоксифталімід (2-й перехід)	6,0-8,0	зелене → жовто-зелене
17	2-Нафтол-6,8-дисульфокислота (Г-сіль)	7,4-9,0	темно-синє → блакитне
18	β-Нафтол	8,6-10,0	Θ → синє
19	Основа акридинового оранжевого	8,4-10,4	Θ → оранжеве → жовто-зелене
20	2-Нафтол-3,6-дисульфокислота, Na-сіль	8,0-10,6	темно-синє → блакитне
21	1-Аміно-8-нафтол-2,4-дисульфокислота, K-сіль	10-12	темно-коричнєве → жовто-зелене
22	Нафтіонова кислота, Na-сіль	12-13	синє → фіолетове
23	β-Нафтіламін-6,8-дисульфокислота, Na-сіль	12-14	синє → жовто-рожеве

Θ → не флуоресціює

Таблиця 11.

Еквівалентні електропровідності (λ_{∞}) деяких катіонів та аніонів у нескінченно розведених розчинах при 18°C (в $\text{См}\cdot\text{см}^2/\text{моль-екв.}$)

Катіон	λ_{∞}	Катіон	λ_{∞}	Аніон	λ_{∞}
H^+	315,0	$\frac{1}{2}\text{Pb}^{2+}$	61,0	OH^-	174,0
Li^+	32,6	$\frac{1}{2}\text{Fe}^{2+}$	45,0	F^-	47,6
Na^+	42,6	$\frac{1}{3}\text{Fe}^{3+}$	61,0	Cl^-	66,3
K^+	63,7	$\frac{1}{2}\text{Mn}^{2+}$	44,5	Br^-	68,2
Rb^+	66,3	$\frac{1}{2}\text{Co}^{2+}$	45,0	I^-	66,8
Cs^+	66,8	$\frac{1}{2}\text{Ni}^{2+}$	40,5	ClO_3^-	55,8
NH_4^+	63,6	$\frac{1}{3}\text{Al}^{3+}$	40,0	BrO_3^-	49,0
Ag^+	53,2	$\frac{1}{3}\text{Cr}^{3+}$	45,0	IO_3^-	34,8
$\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}$	45,3	Tl^+	64,8	NO_3^-	62,6
$\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}$	44,6			CH_3COO^-	35,0
$\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$	50,4			$\frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	62,2
$\frac{1}{2}\text{Sr}^{2+}$	50,6			$\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-}$	60,0
$\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}$	54,4			$\frac{1}{2}\text{CrO}_4^{2-}$	72,0
$\frac{1}{2}\text{Zn}^{2+}$	45,0			$\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$	68,7
$\frac{1}{2}\text{Cd}^{2+}$	45,1			ClO_4^-	59,1

Таблиця 12.

Концентрації і густини деяких концентрованих кислот

Кислота	Молярна маса, г/моль	Масова частка %	$C(\text{моль}/\text{дм}^3)$	$\rho(\text{г}/\text{см}^3)$
Хлоридна	36,46	36	11,6	1,18
Сульфатна	98,07	98	18,3	1,835
Нітратна	63,01	70	15,7	1,42
Фосфатна	98,0	85	14,7	1,70
Ацетатна	60,05	99,6	17,4	1,05
Хлорна	100,46	72	12,2	1,70

Буферні системи

Ацетатний буфер (рН 3,6÷5,8)			
Розчин натрій ацетату $c=0,2 \text{ моль/дм}^3, \text{ см}^3$	Розчин оцтової кислоти $c=0,2 \text{ моль/дм}^3, \text{ см}^3$	рН при 18°C	
0,75	9,25	3,6	
1,20	8,80	3,8	
1,80	8,20	4,0	
2,65	7,35	4,2	
3,70	6,30	4,4	
4,90	5,10	4,6	
5,90	4,10	4,8	
7,00	3,00	5,0	
7,90	2,10	5,2	
8,60	1,40	5,4	
9,10	0,90	5,6	
9,40	0,60	5,8	
Фосфатний буфер (рН 5,8÷8,0)			
Розчин Na_2HPO_4 $c=0,2 \text{ моль/дм}^3, \text{ см}^3$	Розчин NaH_2PO_4 $c=0,2 \text{ моль/дм}^3, \text{ см}^3$	Вода, см^3	рН
8,0	92,0	до 200	5,8
12,3	87,7	до 200	6,0
18,5	81,5	до 200	6,2
26,5	73,5	до 200	6,4
37,5	62,5	до 200	6,6
49,0	51,0	до 200	6,8
61,0	39,0	до 200	7,0
72,0	28,0	до 200	7,2
81,0	19,0	до 200	7,4
87,0	13,0	до 200	7,6
91,5	8,5	до 200	7,8
94,7	5,3	до 200	8,0

Боратний буфер (рН 8,1÷ 9,0)			
Розчин $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ $c=0,025$ моль/дм ³ , см ³	Розчин HCl $c=0,1$ моль/дм ³ , см ³	рН при 25 ⁰ С	Буферна ємність, кмоль/м ³
50	19,7	8,1	0,009
50	18,8	8,2	0,010
50	17,7	8,3	0,011
50	16,6	8,4	0,012
50	15,2	8,5	0,015
50	13,5	8,6	0,018
50	11,6	8,7	0,020
50	9,4	8,8	0,023
50	7,1	8,9	0,024
50	4,6	9,0	0,026
Отримані розчини довести водою до 100 см ³			
Гідрокарбонатний буфер (рН 9,7 ÷ 10,9)			
Розчин NaHCO_3 , $c=0,05$ моль/дм ³ , см ³	Розчин NaOH , $c=0,1$ моль/дм ³ , см ³	рН при 25 ⁰ С	Буферна ємність, кмоль/м ³
50	6,2	9,7	0,013
50	7,6	9,8	0,014
50	9,1	9,9	0,015
50	10,7	10,0	0,016
50	12,2	10,1	0,016
50	13,8	10,2	0,015
50	15,2	10,3	0,014
50	16,5	10,4	0,013
50	17,8	10,5	0,013
50	19,1	10,6	0,012
50	20,2	10,7	0,010
50	21,2	10,8	0,009
50	22,0	10,9	0,008
Отримані розчини довести водою до 100 см ³			

Сучасна українська хімічна термінологія

Хімічний елемент

1. Назви хімічних елементів пишуться з великої літери, а в словосполученнях - з малої:

„Хімічний елемент Оксиген”, „Сполуки оксигену”.

2. Вказується не порядковий номер, а протонне число хімічного елемента.

3. Не головна підгрупа групи елементів, а *1a*, *2a*, *3a* і т.д. група хімічних елементів.

Не побічна підгрупа групи елементів, а *1b*, *2b*, *3b* і т.д. група хімічних елементів.

4. Назви наступних елементів змінено:

Ag – Аргентум, а не срібло; As – Арсен, а не миш'як; Au – Аурум, а не золото; Bi – Бісмут, а не вісмут; C – Карбон, а не вуглець; Cu – Купрум, а не мідь; F – Флуор, а не фтор; Fe – Ферум, а не залізо; H – Гідроген, а не водень; Hg – Меркурій, а не ртуть; Mn – Манган, а не марганець; I – Іод, а не йод; N – Нітроген, а не азот; Ni – Нікол, а не нікель; O – Оксиген, а не кисень; Pb – Плюмбум, а не свинець; S – Сульфур, а не сірка; Sb – Стибій, а не сурма; Si – Силіцій, а не кремній; Sn – Станум, а не олово.

Прості речовини

Назви простих речовин залишаються без змін за винятком: арсен, а не миш'як; манган, а не марганець; бісмут, а не вісмут; стибій, а не сурма. Назви простих речовин пишуться з малої літери.

Складні речовини

Назви складних речовин утворюються на основі назв катіонів та аніонів.

Назви одноатомних катіонів складаються з назв хімічних елементів з додаванням через дефіс слова „іон”:

H^+ – гідроген—іон, а не йон водню; Fe^{2+} – ферум(II) – іон, а не йон заліза(II).

Завжди пишеться слово „йон”, а в словосполученнях – „іон”.

Назви одноатомних аніонів складаються з коренів назв хімічних елементів (іноді спрощених) з суфіксом – *ид* чи – *ід* (після *б*, *л*, *м*, *н*, *ф*) з додаванням через дефіс слова „іон”:

Cl^- – хлорид – іон, а не йон хлору; S^{2-} – сульфід – іон, а не йон сірки.

Назви аніонів, що містять хімічний елемент в оксигеновому оточенні, складають з кореня назви елемента, суфікса *-at* та через дефіс слова „іон”. Якщо ж атом елемента знаходиться не в максимальному ступені окиснення, то після суфікса вказують його ступінь окиснення:

SO_4^{2-} – сульфат – іон; SO_3^{2-} – сульфат(IV) – іон.

В окремих випадках назви складних аніонів складають з назв груп атомів з додаванням суфікса *-id* (*-id*) та слова „іон”:

OH^- – гідроксид – іон; CN^- – ціанід – іон.

Назви складних сполук

В назвах складних сполук спочатку вказується назва катіона, а потім аніона: NO_2 – нітроген – оксид; $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – ферум(II) – гідроксид.

В назвах кислот замість назви катіона (гідроген) додається слово „кислота”: HNO_3 – нітратна кислота; HNO_2 – нітратна(III) кислота.

В назвах солей за наявності декількох різних катіонів чи аніонів їх перераховують згідно українського алфавіту, а в формулах записують у порядку збільшення ступеня окиснення катіона:

$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ – алюміній калій сульфат.

В назвах кислих солей до назви аніона додають префікс „гідроген –”. Якщо ж в аніоні є декілька атомів гідрогену, то перед префіксом „гідроген” додають відповідний префікс *di* (*di* –) чи *tri*–:

NaHCO_3 – натрій гідрогенкарбонат; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ – кальцій дигідрогенортофосфат.

Те ж стосується основних солей: $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ – дигідроксидалюміній хлорид.

Правильні та неправильні вирази в хімічній лексиці

Правильні вирази	Неправильні вирази
алотро'пія	алотропі'я
двовалентний (в словосполученнях „х” ставиться лише перед голосними:	двохвалентний
двохосновний, але тривалентний)	
ентальпія'	ента'льпія
кори'сної дії	ко'рисної дії
окисни'к	оки'сник
оліїстий	маслянистий
перебіг реакції	протікання реакції
похідна'	по'хідна
слабкий електроліт	слабий електроліт
слабкорозчинний	слаборозчинний
стала валентність, стала Авогадро	постійна валентність, постійна Авогадро
товкач	пестик
шальки терезів	чашки терезів
шийка колби	горло колби
щавлева кислота	щавелева кислота
сульфатна кислота	сірчана кислота
нітратна кислота	азотна кислота
хлоридна кислота	соляна кислота
естер	складний ефір
етер	простий ефір
кополімер	сополімер
реакції окиснення	реакції окислення

Періодична система хімічних елементів Д.І. Менделєєва

Період	Г		P		U		П		И		VIII				
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		VIII					
1	H 1,0079 Гідроген Водень										He 4,0026 Гелій				
2	Li 6,941 Літій	Be 9,012 Берилій	B 10,81 Бор	C 12,011 Карбон Вуглець	N 14,0067 Нітроген Азот	O 15,999 Оксиген Кисень	F 18,998 Флуор Фтор	Ne 20,179 Неон			Fe 55,847 Ферум Залізо				
3	Na 22,990 Натрій	Mg 24,305 Магній	Al 26,981 Алюміній	Si 28,086 Силіцій Кремній	P 30,973 Фосфор	S 32,06 Сульфур Сірка	Cl 35,453 Хлор	Ar 39,948 Аргон							
4	K 39,098 Калій	Ca 40,08 Кальцій	Sc 44,956 Скандій	Ti 47,90 Титан	V 50,941 Ванадій	Cr 51,996 Хром	Mn 54,938 Манган Марганець	Fe 55,847 Ферум Залізо	Co 58,933 Кобальт	Ni 58,69 Нікел Нікель					
	29 63,546 Купрум Мідь	30 65,39 Цинк	Ga 69,72 Галій	Ge 72,59 Германій	As 74,921 Арсен Миш'як	Se 78,96 Селен	Br 79,904 Бром	Kr 83,80 Криптон							
5	Rb 85,468 Рубідій	Sr 87,62 Стронцій	39 88,906 Ітрій	Zr 91,22 Цирконій	Nb 92,906 Ніобій	Mo 95,94 Молибден	Tc [98,906] Технецій	Ru 101,07 Рутеній	Rh 102,905 Родій	Pd 106,4 Паладій					
	47 107,868 Аргентум Срібло	48 112,41 Кадмій	In 114,82 Індій	Sn 118,71 Станум Олово, цина	Sb 121,75 Стибій	Te 127,60 Телур	I 126,904 Іод Йод	Xe 131,30 Ксенон							
6	Cs 132,91 Цезій	Ba 137,33 Барій	57 138,905 Лантан	Hf 178,49 Гафній	Ta 180,948 Тантал	W 183,85 Вольфрам	Re 186,207 Реній	Os 190,2 Осмій	Ir 192,22 Іридій	Pt 195,09 Платина					
	79 196,967 Аурум Золото	80 200,59 Меркурій Ртуть	Tl 204,37 Талій	Pb 207,2 Плюмбум Свинець, оливо	Bi 208,980 Бісмут Вісмут	Po [209] Полоній	At [210] Астат	Rn [222] Радон							
7	Fr [223] Францій	Ra 226,025 Радій	89 [227] Актиній	U [238] Уран	Np [237] Нептуній	Pu [244] Плутоній	Am [243] Америцій	Cm [247] Кюрій	Bk [247] Берклій	Cf [251] Каліфорній	Es [254] Ейнштейній	Fm [257] Фермій	Md [258] Менделєвій	No [259] Нобелій	Lr [260] Лоуренсій
	R₂O	RO	R₂O₃	RO₂	R₂O₅	RO₃	R₂O₇	RO₄							
Вищі оксиди				RH₄	RH₃	H₂R	HR								
Леткі водневі сполуки															
*Лантаноїди	58 140,12 Церій	59 140,908 Празеодим	60 144,24 Неодим	61 [145] Прометій	62 150,36 Самарій	63 151,96 Європій	64 157,25 Гадоліній	65 158,925 Тербій	66 162,50 Диспрозій	67 164,93 Гольмій	68 167,26 Ербій	69 168,934 Тулій	70 173,04 Ітербій	71 174,97 Лютецій	
**Актиноїди	90 232,038 Торій	91 [231] Протактиній	92 238,029 Уран	93 [237] Нептуній	94 [244] Плутоній	95 [243] Америцій	96 [247] Кюрій	97 [247] Берклій	98 [251] Каліфорній	99 [254] Ейнштейній	100 [257] Фермій	101 [258] Менделєвій	102 [259] Нобелій	103 [260] Лоуренсій	

ІМЕННИЙ ПОКАЖЧИК

Авогадро А.	10	Фразеніус К.Р.	10
Арреніус С.	41	Цвет М.С.	10, 307
Бергман Т.У.	10	Чугаєв Л.О.	10,65, 400
Бунзен Р.В.	10, 310		
Вааге П.	14		
Вавілов С.І.	256		
Вернер А.	60		
Гей-Люссак Ж.Л.	10, 175		
Гейровський Я.	10, 287		
Грем Т.	47		
Гульдберг К.М.	14		
Гюккель Е.	42		
Дальтон Д.	9		
Дебай П.	42		
Ільїнський М.О.	10		
Каблуков І.О.	41		
Кірхгоф Г.Р.	10, 300		
Клаус К.К.	10		
Кольрауш Ф.	225,304		
Курнаков М.В.	10		
Лавуазьє А.Л.	9		
Левшин В.Л.	256		
Ловіц Т.Є.	10		
Льюїс Г.	62		
Мор К.Ф.	176		
Оствальд В.	32		
Панет Ф.А.	129		
Рауль Ф.М.	15		
Релей	263		
Севергін В.М.	10		
Сьоренсен С.	17		
Тенар Л.Ж.	10		
Фаянс К.	129, 177		
Фольгард	177		

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

- Активність**
- йона – 19
 - коефіцієнт – 19
 - компонентів рівноважної системи – 14,15
- Амперометричне титрування – 290**
- визначення – 290
 - електроди, що застосовуються в методі – 290
 - область застосування – 291
- Аналіз**
- дистанційні методи – 11
 - колориметричний – 10
 - мікрокристалоскопічний – 10
 - неорганічний – 9
 - органічний – 9
 - полярографічний – 10
 - фазовий – 11
 - фізико-хімічний – 12
 - хроматографічний – 10
- Аналітична хімія**
- завдання аналітичної хімії – 9
- Аргентометрія**
- визначення – 176
 - метод Мора – 176-177
 - метод Фаянса-Ходакова-177
 - метод Фольгарда – 177-179
 - індикатор – 178
- Аскорбінометрія – 221**
- індикатори методу – 221
 - редокс-потенціал системи АК/ДГАК – 222
 - титрант методу – 221, 222
- Атомно-абсорбційний спектральний аналіз – 268**
- джерела випромінювання – 269
 - методи аналізу – 270
 - область застосування – 270, 271
 - суть методу – 268-271
- Броматометрія – 213**
- приготування робочого розчину – 213
 - індикатори методу – 213
 - титрант методу – 213
- Буферні системи**
- визначення – 31
 - буферна ємність – 34
 - механізм буферної дії – 31-33
 - склад – 31
 - приготування буферної системи – 34
 - розрахунки рН – 33
- Водневий показник (рН)**
- визначення – 17

- Гідроліз солей – 23
 - за аніоном – 24
 - за катіоном – 24
 - значення в якісному аналізі – 29-31
 - розрахунок рН розчину
 - гідролітично кислої солі – 27
 - розрахунок рН розчину
 - гідролітично лужної солі – 26
 - розрахунок ступеня та констант гідролізу солі – 26-29
- Гравіметричний аналіз
 - вимоги до осадів – 127
 - класифікація методів – 120
 - критерії повноти осадження – 121
 - техніка осадження – 121
 - причини забруднення осадів
 - співосадження – 128
 - адсорбція домішок – 128
 - оклюзія – 129
 - промивання осадів – 130,
 - розрахунки – 131-134
 - умови осадження аморфних осадів – 131
 - умови осадження кристалічних осадів – 131
- Еквівалент речовини
 - визначення – 36
 - кількість речовини еквівалента – 37
- молярна маса еквівалента речовини – 37
- розрахунки в кислотно-основних реакціях – 37
- розрахунки в окисно-відновних реакціях – 38
- розрахунки в реакціях комплексоутворення – 38
- розрахунки в реакціях осадження - 37
- фактор еквівалентності – 36-38
- Електролітична дисоціація – 40
 - активність йонів – 45
 - визначення електроліту – 40
 - гіпотеза йонізації Арреніуса – 41
 - Каблукова – 41
 - йонізація сильних електролітів і дисоціація слабких електролітів- 42
 - константа дисоціації слабких електролітів – 46
 - сильні електроліти – 43-47
 - слабкі електроліти – 43-47
 - ступінь дисоціації слабких електролітів – 47
 - теорія сильних електролітів
 - Дебая-Гюккеля – 42
- Електрофоретичні методи аналізу – 293
 - буфери для електрофорезу – 295
 - виявлення речовин на електрофореграмах – 296

- вплив електроосмосу – 295
- диск-електрофорез – 300
- електричні заряди молекул високо-молекулярних сполук – 293,296
- електрофорез (визначення) – 51,293
- електрофоретична рухливість – 293- 295
- ізотахофорез (сутність методу) – 301-303
- іонофорез (визначення) – 296
- кількісне визначення речовин на електрофореграмі – 296
- носії в електрофорезі – 297,298-300
- прилади для електрофорезу – 299
- препаративний електрофорез – 297
- проточний електрофорез – 300–301
- різновидності електрофорезу – 297, 299, 300
- Емісійний спектральний аналіз – 264
- визначення – 264
- емісійні спектри – 264-266
- область застосування – 264
- полум'яна фотометрія – 267
- принципи полум'яно – фотометричних визначень – 267-268
- резонансні лінії – 265
- Закон**
- діючих мас – 14

- застосування до процесу дисоціації води – 16
- застосування до реакції гідролізу солей – 24
- застосування до рівноважних систем «розчин-осад» – 18
- Кольрауша незалежного руху йонів – 279
- Рауля–Вант-Гоффа – 40
- Релея розсіювання світла – 272
- розведення Оствальда – 47
- світлопоглинання Бугера-Ламберта-Бера – 251- 255,269
- Стокса-Ломмеля – 258
- Фарадея для електролізу – 291

Індикатори

- аргентометрії – 175
- аскорбінометрії – 222
- броматометрії – 213
- визначення – 151
- йодхлориметрії – 218
- кислотно-основні – 151, 154-160
 - вибір при титруванні – 158-160, 180-189
 - властивості – 154-160
 - криві титрування – 160-172
 - показник титрування – 156,157

- помилки титрування та розрахунок – 169-172
- представники (табл.)–161
- стрибок титрування – 163
- класифікація – 151, 152
- комплексонометричного титрування
 - металохромні – 187
 - азобарвники – 189-192
 - мурексид – 193
 - оксихінони – 192
 - трифенілметанові – 188-189
 - окисно-відновні – 208
 - роданідні комплекси – 187
 - флуоресцентні – 194-196
- окисно-відновного титрування–196
- нітритометрії – 215
- хроматометрії – 214
- церіметрії 217
- Інтерферометрія – 262
 - визначення – 262
 - інтерферометр Релея (схема) – 263
 - показник заломлення – 262
- Йодометрія – 218
 - методи титрування – 2199
 - області застосування методу – 219-220

- особливості приготування та стандартизації робочих розчинів – 221
- редокс потенціал системи $E^0[I_3^-]/3I^-$ – 218
- робочі розчини – 218, 219
- Йодхлориметрія – 217
 - індикатори методу – 218
 - область застосування – 218
 - приготування титранту – 217
 - титрант методу – 217
- Йонна сила розчину – 19
- Йонний добуток води – 16
- Кислотно-основне титрування**
 - визначення – 153
 - стандартизація титрантів –153-154
 - титранти методу – 153
- Комплексонометричне титрування
 - визначення – 181
 - криві титрування – 184
 - індикатори методу – 186
 - металохромні – 187
 - азобарвники 189-191
 - оксихінони – 192-193
 - мурексид – 193
 - трифенілметанові – 188-189
 - окисно-відновні – 196-198
 - роданідні комплекси – 187

- флуоресцентні – 194-196
- ліганди
 - амінополікарбонові кислоти – 182
 - комплексон III (трилон Б) (структура) – 184
 - органічні поліаміни – 182
- підвищення вибіркової – 201–203
- способи титрування – 199-201
 - пряме – 199-200
 - зворотне – 200
 - титрування замісника – 200
- стійкість комплексів – 185-186
- Комплексні сполуки
 - визначення - 60
 - електронна теорія Льюїса – 62
 - загальна характеристика – 59
 - ізомерія:
 - іонізаційна – 65
 - геометрична – 66, 67
 - оптична – 68
 - йонні і ковалентні – 61, 62
 - координаційна теорія Вернєра – 60-61
 - квантово-механічна теорія – 62
 - константи нестійкості деяких комплексів (таблиця) – 72
 - константи нестійкості роданідних і ціанідних комплексів (таблиця) – 70

- константа стійкості і нестійкості – 64
- ліганди (визначення) – 61
 - хелатні – 65
- маскування йонів – 60
- схильність хімічних елементів до комплексоутворення – 69-73
- теорія поля лігандів – 62
- типи комплексів:
 - роданідні – 70
 - амоніачні – 63
 - ціанідні – 64
- типи конфігурацій - 66
- Колоїдні системи
 - агрегативна стійкість – 49
 - адсорбційна теорія коагуляції – 56-57
 - будова міцели AgI – 22, 53
 - виникнення заряду колоїдної частинки – 52 - 54
 - дзета-потенціал – 54
 - електрокінетичні явища – 53-54
 - загальна характеристика – 47-51
 - кінетична і термодинамічна стійкість – 50
 - коагуляція – 55
 - колоїдоутворення в аналізі – 58
 - колоїдний стан речовини – 48-49
 - методи отримання – 54-55

- поверхнева енергія в колоїдних системах – 49
- подвійний електричний шар – 51, 52
- розміри колоїдних частинок – 49
- седиментаційна стійкість – 49, 50
- утворення міцели золя AgI – 22
- Кондуктометрія – 277
- аномальні рухливості йонів H^+ і OH^- у водних розчинах – 279
- визначення – 277
- еквівалентна електропровідність – 278
- ефект Дебая-Фалькенгагена – 279
- ефекти деформаційної та орієнтаційної поляризації – 280
- закон Кольрауша незалежного руху йонів – 279
- кондуктометричне титрування – 280-281
- одиниця електропровідності – 277
- питома електропровідність – 278
- пряма кондуктометрія – 280
- теорія Дебая-Онзагера зменшення еквівалентної електропровідності – 279
- Константа
- гідролізу солей – 24-28
- дисоціації слабкої кислоти – 25
- дисоціації слабкої основи – 26

- рівноваги – 14, 15, 16
- швидкості реакції – 114
- Концентрація розчину
- визначення – 35
- моль (визначення) – 36
- молярна (визначення) – 36
- молярна концентрація речовини еквівалента (розрахунки) – 37-39
- титр робочого розчину за речовиною, що визначається – 35
- титр розчину – 35
- Кулонометричний аналіз – 291
- індикатори методу – 292-293
- закон Фарадея для електролізу – 291
- кулонометричне титрування – 292
- пряма кулонометрія – 292
- сутність методу – 291
- умови проведення електролізу – 292
- Люмінесцентний аналіз – 256
- люмінесценція (визначення) – 256
- системи класифікації люмінесценції – 257
- флуорометрія – 257
- флуоресценція (визначення) – 257
- енергетичний і квантовий виходи люмінесценції – 258
- закон Стокса-Ломмеля – 258
- область застосування – 258-259

- розрахунки інтенсивності флуоресценції – 258-259
- стоковий зсув – 258

Меркуриметрія

- визначення – 203
- індикатори – 204
- область застосування – 205
- робочі розчини – 203

Меркурометрія

- визначення – 179
- індикатори методу – 179
- титранти методу – 179

Методи аналізу

- вираження чутливості аналітичних реакцій – 85, 86
- кількісного – 118
- якісного – 78-80

Нефелометричний та

- турбідиметричний аналіз – 271
 - закон Релея розсіювання світла – 272, 273
 - застосування методів – 273
 - нефелометри – 273
 - суть методів – 271
- ### **Нітритометрія – 214**
- індикатори – 215
 - сутність методу – 214

- титранти методу – 215

Одиниця кількості речовини еквівалента – 36

Окисно-відновне титрування- 206

- індикатори – 208
- класифікація методів – 206
- криві титрування – 207
- спряжені реакції – 207

Оптичні методи аналізу – 250

- класифікація – 250, 251
- молярний коефіцієнт екстинції – 251
- область застосування закону Бугера-Ламберта-Бера – 252
- оптична густина (визначення) – 251
- показник поглинання світла – 251
- спектр поглинання – 252

Осаджувальне титрування

- визначення – 173
- вимоги до реакцій – 173
- індикатори – 174-175
- криві титрування – 174

Перманганатометрія – 209

- визначення – 209
- негативні сторони методу – 212
- окисно-відновні потенціали систем – 209-210
- позитивні сторони методу – 212

- приготування та стандартизація робочих розчинів – 211
- Поляриметричний аналіз – 260
 - визначення – 260
 - оптична активність речовин – 261
 - правообертаюча – 261
 - лівообертаюча – 261
 - кут обертання – 261-262
 - питоме обертання – 262
 - площа поляризації поляризованого променя – 261
 - поляризований промінь світла – 260
- Полярографія – 387
 - область застосування – 290
 - полярографічна установка (схема) – 288
 - полярограма – 289
 - потенціал напівхвилі – 289
 - полярографічний фон – 290
 - сутність методу – 287-280
- Потенціометричні методи аналізу
 - визначення – 282
 - електроди
 - індикаторні – 283, 284
 - каломельний (схема) – 284
 - порівняння – 283
 - скляні – 284
 - електродна система визначення

- активності йонів (схема) – 282
- електрохімічний ланцюг (схема) – 285
- йон-селективні електроди – 285
- криві потенціометричного титрування – 286
- потенціометричне титрування – 286
- пряма потенціометрія – 285, 286

Реактив

- Чугаєва – 65-66

Реакції

- зворотні і незворотні – 23,24
- нейтралізації – 23

Рефрактометричний аналіз – 259

- визначення – 259
- область застосування – 260
- показник заломлення – 260

Розчинність

- вплив однойменних йонів на розчинність малорозчинних електролітів – 19
- малорозчинного осаду за рахунок пептизації – 21
- умови переведення малорозчинних сульфатів у карбонати – 20-21

Системи якісного аналізу

- аніонів – 83

- катіонів
 - кислотно-лужна – 82- 83
 - сульфідна – 80-81
- систематичний і дробний методи
 - 83, 84
- Склад розчинів**
 - масова частка – 39
 - мольна частка – 39
 - мольне відношення – 40
 - об'ємна частка – 39
- Сольовий ефект**
 - визначення – 19
 - вплив на розчинність малорозчинного електроліту – 20
- Спектрофотометрія – 254**
 - переваги над фотоколориметрією – 255
 - сутність методу – 254-256
 - характеристика спектрофотометрів – 255, 256
- Титриметричний аналіз**
 - кінцева точка титрування – 150,154
 - класифікація методів – 147
 - основні поняття – 146
 - прийоми титрування – 148
 - точка еквівалентності – 150

- Фотоколориметрія – 253**
 - вибір світлофільтрів – 253-254
 - визначення – 253
 - типи фотоелектроколориметрів (схеми) – 254
- Хроматографія – 307**
 - адсорбційна – 309
 - адсорбенти – 309-311
 - будова колонки для хроматографії – 310
 - елюат 311
 - вибір розчинника – 310
 - завантаження колонки – 310
 - сутність методу – 307-309
 - види – 308-309
 - в тонкому шарі – 311
 - величина R_f – 312
 - двомірна – 312
 - область застосування – 312
 - пластинки – 311, 312
 - сорбенти – 311
 - газова – 319
 - адсорбент – 327, 328
 - визначення – 319
 - газ-носій – 321-322
 - газовий хроматограф (схема) – 320
 - детектори – 333-336

- потокові – 334
 - термоіонні – 334, 335
 - полум'яно-іонізаційні – 334
 - електронзахоплюючі – 335
- універсальний – 334
- нерухома фаза – 322, 325-327
- область застосування
 - 319, 336
- параметри колонок
 - 329-331
- твердий носій – 325- 327
- історія впровадження методу – 307
- йоннообмінна – 336
 - іоніти
 - аніоніти – 337, 339, 344
 - катіоніти – 337, 339, 340, 341, 343
 - матриці – 336, 340
 - методи отримання – 337, 341
 - обмінна ємність – 339, 340
 - ситовий розмір – 340
 - способи застосування – 338-340
 - структура – 336, 344
 - область застосування – 344-346
 - сутність методу – 336
 - типи йоннообмінної хроматографії – 338-339
 - швидкість йонного обміну
 - 343
- молекулярно-ситова – 346

- колонки – 348, 349
 - область застосування – 349
 - сорбенти (таблиця) – 347-348
 - сефадекси (характеристика) – 346
 - поліакриламідні – 348
 - сутність методу – 346
 - техніка виконання – 348-349
- розподільна – 312, 314
 - екстракція – 313-314
 - вплив факторів на величину Rf – 316-317
 - види – 317
 - проточна – 318
 - одномірна – 318
 - двомірна – 318
 - на папері – 315-318
 - сутність методу – 313
- Хроматометрія – 214
 - індикатори методу – 214
 - титрант методу – 214
- Цериметрія – 215**
 - визначення – 215
 - індикатори методу – 216-217
 - переваги методу – 216
 - стандартизація робочих розчинів – 216
 - стандартні розчини – 215-216

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – 486с.
2. Бабко А.К., Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В., Рябушко О.П. Физико-химические методы анализа. – М.: Высшая школа, 1968. – 336с.
3. Васильев В.П. Аналитическая химия. – М.: Высшая школа, 1989. – ч. I – 320 с.; ч. II – 384с.
4. Васильев В.П. Теоретические основы физико-химических методов анализа. – М.: Высшая школа, 1979. – 184с.
5. Желиговская Н.Н., Черняев И.И. Химия комплексных соединений. – М.: Высшая школа, 1966. – 388с.
6. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н. и др. Основы аналитической химии. – М.: Высшая школа, 1999. – 396с.
7. Крешков А.П. Основы аналитической химии. – М.: Химия, 1970. – Т.1 – 472 с.; Т.2 – 456с.
8. Кучеренко М.Є., Бабенюк Ю.Д., Войціцький В.М. Сучасні методи біохімічних досліджень. – К.: Фітосоціоцентр, 2001. – 424с.
9. Логинов Н.Я., Воскресенский А.Г., Солодкин И.С. Аналитическая химия. – М.: Просвещение, 1979. – 478 .
10. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. – М.: Химия, 1990. – Т.1 – 480 с.; Т.2 – 366с.
11. Пономарев А.Д. Аналитическая химия. – М.: Высшая школа, 1982. – ч. I – 334с.; ч. II – 286с.
12. Пятницкий И.В. Теоретические основы аналитической химии. – К.: Вища школа, 1978. – 272с.
13. Сборник вопросов и задач по аналитической химии / Под ред. В.П.Васильева. – М.: Высшая школа, 1976. – 216с.
14. Сегеда А.С., Галаган Р.Л. Збірник задач і вправ з аналітичної хімії. Якісний аналіз. – К.: ЦУЛ, 2002. – 430с.
15. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Якісний і кількісний аналіз. Навчально-методичний посібник. – К.: ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2003. – 312с.

Навчально-методичне видання

**ШЕВРЯКОВ М.В.,
ПОВСТЯНИЙ М.В.,
ЯКОВЕНКО Б.В.,
ПОПОВИЧ Т.А.**

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ЯКІСНОГО ТА КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ

Навчальний посібник

ISBN 978-966-630-024-2

Технічний редактор – Дудченко С.Г.

Підписано до друку 30.03.2011 р. Формат 60x84/16.

Папір офсетний. Гарнітура Times New Roman.

Ум. др. арк. 25,25. Наклад 300.

Віддруковано з готових оригінал-макетів у ТОВ “Айлант”

Свідоцтво про реєстрацію ХС №1 від 20.08.2000 р.

73000, Україна, м.Херсон, пров.Пугачова, 5/20.

Тел.: 49-33-48, 26-67-22.