

**М.В. Шевряков  
М.В. Повстяной  
Г.О. Рябініна**

# **П Р А К Т И К У М З А Н А Л І Т И Ч Н О Ї Х І М І Ї**

**Кількісний аналіз**

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України  
як навчальний посібник  
для студентів вищих навчальних закладів

**Херсон  
Видавництво «Олді-плюс»  
2012**

УДК 543  
ББК 24.4 я 73  
А 64

Рекомендовано Міністерством  
освіти і науки України  
(лист №1/11-2530 від 30.03.2011)

ISBN 978-966-2393-61-3

**Шевряков М.В., Повстяной М.В., Рябініна Г.О.**

**А 64** Практикум з аналітичної хімії. Кількісний аналіз: Навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів / М.В. Шевряков, М.В. Повстяной, Г.О. Рябініна. – Херсон: Олді-плюс, 2012. – 208с.

**Рецензенти:**

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

**Петренко В.В.**, доктор фармацевтичних наук, професор, завідувач кафедри аналітичної хімії Запорізького державного медичного університету

Практикум включає лабораторні роботи з кількісного аналізу, інформацію про лабораторну техніку та прийоми роботи в лабораторії аналітичної хімії. Представлено 35 лабораторних робіт з гравіметричного аналізу, титриметричних методів аналізу, оптичних, електрохімічних, хроматографічних методів. Наводяться запитання для самоперевірки знань студентів та контрольні запитання до кожного розділу практикуму.

Для студентів вищих навчальних закладів.

ISBN 978-966-2393-61-3

**ББК 24.4 я 73**

© Шевряков М.В., 2012  
© Повстяной М.В., 2012  
© Рябініна Г.О., 2012

## ЗМІСТ

|  |    |
|--|----|
| <b>ПЕРЕДМОВА</b> .....   | 7  |
| <b>1. ЛАБОРАТОРНА ТЕХНІКА АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ</b> .....  | 8  |
| <b>1.1. Лабораторне обладнання</b> .....   | 9  |
| <b>1.2. Прилади та пристрої</b> .....  | 19 |
| <b>1.3. Прийоми роботи у лабораторії</b> .....   | 29 |
| <b>2. ГРАВІМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ</b> .....  | 41 |
| Лабораторна робота 1<br><i>Визначення вмісту сульфат-іонів у<br/>    досліджуваному розчині гравіметричним методом</i> .....                             | 44 |
| <b>3. ТИТРИМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ</b> .....   | 48 |
| <b>3.1. Кислотно-основне титрування (метод нейтралізації)</b> .....  | 48 |
| Лабораторна робота 2<br><i>Приготування та стандартизація<br/>      робочого розчину хлоридної кислоти</i> .....   | 50 |
| Лабораторна робота 3<br><i>Контрольне визначення лугу</i> .....  | 53 |
| Лабораторна робота 4<br><i>Контрольне визначення оцтової кислоти</i> .....   | 54 |
| Лабораторна робота 5<br><i>Контрольне визначення масових часток<br/>      NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub> у сухій суміші</i> ..... | 55 |
| <b>3.2. Методи окисно-відновного титрування (редоксиметрія)</b> .....  | 62 |
| <b>3.2.1. Перманганатометрія</b> .....   | 62 |
| Лабораторна робота 6<br><i>Приготування та стандартизація робочого розчину KMnO<sub>4</sub></i> .....  | 64 |
| Лабораторна робота 7<br><i>Перманганатометричне визначення<br/>        вмісту солі Мора в технічному продукті</i> .....                                  | 67 |
| Лабораторна робота 8<br><i>Перманганатометричне визначення<br/>        гідроген пероксиду у пергідролі</i> .....   | 69 |
| Лабораторна робота 9<br><i>Перманганатометричне визначення вмісту<br/>        NaNO<sub>2</sub> або KNO<sub>2</sub> у технічному продукті</i> .....       | 70 |
| <b>3.2.2 Йодометрія</b> .....  | 73 |

|  |            |
|--|------------|
| Лабораторна робота 10  |            |
| <i>Приготування та стандартизація</i>  |            |
| <i>робочого розчину натрій тіосульфату.....</i>  | 75         |
| Лабораторна робота 11  |            |
| <i>Йодометричне визначення <math>CuSO_4 \cdot 5H_2O</math> у технічному продукті... </i> | 78         |
| Лабораторна робота 12  |            |
| <i>Йодометричне визначення вмісту</i>  |            |
| <i><math>Na_2SO_3</math> у технічному продукті.....</i>                                  | 80         |
| Лабораторна робота 13  |            |
| <i>Кількісне визначення розчиненого у природній</i>                                      |            |
| <i>воді кисню за методом Вінклера .....</i>  | 83         |
| <b>3.3. Титриметричні методи осадження.....</b>  | <b>87</b>  |
| <b><i>Аргентометрія.....</i></b>   | <b>87</b>  |
| Лабораторна робота 14  |            |
| 1. <i>Приготування та стандартизація</i>   |            |
| <i>робочого розчину аргентум нітрату.....</i>  | 87         |
| 2. <i>Приготування та стандартизація</i>   |            |
| <i>робочого розчину амоній роданіду.....</i>   | 90         |
| Лабораторна робота 15  |            |
| 1. <i>Аргентометричне визначення</i>   |            |
| <i>хлоридів і бромідів за методом Мора.....</i>  | 92         |
| 2. <i>Роданометричне визначення галогенідів (метод Фольгарда)</i>                        | 94         |
| <b>3.4. Комплексонометричне титрування.....</b>  | <b>97</b>  |
| <b>3.4.1. Трилонометрія.....</b>   | <b>99</b>  |
| Лабораторна робота 16  |            |
| <i>Визначення жорсткості води методом</i>  |            |
| <i>комплексонометричного титрування.....</i>   | 99         |
| Лабораторна робота 17  |            |
| <i>Визначення масової частки магній сульфату у технічному продукті..</i>                 | 103        |
| Лабораторна робота 18  |            |
| <i>Комплексонометричне визначення сульфід-іонів у розчині.....</i>                       | 104        |
| <b>3.4.2. Меркуриметрія.....</b>   | <b>107</b> |
| Лабораторна робота 19  |            |
| <i>Приготування та стандартизація робочого розчину <math>Hg(NO_3)_2</math>...</i>        | 108        |
| Лабораторна робота 20  |            |
| <i>Визначення хлорид-іонів у воді з різних</i>   |            |
| <i>джерел меркуриметричним титруванням.....</i>  | 109        |
| <b>4. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ.....</b>   | <b>112</b> |

|  |            |
|--|------------|
| <b>4.1. Фотоколориметрія.....</b>  | <b>112</b> |
| Лабораторна робота 21  |            |
| <i>Фотоколориметричне визначення загального вмісту ферум (II) і ферум (III) у воді.....</i>                              | <b>114</b> |
| Лабораторна робота 22  |            |
| <i>Визначення нітратів у різних об'єктах колориметричним методом.....</i>  | <b>116</b> |
| Лабораторна робота 23  |            |
| <i>Колориметричне визначення фосфатів у природних водах.....</i>   | <b>119</b> |
| Лабораторна робота 24  |            |
| <i>Спектрофотометричне визначення у розчині суміші барвників кристалічного фіолетового та діамантового зеленого.....</i> | <b>121</b> |
| Лабораторна робота 25  |            |
| <i>Фотометричне визначення в розчині о-оксихіноліну.....</i>   | <b>123</b> |
| Лабораторна робота 26  |            |
| <i>Фотоколориметричне визначення загального вмісту Іоду в біологічному матеріалі.....</i>                                | <b>125</b> |
| Лабораторна робота 27  |            |
| <i>Кількісне визначення домішок сполук Феруму в технічних препаратах фосфатів фотоколориметричним методом.....</i>       | <b>127</b> |
| Лабораторна робота 28  |            |
| <i>Кількісне визначення амоніаку та солі амонію у природних водах фотометричним фенол-гіпохлоритним методом.....</i>     | <b>130</b> |
| <b>Люмінесцентний аналіз.....</b>  | <b>132</b> |
| Лабораторна робота 29  |            |
| <i>Визначення мікрокількостей йонів <math>Al^{3+}</math> у розчині флуоресцентним методом.....</i>                       | <b>136</b> |
| <b>4.2. Потенціометричні методи аналізу.....</b>   | <b>139</b> |
| Лабораторна робота 30  |            |
| <i>Визначення рН розчинів потенціометричним методом.....</i>   | <b>141</b> |
| Лабораторна робота 31  |            |
| <i>Визначення вмісту у розчині <math>Si^{2+}</math>-іонів за допомогою йон-селективних електродів.....</i>               | <b>142</b> |
| <b>4.3. Кулонометричний аналіз.....</b>  | <b>145</b> |
| Лабораторна робота 32  |            |
| <i>Кількісне визначення дихромат-іонів у розчині методом кулонометричного титрування.....</i>                            | <b>146</b> |
| <b>4.4. Хроматографічні методи аналізу.....</b>  | <b>149</b> |

|  |     |
|--|-----|
| Лабораторна робота 33  |     |
| <i>Розділення суміші барвників кристалічного фіолетового і метиленового синього методом адсорбційної хроматографії на колонці.....</i> | 154 |
| Лабораторна робота 34  |     |
| <i>Розділення суміші амінокислот методом паперової хроматографії.....</i>  | 156 |
| Лабораторна робота 35  |     |
| <i>Кількісні визначення катіонів <math>Ni^{2+}</math> та <math>Co^{2+}</math> при їх сумісній присутності у розчині.....</i>           | 159 |
| <b>5. ЗАПИТАННЯ ТА ВПРАВИ.....</b>   | 163 |
| <b>5.1. Запитання та вправи з гравіметричного аналізу.....</b>   | 163 |
| <b>5.2. Запитання та вправи з титриметричних методів аналізу.....</b>  | 165 |
| <b>5.3. Запитання та вправи з фізико-хімічних методів аналізу.....</b>   | 168 |
| <b>ДОДАТКИ.....</b>  | 170 |
| <b>РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА.....</b>   | 207 |

## ПЕРЕДМОВА

Пропонований навчальний посібник має на меті якісну підготовку студента до проведення та осмислення виконання лабораторної роботи з кількісного аналізу.

У практикуму представлені лабораторні роботи з гравіметричного аналізу, титриметричних методів аналізу, а також деякі роботи з фізико-хімічних методів.

Лабораторні роботи з титриметричних методів включають метод кислотно-основного титрування, перманганатометрію, йодометрію, аргентометрію, роданометрію, меркуриметрію, комплексонометричні визначення.

Серед фізико-хімічних методів наводяться роботи з колориметрії, спектрофотометрії, люмінесцентного аналізу, потенціометрії, кулонометрії, хроматографії.

Кожній лабораторній роботі передують теоретичне обґрунтування даного метода дослідження. Детально викладено хід виконання аналізу, наводяться відповідні формули для розрахунків.

Для закріплення отриманих знань і навичок представлено перелік запитань та вправ з гравіметричного, титриметричних та фізико-хімічних методів дослідження.

Деякі лабораторні роботи мають екологічну спрямованість. Так, студентам пропонується дослідити якість природних і технологічних вод даного регіону. В інших роботах передбачається визначити вміст основного продукту і кількість домішок у заводських хімічних препаратах.

У посібнику використана сучасна міжнародна система фізичних величин та їх одиниць, номенклатура і класифікація хімічних речовин, хімічна термінологія.

Окремою частиною представлено обладнання та прилади для виконання кількісного аналізу, а також деякі прийоми проведення операцій в аналітичній хімії.

Посібник рекомендується для студентів вищих навчальних закладів, але перш за все для студентів університетів напряму підготовки «Хімія\*». Практикум також може бути використаний студентами біологічних, екологічних спеціальностей та технологічних спеціальностей легкої промисловості.

## 1. ЛАБОРАТОРНА ТЕХНІКА АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

Лабораторія аналітичної хімії оснащується різноманітним лабораторним посудом із скла для проведення хімічних реакцій, нагрівання рідин, посудом для вимірювання об'ємів рідин, пристроїв для фільтрування, бюреток, посудин для зберігання хімічних речовин, електронагрівальних приладів, аналітичних і технічних терезів і ваг, приладів для колориметричних, потенціометричних, поляриметричних, кулонометричних, флуорометричних і інших вимірювань, хроматографічних колонок, хроматографів, електрофоретичних приладів і багато іншого.

У зв'язку з цим у студентів виникає потреба познайомитися з цим різноманіттям лабораторного обладнання та його призначенням для проведення лабораторних робіт, а також познайомитись з прийомами виконання найбільш важливих операцій при здійсненні аналізів.

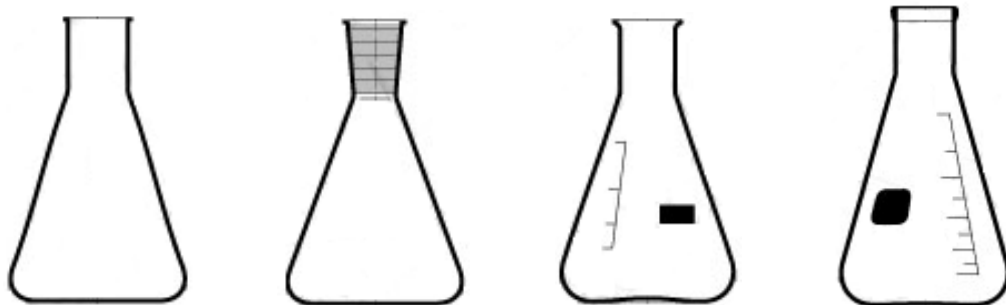
Виходячи з цього, на початку практикуму наводяться малюнки та фотографії лабораторного обладнання та прийоми роботи з приладами і устаткуванням.

Таке знайомство надасть студентам більшої впевненості при практичному застосуванні в аналізі оснащення лабораторії аналітичної хімії.

У першій частині розділу наводяться приклади лабораторного обладнання із скла, у другому – прилади та пристрої заводського виробництва, а в третій – прийоми виконання різних операцій при проведенні аналізів.

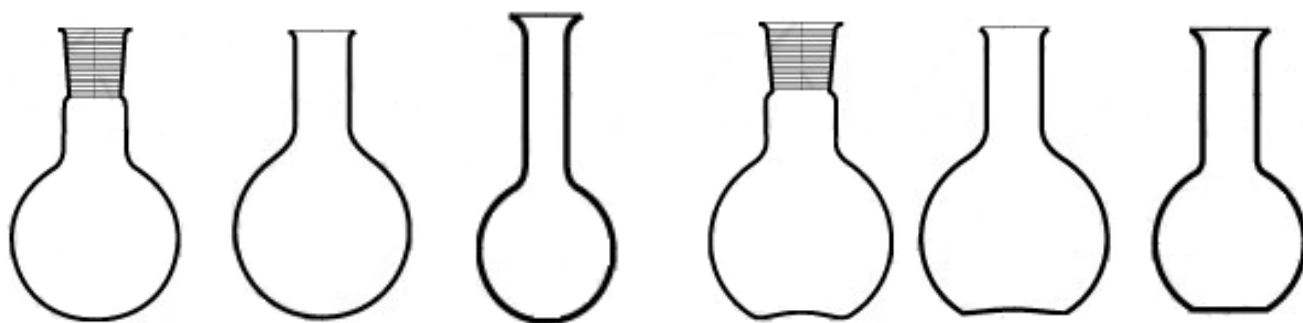


**КОЛБИ**



**конічні** (колби Ерленмеєра)

Застосовуються для титрування та інших аналітичних робіт



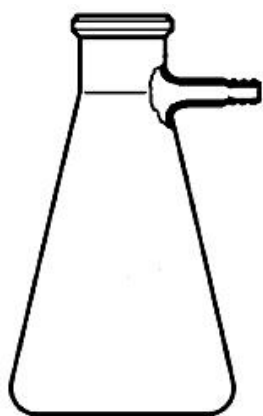
**круглodonні**

Застосовуються для нагрівання розчинів в різних хімічних процесах

**плоскодонні**

Застосовуються для різних аналітичних робіт

**Колби спеціального призначення**



**Бунзена**

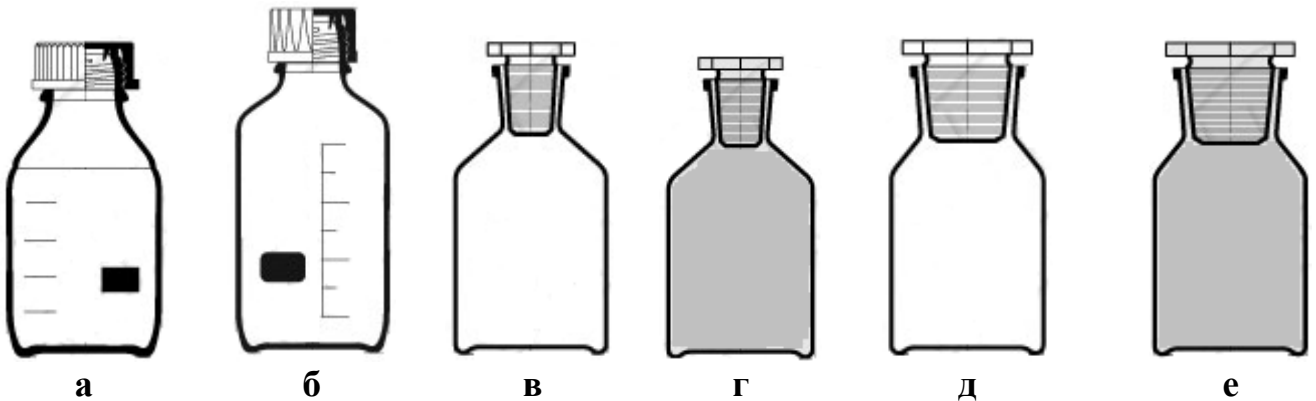
Застосовується для фільтрування у вакуумі



**К'єльдаля**

Застосовується для спалювання хімічних речовин

## СКЛЯНКИ



### Склянки

- а), б) з герметичною кришкою;
- в) вузькогорла з притертою пробкою;
- г) вузькогорла з темного скла з притертою пробкою;
- д) широкогорла з притертою пробкою;
- е) широкогорла з темного скла з притертою пробкою.

Застосовуються для різних аналітичних робіт та зберігання розчинів



### Бутиль Вульфа

Застосовується для зберігання та відбору дистильованої води



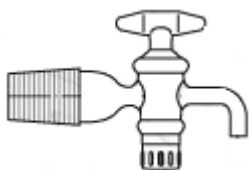
### Промивальниця

Застосовується для промивання осадів та ополіскування посуду



### Склянка Дрекселя

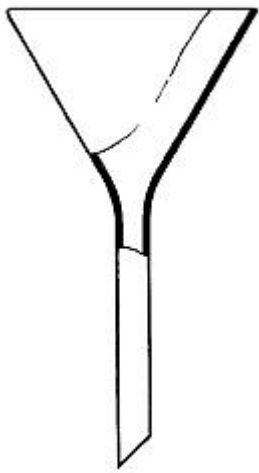
Застосовується для очистки та осушення газів



### Кран до бутля

з дистильованою водою

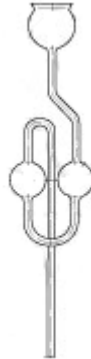
## ЛІЙКИ



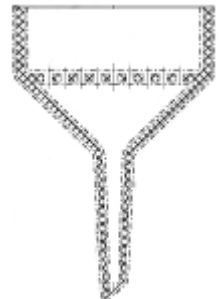
**а – лабораторні;**  
Застосовуються для  
переливання  
та фільтрування рідин



**б – запобіжна;**  
Застосовується як  
рідинний затвор при  
збиранні різних  
лабораторних  
приладів, а також  
для введення рідин у  
посудину



**в – фільтруюча з пористим скляним фільтром;**  
**г – фарфорова Бюхнера із пористим фільтром.**  
Застосовуються для  
фільтрування рідин під  
вакуумом



**а**



**б**



**в**



**г**

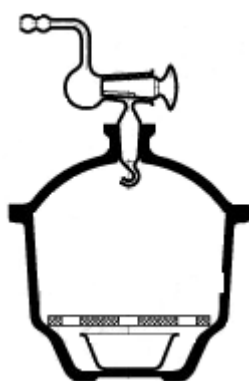


**д**

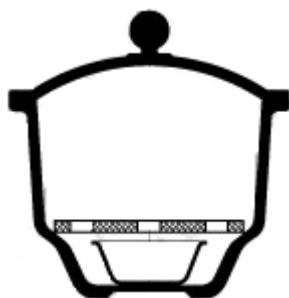
### Лійки ділильні:

- а) грушовидна; б) кругла; в),г) циліндричні; д) циліндрична крапельна**  
**а, б, в, г** – застосовуються для розділення двох рідин, що не змішуються;  
**д (крапельна)** – призначена переважно для введення речовин на дно  
посудини малими порціями

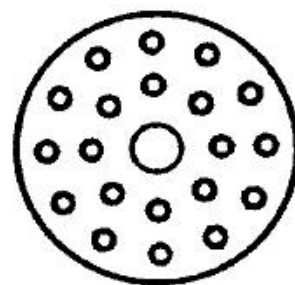
## ЕКСИКАТОРИ



**вакуумний**



**звичайний**



**Фарфорове дно  
ексикатора з отворами**

Призначені для висушування речовин (вакуумний – під вакуумом) при кімнатній температурі та для зберігання гігроскопічних речовин

## ПРОБІРКИ



**а**



**б**



**в**



**г**

**а** – біологічна;

**б** – хімічна круглодонна  
із розгорнутим краєм;

**в** – центрифужна гостродонна;

**г** – мірна центрифужна («пальчик»)

## ТИГЛІ



**корундовий**

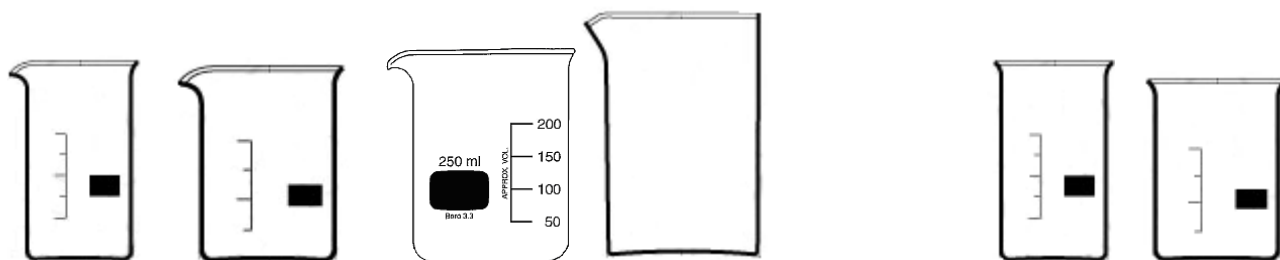


**фарфорові**



Застосовуються для спалювання та прожарювання речовин при температурах до 1750°C (корундовий) та до 1000°C (фарфорові)

## СТАКАНИ

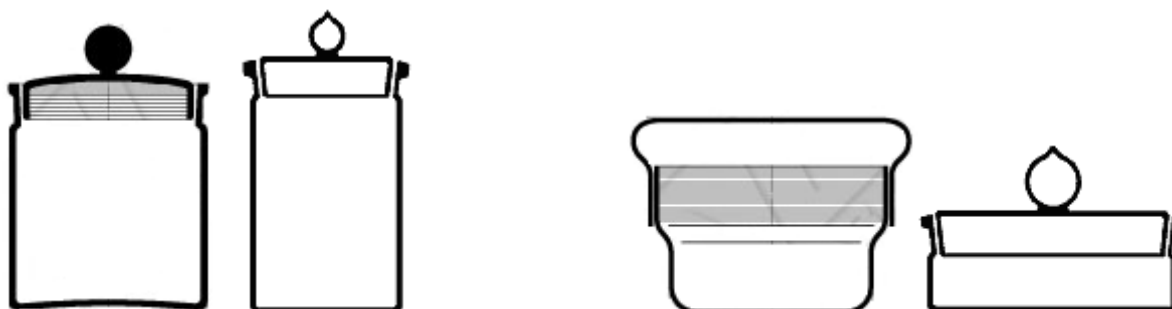


**Бехера**

**хімічні**

Призначені для проведення різних аналітичних робіт, приготування розчинів, підігрівання рідин, приблизного відмірювання об'ємів рідин

## БЮКСИ



Призначені для зважування та зберігання речовин у ході лабораторних робіт

## ЧАШКИ



**Чашки скляні**

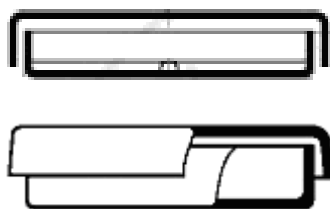
Призначені для проведення різних аналітичних робіт

**Ступка фарфорова**

Призначена для розтирання та подрібнення різних речовин

**Чашки випарювальні фарфорові**

Призначені для випарювання різних речовин при температурах до 1000°C

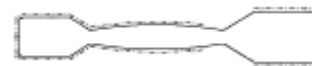


**Чашки Петрі**



**Товкачик**

Застосовується для розтирання різних речовин у ступці



**Шпатель**

Призначений для відбору сипучих речовин



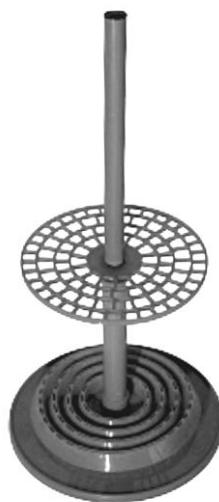
**Годинникові скельця**

Призначені для зважування речовин, накривання колб та стаканів з метою запобігання попаданню пилу та інших забруднень

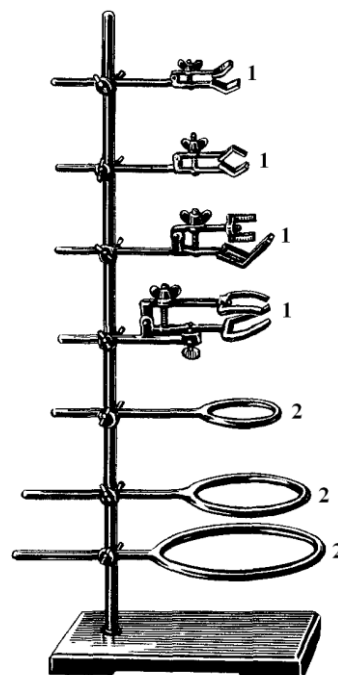
## ШТАТИВИ



для пробірок



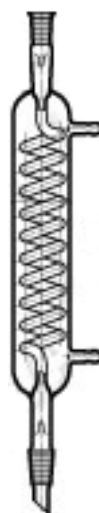
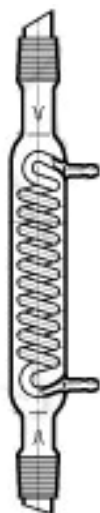
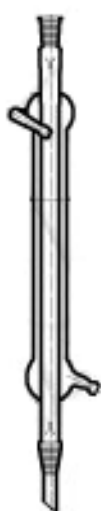
для піпеток



Бунзена

1 – тримачі для бюреток і колб;  
2 – кільця

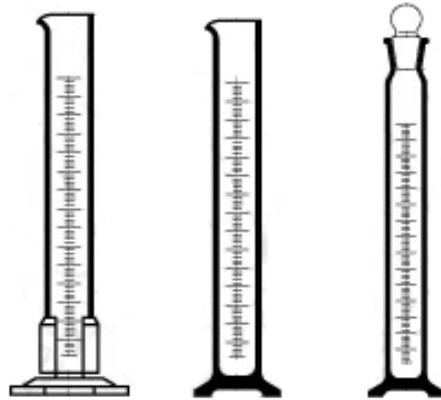
## СКЛЯНІ ВОДЯНІ ХОЛОДИЛЬНИКИ



Призначені для конденсації та охолодження парів

# МІРНИЙ ПОСУД

## ЦИЛІНДРИ МІРНІ



Призначені для відмірювання визначеного об'єму рідини

## КОЛБИ МІРНІ

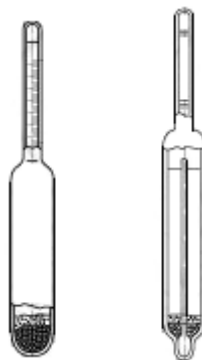


Застосовуються для точного вимірювання об'єму рідини



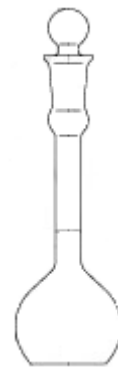
### Мензурка

Застосовується для приблизного вимірювання об'ємів рідин



### Ареометри

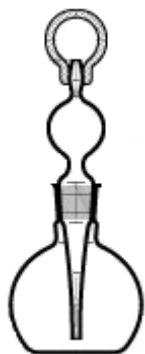
Призначені для вимірювання густини рідин



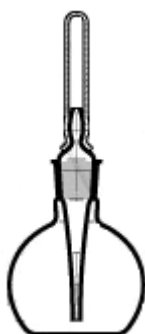
### Пікнометр

Застосовується для визначення густини рідин

## КРАПЕЛЬНИЦІ



з балоном



з піпеткою



Шустера

Застосовуються для дозування розчинів

## ПІПЕТКИ ТА БЮРЕТКИ



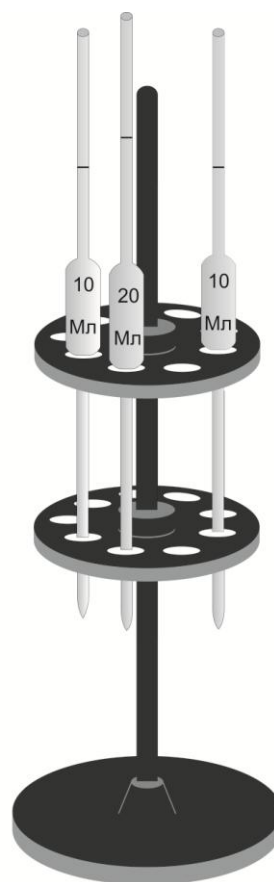
**а**



**б**



**в**



**Штатив для піпеток**

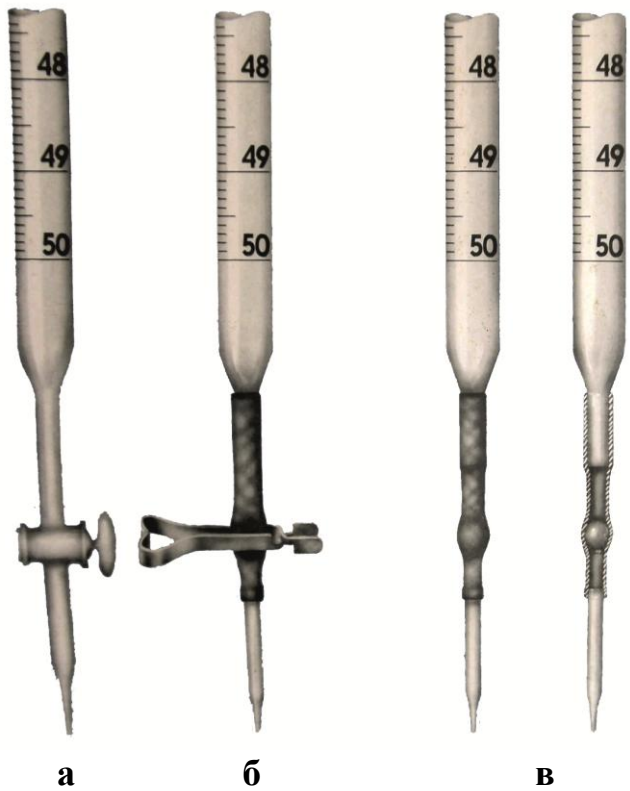
### Піпетки:

**а,б** – градуйовані (а - кінцева, б - некінцева);

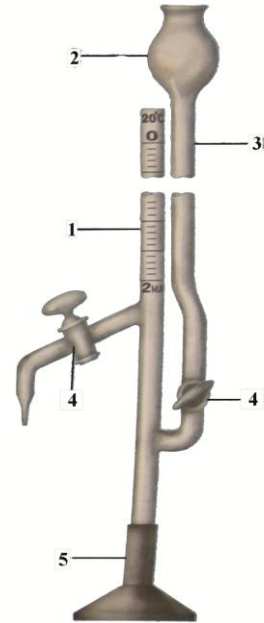
**в** – Мора

Застосовуються для відмірювання об'ємів рідин

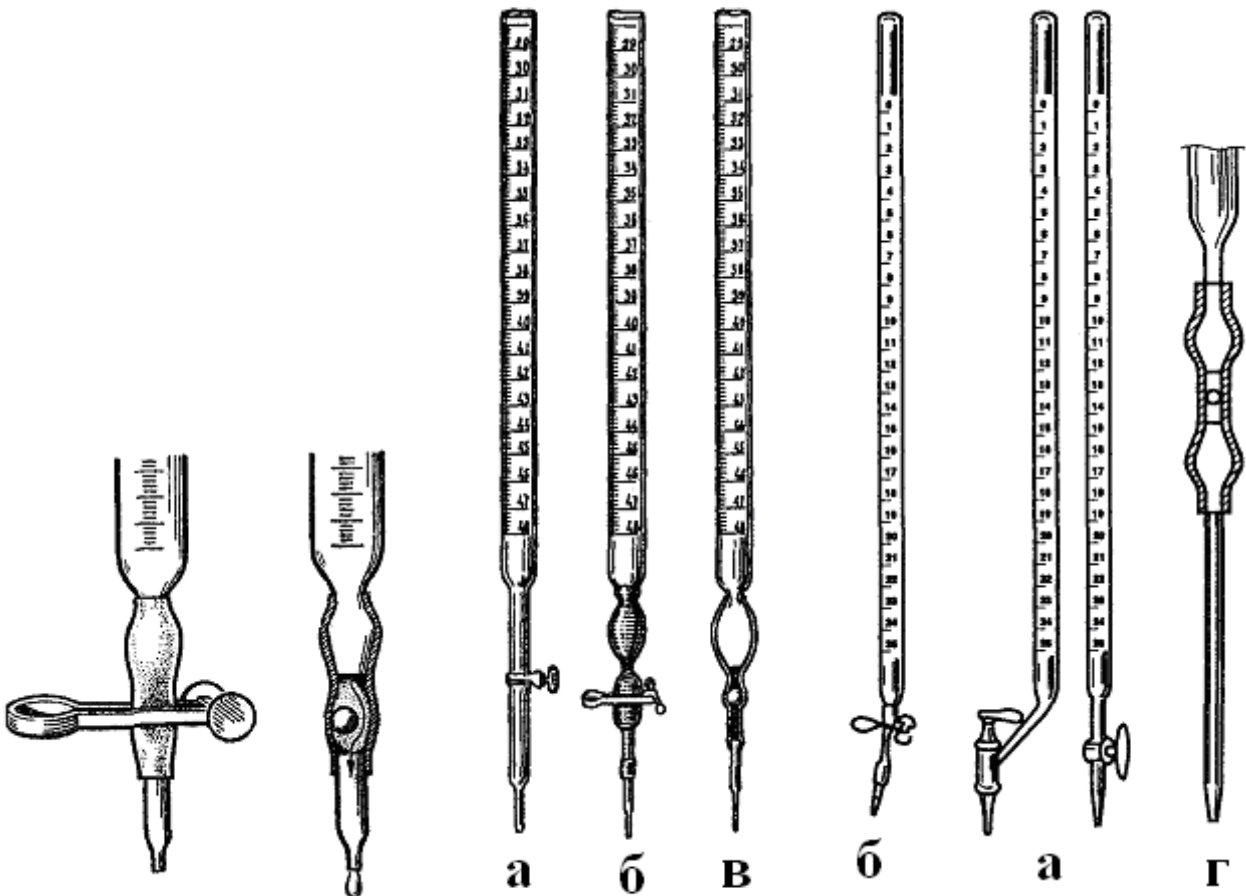




**Бюретки:** а – із скляним краном; б – із металевим затискачем Мора; в – зі скляною кулькою



**Мікробюретка на 2 см<sup>3</sup>**  
 1 – мікробюретка; 2 – лійка;  
 3 – трубка для заповнення бюретки рідиною; 4 – крани;  
 5 – дерев'яний штатив

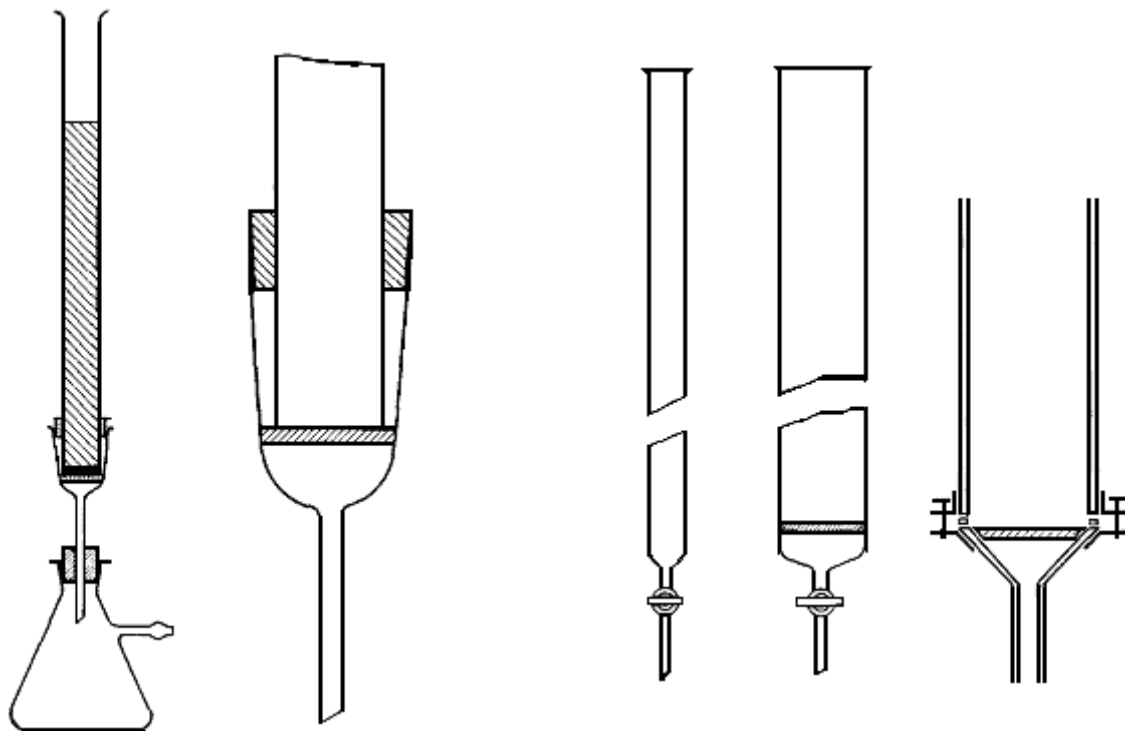


**Затискачі для бюреток**

**Бюретки:** а – з краном; б – із затискачем Мора; в – зі скляною кулькою; г – гумова насадка для бюреток.

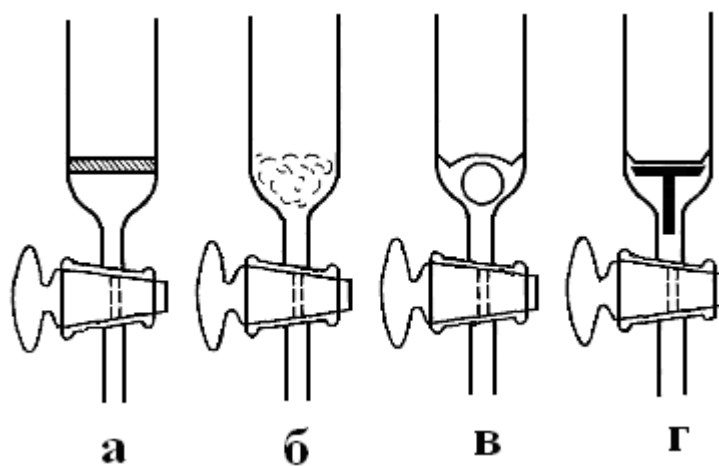
Застосовуються у процесі титрування

## ХРОМАТОГРАФІЧНІ КОЛОНКИ



Хроматографічні колонки

Колонки для проточної хроматографії

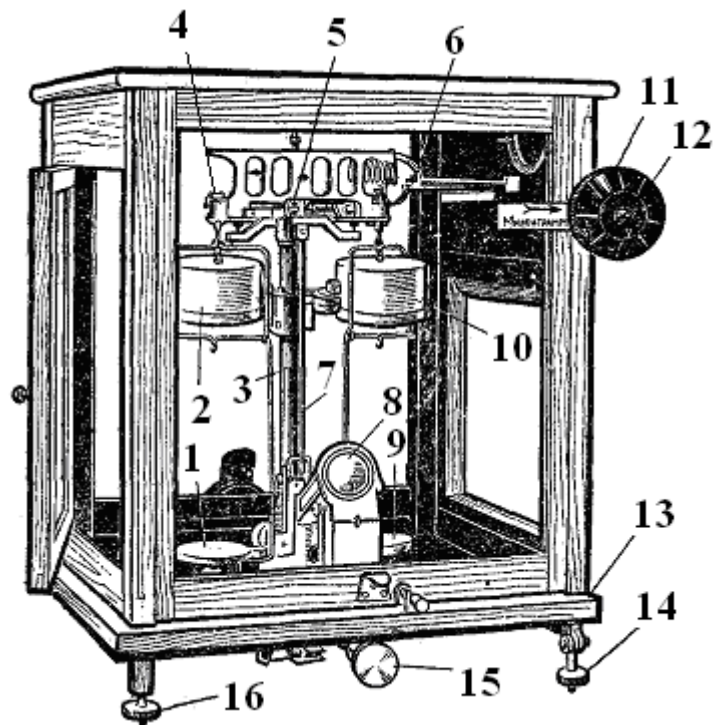


Нижня частина колонки:

- а – пластинка з пористого скла;
- б – грудочка вати;
- в – скляна кулька з фільтром;
- г – скляний цвях для мікрофільтрування з фільтром

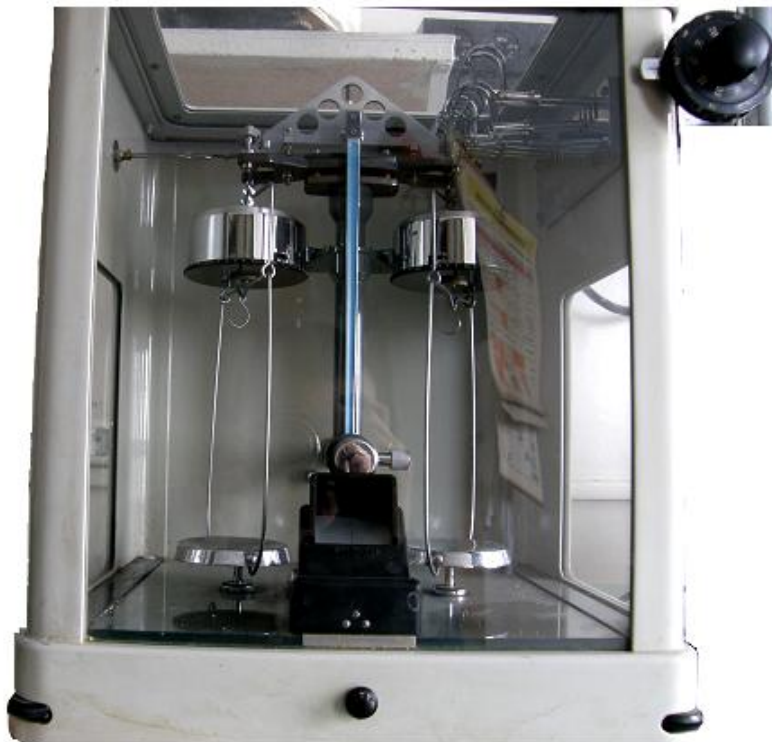
## 1.2. ПРИЛАДИ ТА ПРИСТРОЇ

### ТЕРЕЗИ



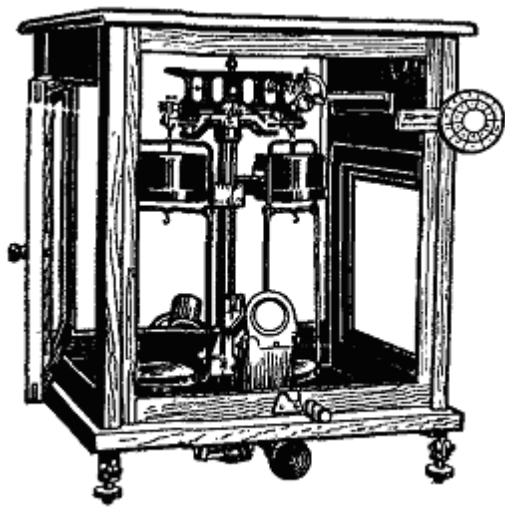
#### Демпферні терези:

1, 9 – чашки; 2, 10 – демпфери; 3 – колонка; 4 – сидла; 5 – середня призма коромисла;  
6 – важелі; 7 – стрілка; 8 – оптична шкала; 11 – великий лімб; 12 – малий лімб;  
13 – основа; 14, 16 – регулюючі ніжки; 15 – аретир

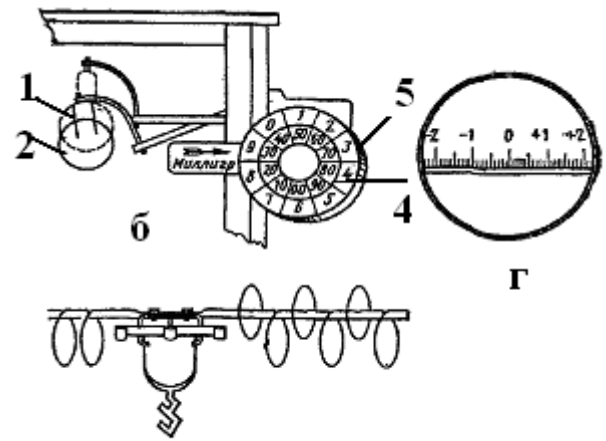


#### Демпферні терези

Застосовуються для зважування речовин з точністю до 0,0002 г



а



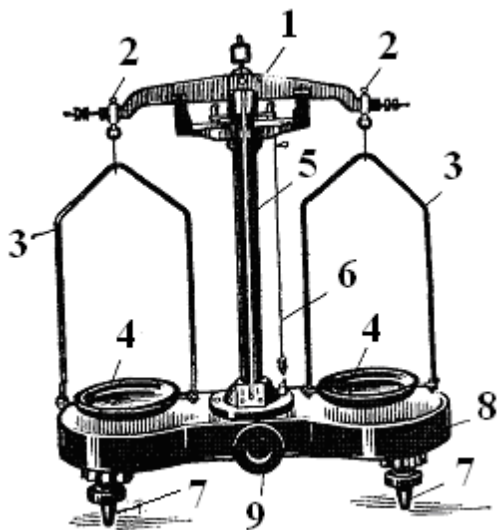
в

г

### Демпферні терези:

- а – терези (загальний вигляд);
- б – механізм для навантаження кільцевих міліграмових важків;
- в – права сережка з металічною планкою (рейтер);
- г – оптична мікрошкала на екрані вайтографа

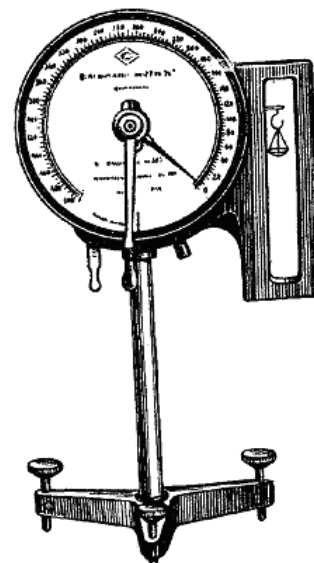
Застосовуються для зважування речовин з точністю до 0,0002 г



### Технохімічні терези:

- 1 – коромисло; 2 – сережки з призмами;
- 3 – підвіска; 4 – чашки; 5 – стрілка;
- 6 – підставка; 7 – регулюючі ніжки;
- 8 – висок; 9 – аретир

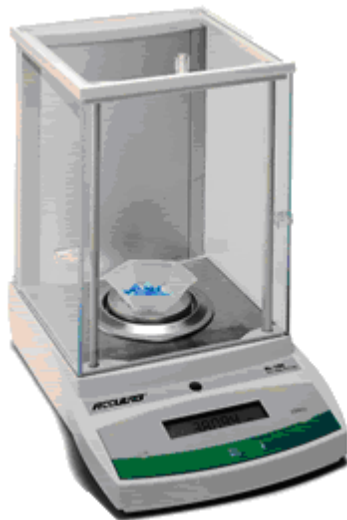
Застосовуються для зважування речовин з точністю до 0,01 г



### Торсійні терези

Застосовуються для зважування невеликих кількостей речовин з точністю до 0,001 г

## АНАЛІТИЧНІ ВАГИ

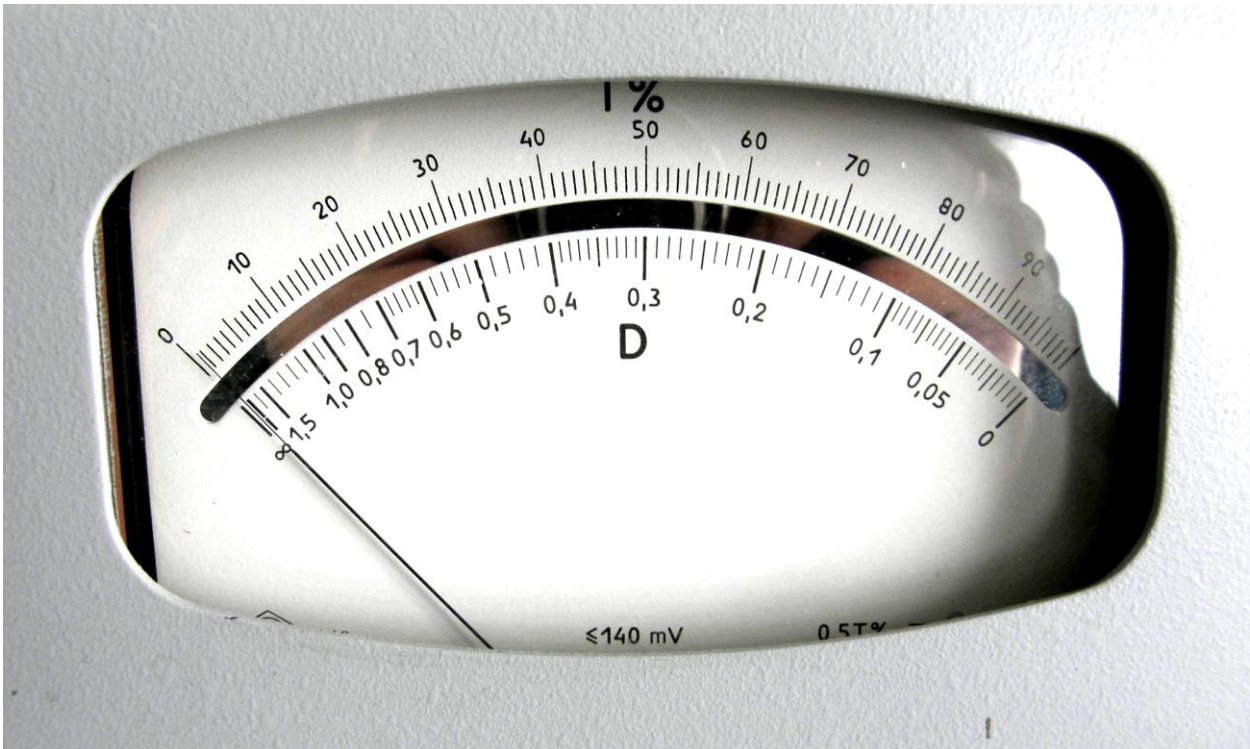


Застосовуються для зважування речовин з точністю до 0,01-0,00001 г

## Фотоэлектроколориметр КФК-2



Застосовується для визначення оптичної густини розчинів



**Шкала фотоэлектроколориметра**



**Ручка выбора світлофільтра**



**Ручки управління приладом**

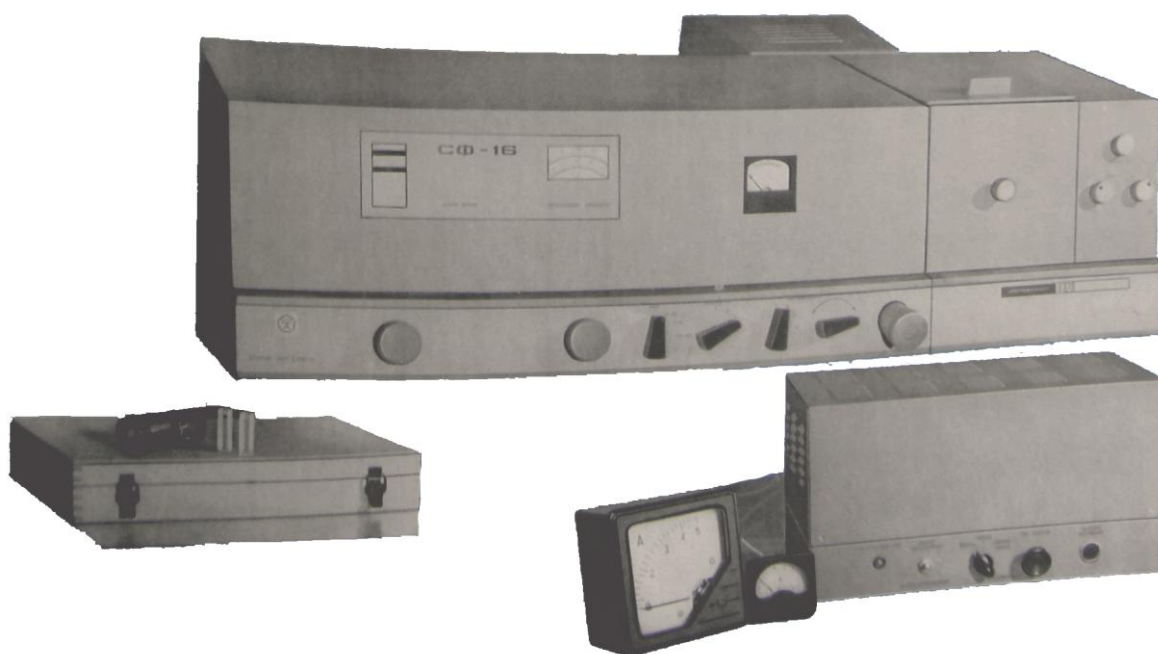
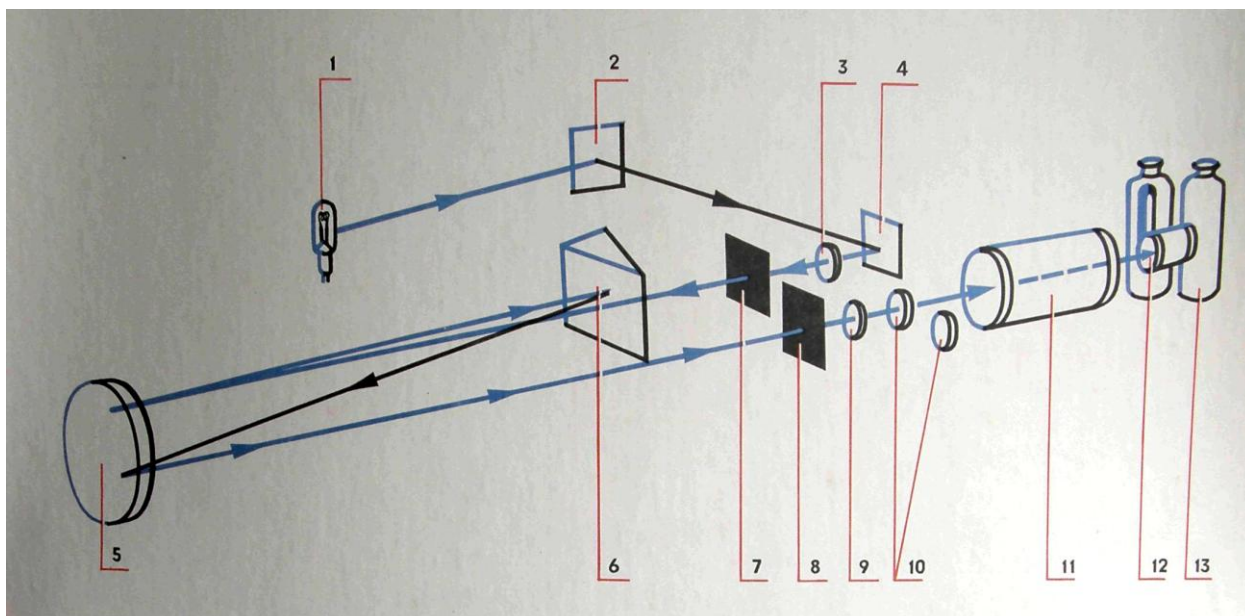


**Лабораторна центрифуга**

Застосовується для відділення осаду від розчину



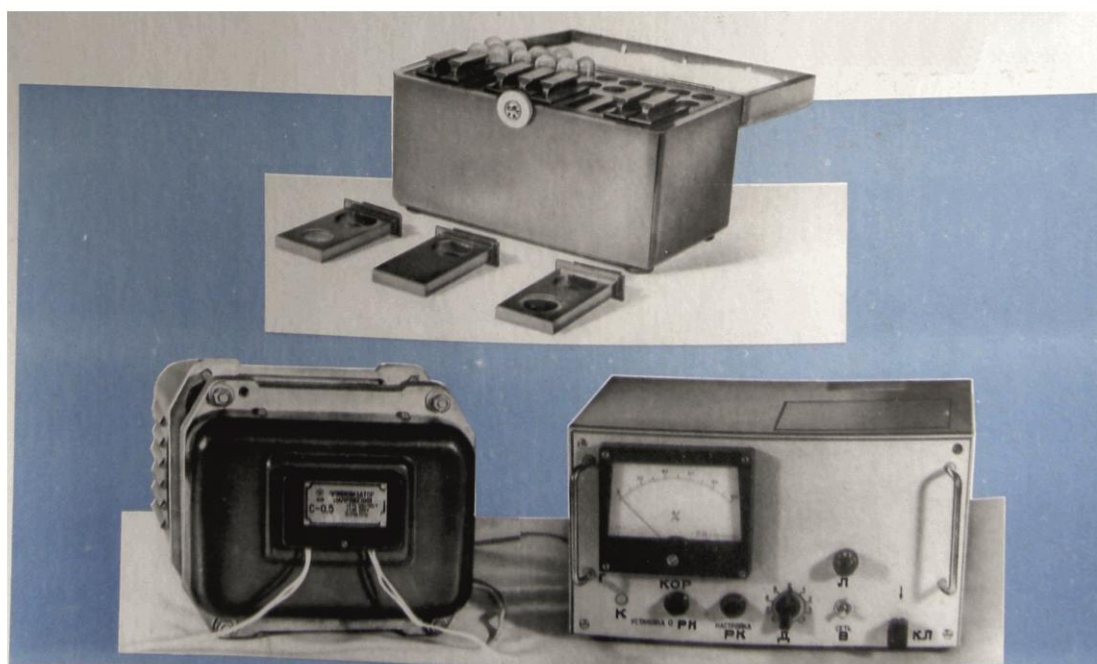
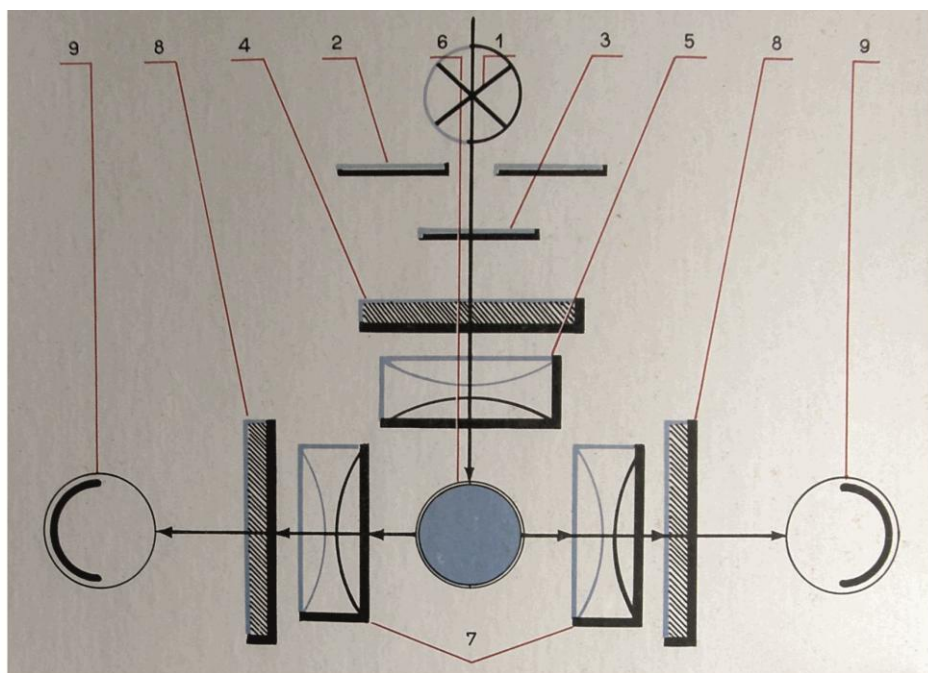
## СПЕКТРОФОТОМЕТР СФ-16



1 – джерело світла; 2 – дзеркальний конденсор; 3, 12 – захисна платівка;  
4 – дзеркало; 5 – дзеркальний об'єктив; 6 – диспергуюча призма;  
7 – вхідна щілина; 8 – вихідна щілина; 9 – кварцова лінза; 10 – фільтри;  
11 – кювета з досліджуваним еталонним розчином; 13 – фотоелемент

Застосовується для вимірювання світлопоглинання  
хімічних сполук у області 200-1000 нм

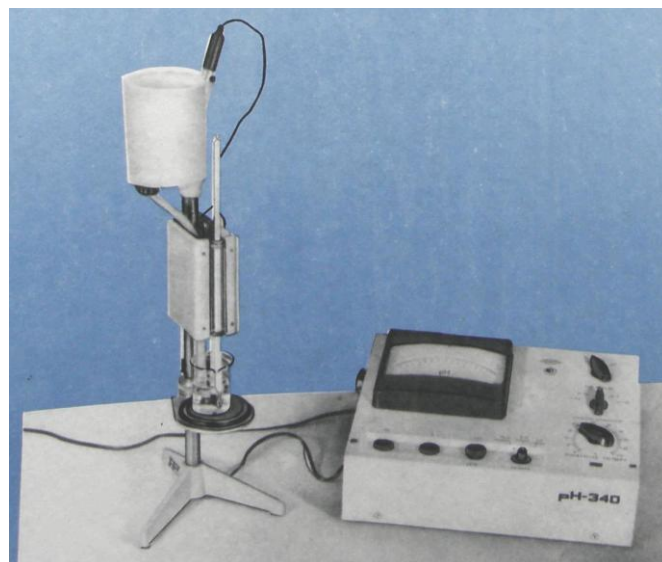
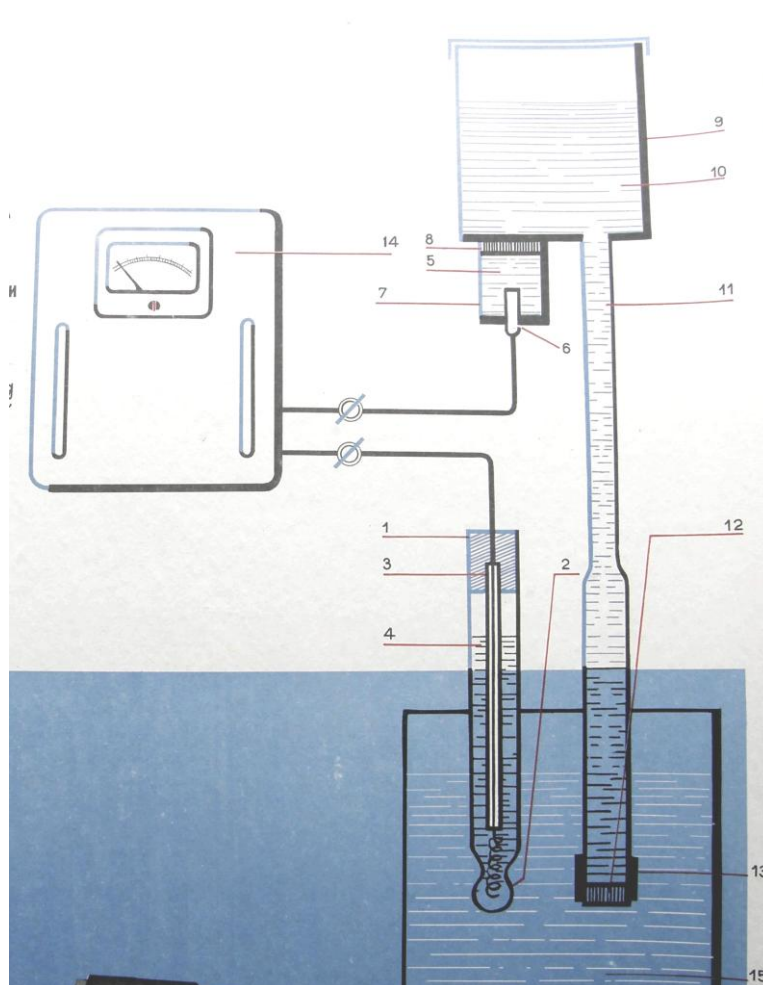
## ФЛУОРОМЕТР ЕФ-3 МА



- 1 – кварцова лампа; 2 – діафрагма; 3 – завіса; 4 – первинний світлофільтр;  
5 – кварцова оптика; 6, 7 – пробірка з досліджуваним розчином;  
8 – вторинні світлофільтри; 9 – фотоелементи

Застосовується для вимірювання інтенсивності  
флуоресценції хімічних сполук

## ЛАБОРАТОРНИЙ рН-МЕТР ЛПУ-01



- 1 – корпус скляного електрода; 2 – кулька з літєєвого електродного скла; 3 – платиновий контакт; 4 – розчин у внутрішній порожнині скляного електрода; 5 – корпус хлор срібного електрода; 6 – срібний контакт; 7 – насичений розчин KCl + AgCl; 8, 12 – пориста перетинка; 9 – поліетиленова посудина; 10 – насичений розчин KCl; 11 – електролітичний контакт; 13 – гвинт; 14 – рН-метр; 15 – розчин, що аналізується

Застосовується для вимірювання рН розчинів хімічних сполук

## НАГРІВАЛЬНІ ПРИЛАДИ



**Водяна баня**

Застосовується для нагрівання розчинів до  $t=100^{\circ}\text{C}$



**Сушильна шафа**

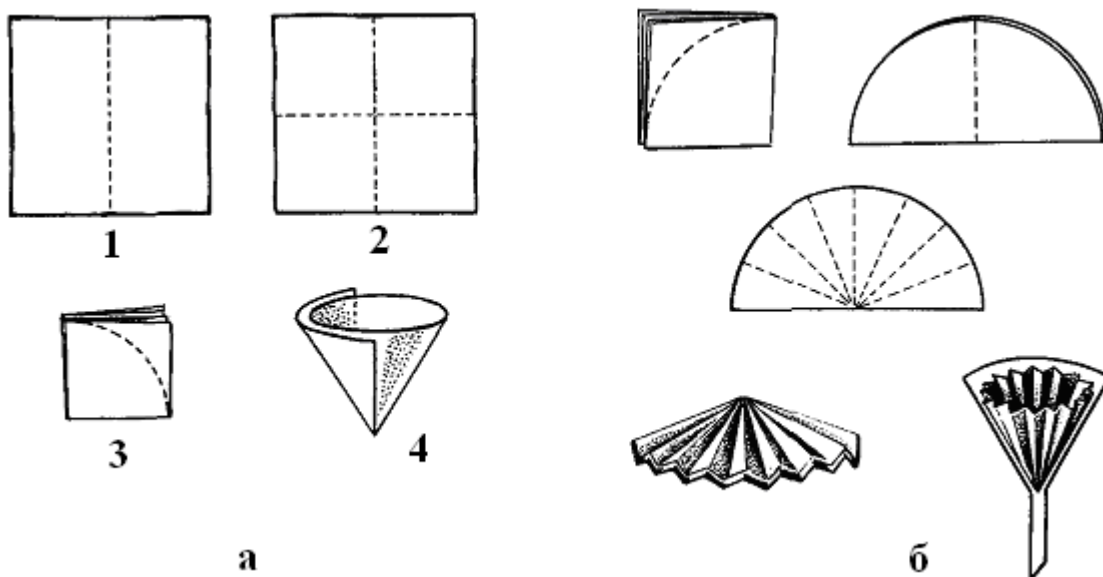
Застосовується для висушування до  $t=150^{\circ}\text{C}$



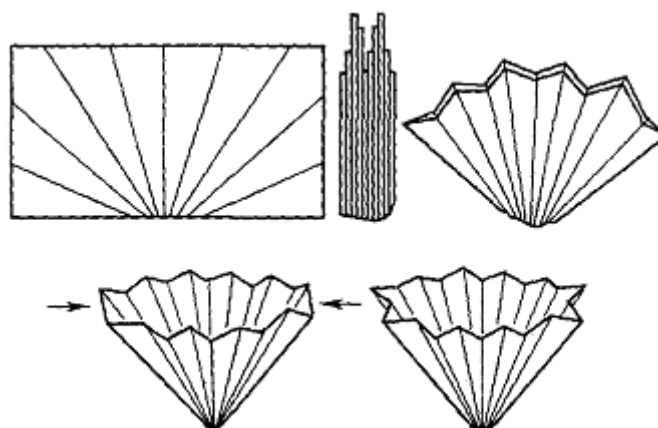
**Муфельна піч**

Застосовується для прожарювання речовин до  $t=1000^{\circ}\text{C}$

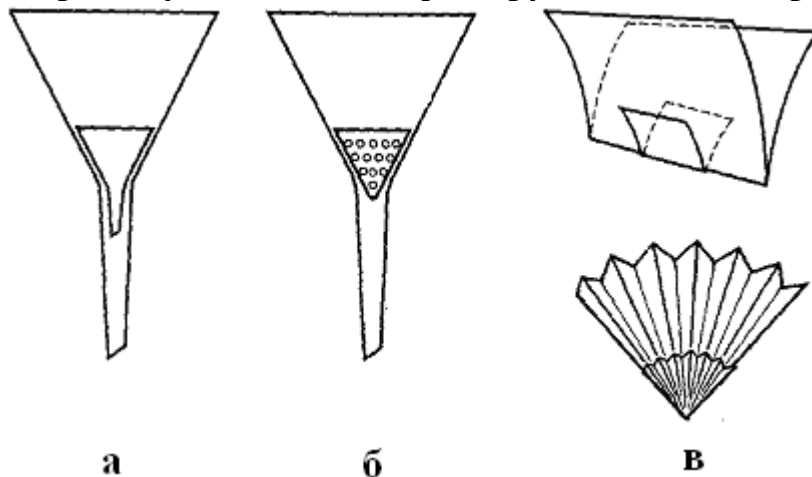
### 1.3. ПРИЙОМИ РОБОТИ У ЛАБОРАТОРІЇ



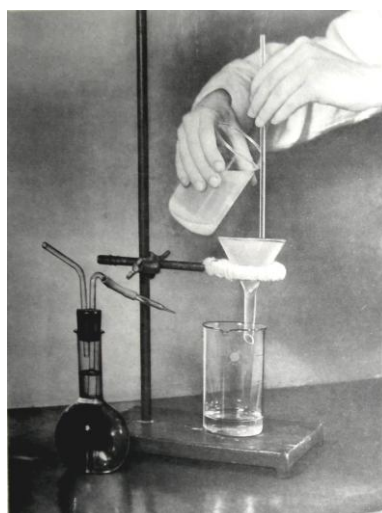
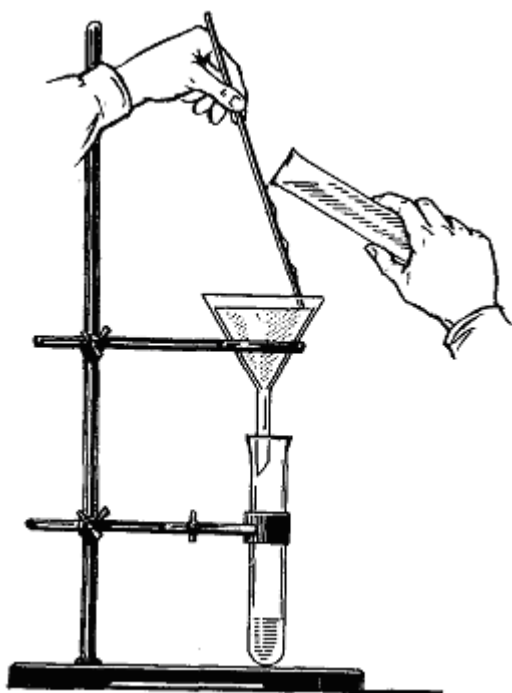
**Виготовлення фільтра:**  
**а** – рівного; **б** – складчастого



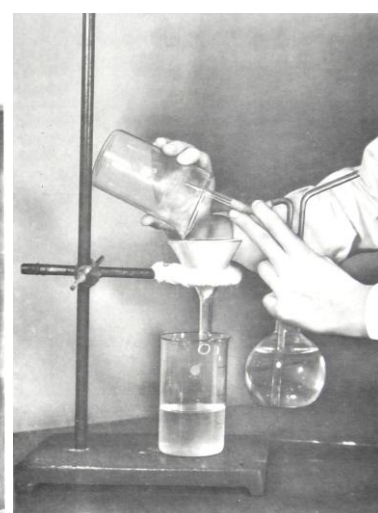
**Спосіб виготовлення складчастого фільтра**  
**із прямокутного листка фільтрувального паперу**



**Заходи застороги проти проривання кінчика фільтра:**  
**а** – маленька лійка;  
**б** – дірчаста конусоподібна вкладка;  
**в** – ущільнення кінчика фільтра

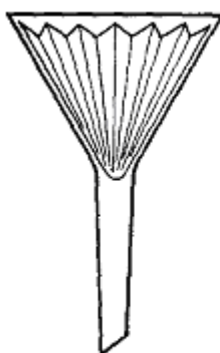


**Перенесення осаду на фільтр**

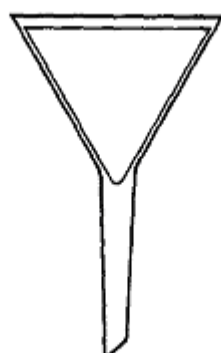


**Змивання останніх частинок осаду зі стінок стакана**

**Фільтрування**



**а**



**б**

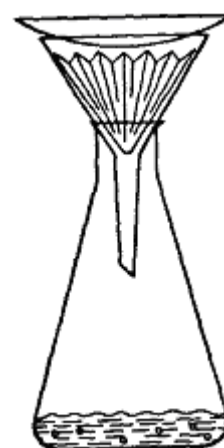


**в**

**Обладнання для фільтрування**

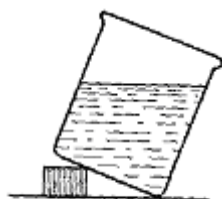
**а, б** – правильні розміри складчастого та рівного фільтрів;

**в** – фільтрування через грудочку вати



**Фільтрування при нагріванні**

Спосіб нагрівання лійки з фільтром парами розчинника безпосередньо перед фільтруванням



**а**

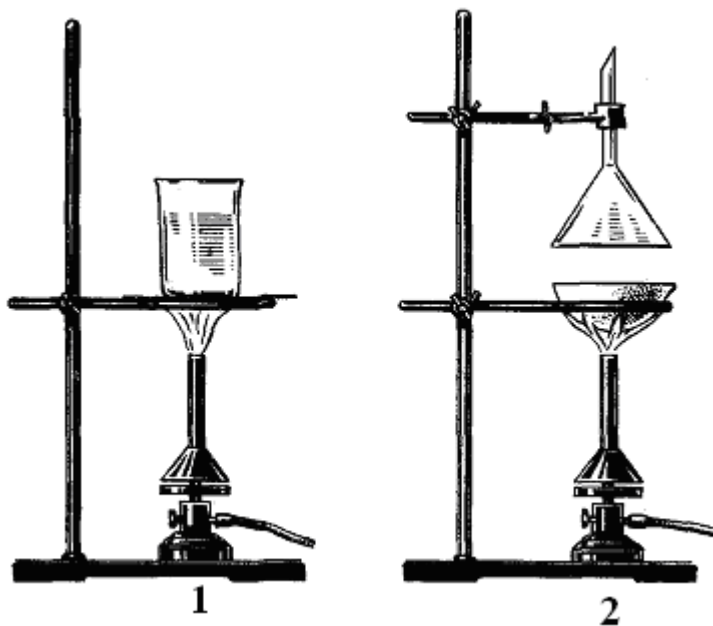


**б**

**Декантація із зливанням розчину**

**а** – розчин розміщують по можливості похило;

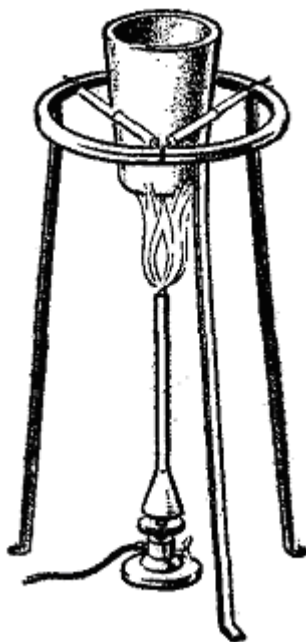
**б** – спеціальний стакан для декантації



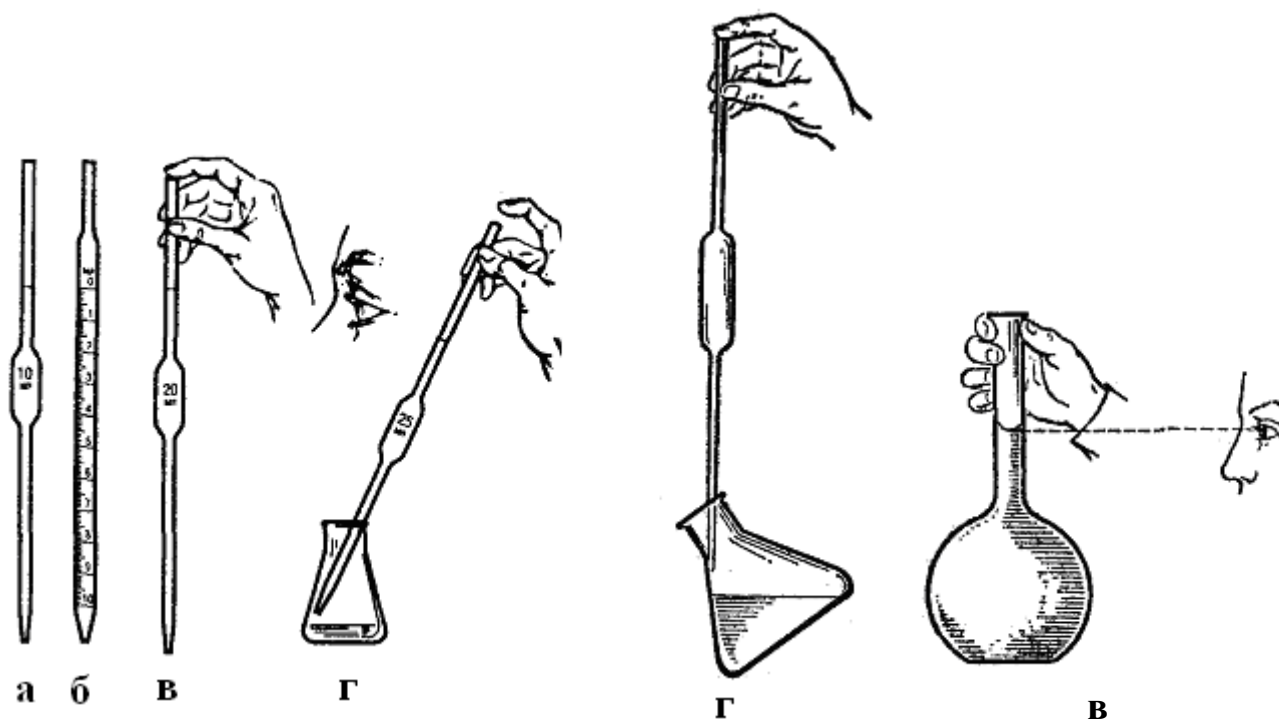
**Нагрівання (1) та випарювання (2) рідин**



**Тримач для пробірок**



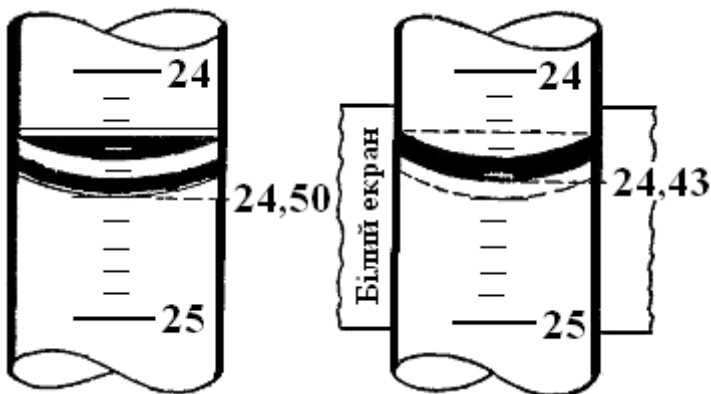
**Обвуглювання фільтра**



**Піпетки:**

- а** – піпетка Мора;
- б** – градуйована піпетка;
- в** – положення піпетки при встановленні меніска на рівні мітки;
- г** – виливання розчину з піпетки





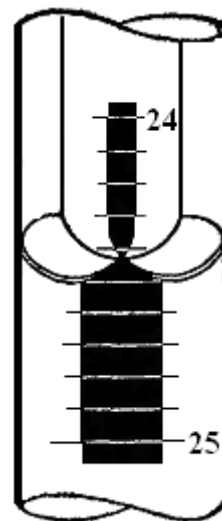
а

б

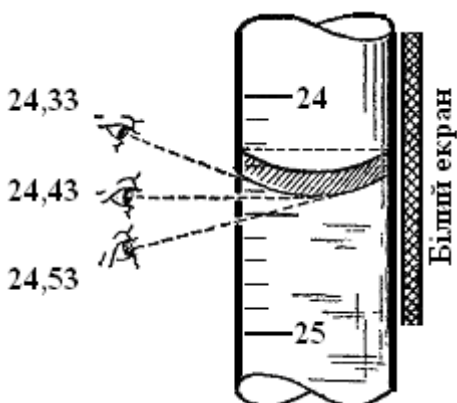
**Меніск рідини у бюретці:**

а – відлік без екрану (неправильний) – 24,50 см<sup>3</sup>;

б – з білим екраном (правильний) – 24,43 см<sup>3</sup>



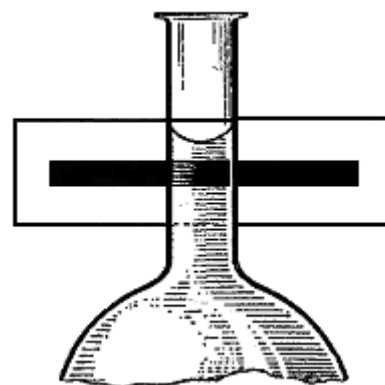
**Меніск рідини у бюретці із синьою смугою**



**Відліки по бюретці при різних положеннях ока:**

правильний відлік по бюретці – 24,43 см<sup>3</sup>;

неправильні відліки – 24,53 та 24,34 см<sup>3</sup>



**Спостереження меніска на фоні екрана з чорною смужкою**

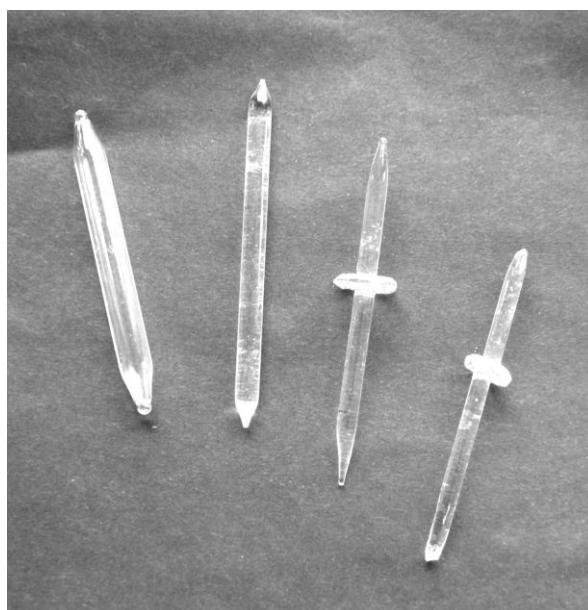


**Спосіб видалення повітря з носика бюретки**

## ФІКСАНАЛИ



**Ампули фіксаналів калій дихромату**  
Застосовуються для приготування стандартних розчинів



**Бойки**  
Застосовуються для розбивання ампул фіксаналів



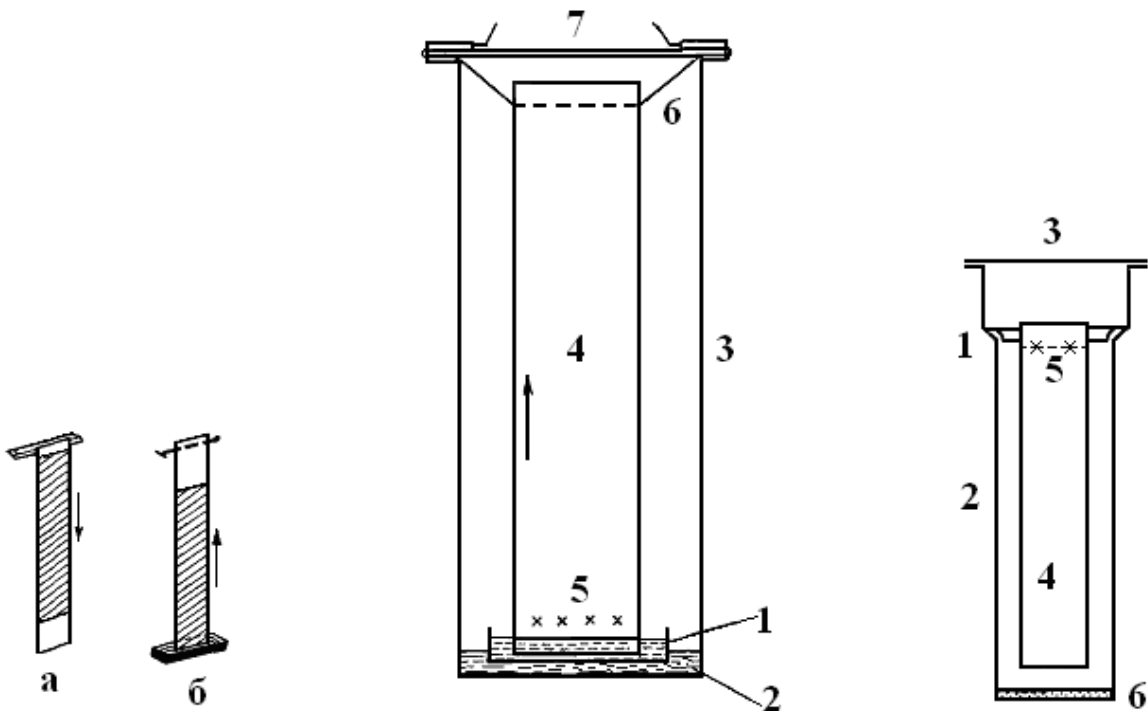
**Ампули фіксаналів калій дихромату**

## ОПЕРАЦІЇ ПРИГОТУВАННЯ СТАНДАРТНОГО РОЗЧИНУ З ФІКСАНАЛУ



Виготовлення стандартного розчину з фіксааналу

## РОБОТИ З ХРОМАТОГРАФІЇ



### Принцип хроматографії на папері:

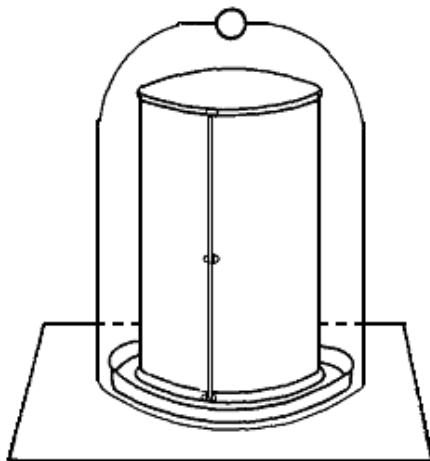
- а** – низхідна хроматографія (папір підвішаний на кюветі із розчинником);  
**б** – висхідна хроматографія (папір занурений у розчинник нижнім кінцем)

### Прилад для висхідної хроматографії:

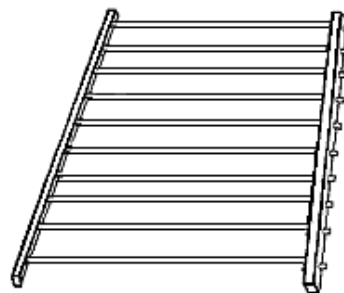
- 1 – розчинник у чашці;  
 2 – водяна фаза на дні циліндру;  
 3 – циліндр з притертою кришкою;  
 4 – хроматограма з нанесеними зразками 5;  
 6 – підвіска (нитка), закріплена лійкопластирем до кришки;  
 7 – кришка (плоске скло, герметизоване вазеліном)

### Прилад для низхідної хроматографії:

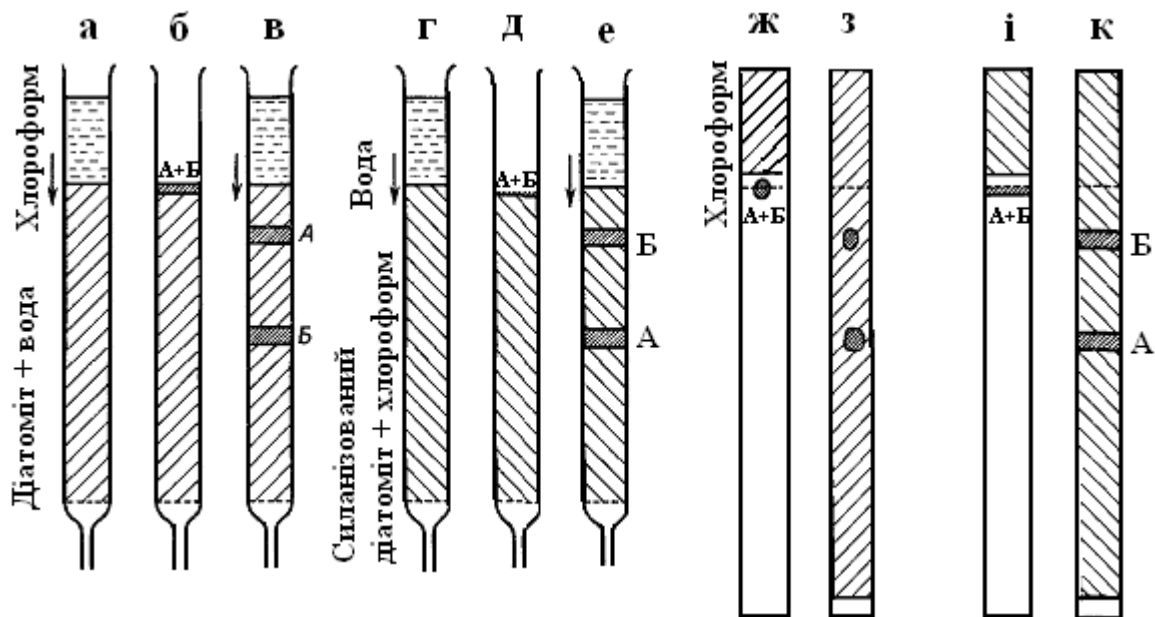
- 1 – човник з розчинником;  
 2 – циліндр;  
 3 – кришка, герметизована вазеліном;  
 4 – хроматограма з нанесеним зразком  
 5 – стартова лінія;  
 6 – водна фаза



Висхідна двовірна хроматографія

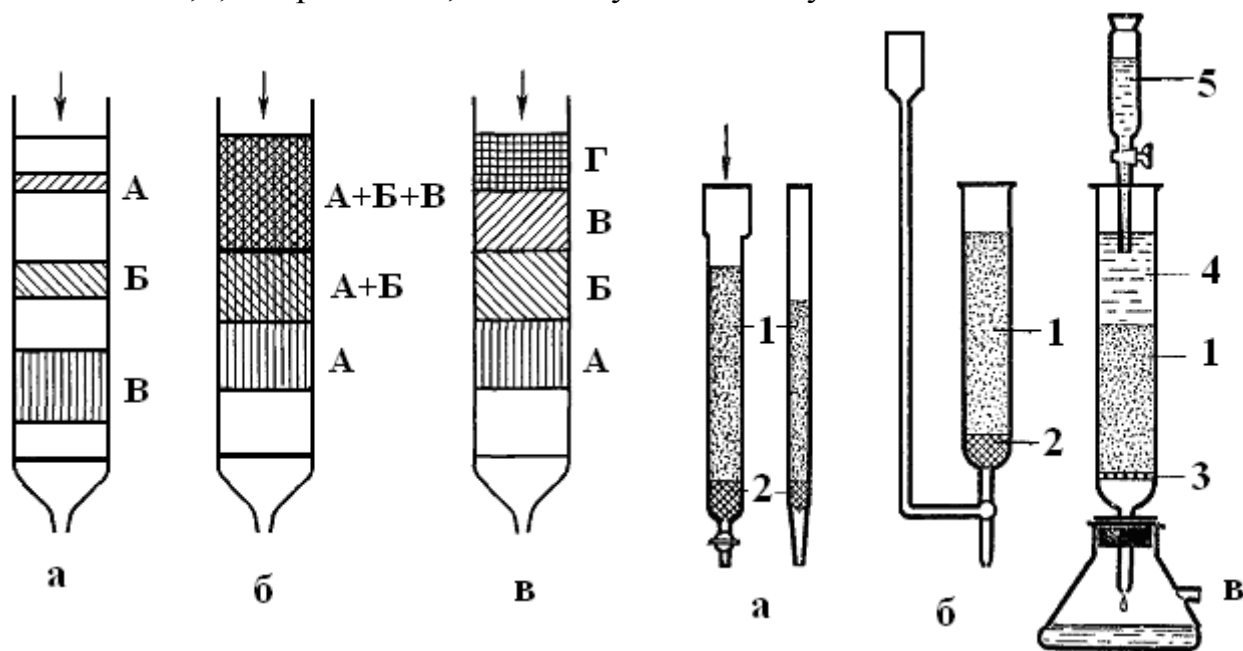


Гратка для нанесення зразків на хроматограми



**Системи розподільної хроматографії:**

**а-в** – хроматографія з нерухомою водною фазою; **г-е** – хроматографія з нерухомою органічною фазою; **а – г** – виготовлена колонка; **б, д** – суміш на старті речовин, що розділяються; **в, е** – процес розділення речовин; **ж – к** – хроматографія на смужці фільтрувального паперу; **ж, з** – речовини, нанесені у вигляді плям; **і, к** – речовини, нанесені у вигляді смуги



**Розподілення адсорбційних смуг при різних модифікаціях адсорбційної хроматографії:**

- а** – елюційна хроматографія;
- б** – фронтальний аналіз;
- в** – витискувальна хроматографія
- А – В** – компоненти суміші;
- Г** – витискувач

**Форми хроматографічних колонок:**

- а** – циліндрична;
- б** – колонка з низхідним потоком рідини;
- в** – циліндрична колонка, що працює під вакуумом
- 1** – сорбент;
- 2** – скляна вата;
- 3** – скляна фільтруюча перетинка;
- 4** – розчинник-проявник (елюент);
- 5** – ділильна або крапельна лійка

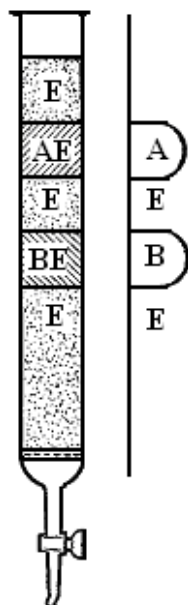
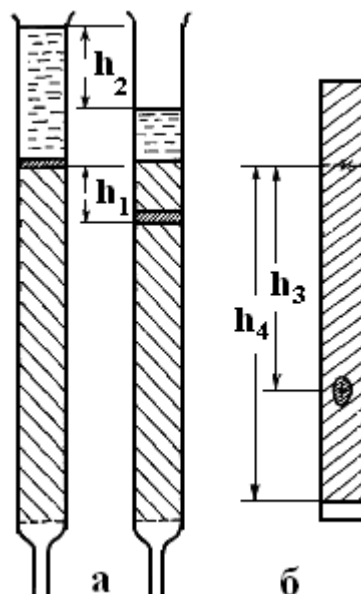


Схема елюентного способу аналізу



$$R = \frac{h_1}{h_2} \quad R_f = \frac{h_3}{h_4}$$

Розрахунки величин  $R$  та  $R_f$  речовини:

а – для хроматографії на колонці;

б – для хроматографії на папері

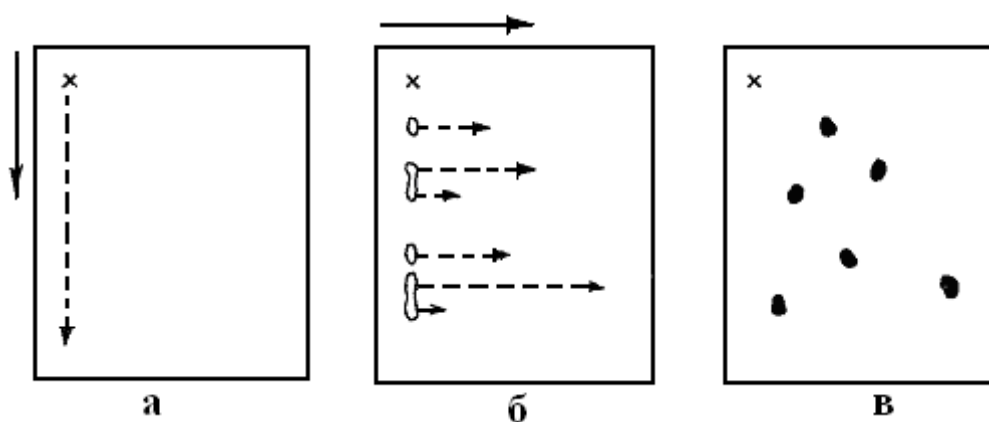


Схема розділення суміші речовин двомірною хроматографією:

а – проявлення першим розчинником;

б – проявлення другим розчинником в перпендикулярному напрямку;

в – готова хроматограма після виявлення



## 2. ГРАВИМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ

Гравіметричний аналіз заснований на точному визначенні маси речовини, яка досліджується, або її складових частин, що виділяються у хімічно чистому стані або у вигляді відповідних сполук точно відомого сталого 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 (катиони 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.

При прожарюванні осад у більшості випадків перетворюється у нову речовину точно відомого складу, яку і зважують на аналітичних терезах.

Форма, у вигляді якої осаджують досліджувану речовину, називається осаджуваною, а форма, у вигляді якої досліджувану речовину зважують, називається гравіметричною. Інколи гравіметрична форма може бути такою ж, як і осаджувана.

Осад, що одержується, не повинен бути дуже великим. У той же час, величина осаду повинна бути достатньою для того, щоб було зручно з ним працювати.

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 менша масова частка досліджуваного компонента в пробі, тим більшою повинна бути наважка.

Для осадження кристалічних і аморфних осадів кількість розчину осаджувача слід брати приблизно в 1,5 рази більше розрахованої. 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.

При осадженні з розведених розчинів випадають крупнокристалічні осади. Внаслідок малої кількості зародків кристалізації осадження відбувається повільніше і при цьому дрібні кристали ростуть.

Для осадження кристалічних осадів слід осаджувач додавати повільно, краплинами. При швидкому осадженні одразу з'являється багато центрів кристалізації і в результаті утворюється багато дрібних кристалів.

При повільному осадженні утворювані первинні кристали встигають правильно орієнтуватися один по відношенню до іншого, в результаті утворюються крупні кристали правильної форми. Чим менш розчинна речовина, тим швидше утворюються осади і дрібніші кристали. Дрібні кристали важко відфільтрувати, оскільки вони забивають пори фільтрів або проходять крізь фільтр. Крім того, дрібнокристалічні осади мають дуже велику поверхню. Чим більша поверхня осаду, тим більше забруднення осаду внаслідок адсорбції домішок.

При осадженні кристалічних осадів необхідно перемішувати розчин скляною паличкою, щоб уникнути сильних локальних перенасичень при додаванні осаджувача. Перемішування сприяє утворенню крупних кристалів.

Осадження необхідно вести з гарячого розчину гарячим розчином осаджувача. При нагріванні збільшується розчинність дрібних кристалів і утворюються крупні кристали.

Осаджений кристалічний осад не слід одразу відфільтровувати. Його необхідно залишити на декілька годин (приблизно 6 годин) на водяній бані у накритому склом стакані для дозрівання.

У залежності від розмірів частинок отриманого осаду застосовують беззольні паперові фільтри різного ступеня пористості: синя стрічка – для дрібнозернистих осадів; біла стрічка – для осадів середньої зернистості; червона стрічка – для крупнозернистих і аморфних осадів.

Аморфні осади 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. Осади, що при цьому утворюються, добре згортаються, їх легше

профільтрувати і промити. По закінченні осадження аморфного осаду до розчину з осадом зразу ж додають великий об'єм води і суміш перемішують, а потім одразу фільтрують.

Для промивання осадів на фільтрі використовують промивні рідини. Воду для промивання осаду 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. 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.

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 отримання гравіметричної форми досліджуваної речовини осад повинен бути висушений у сушильній шафі чи прожарений до сталої маси.

Лійку з мокрим фільтром і осадом вміщують у сушильну шафу і підсушують при температурі близько 100°C. Потім фільтр з осадом згортають і переносять у зважений тигель. Перед цим тигель ретельно промивають, висушують і прожарюють у муфельній чи тигельній печі, переносять нагрітими щипцями у ексікатор для охолодження, після чого зважують на аналітичних терезах з точністю до 0,0002 г.

Прожарювання тигля з осадом проводять не менше двох разів. Якщо різниця результатів двох паралельних зважувань буде не більшою 0,0002 г, то прожарювання вважається закінченим.

За масою гравіметричної форми досліджуваної речовини розраховують її масу. Відношення молярної маси компонента, що визначається, до молярної маси гравіметричної форми називається фактором перерахунку або гравіметричним множником. Наприклад, визначають вміст сульфат-іонів у досліджуваному розчині шляхом переведення їх у гравіметричну форму BaSO<sub>4</sub>. Тоді:

$$m(\text{SO}_4^{2-}) = m(\text{BaSO}_4) \frac{M(\text{SO}_4^{2-})}{M(\text{BaSO}_4)},$$

але

$$\frac{M(\text{SO}_4^{2-})}{M(\text{BaSO}_4)} = F \text{ (гравіметричний множник).}$$

Отже, можна записати:

$$m(\text{SO}_4^{2-}) = m(\text{BaSO}_4) \cdot F.$$

При розрахунку гравіметричного множника слід враховувати коефіцієнти в рівняннях реакцій переходу досліджуваної речовини у гравіметричну форму.

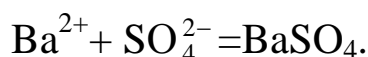
---

## Лабораторна робота 1

---

### *Визначення вмісту сульфат-іонів у досліджуваному розчині гравіметричним методом*

Для осадження сульфат-іонів з розчину найчастіше використовують розчин барій хлориду. Реакція осадження відбувається за рівнянням:



Осаджувана форма  $\text{BaSO}_4$  малорозчинна у воді.  
 $D_p(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$ .

Барій сульфат не розчиняється в розведених кислотах, легко переходить у гравіметричну форму, не змінює складу при прожарюванні на повітрі. Крім того, осад  $\text{BaSO}_4$  – кристалічна речовина, що сприяє прискоренню операцій фільтрування. У даному випадку осаджувана і гравіметрична форми сульфат-іонів співпадають –  $\text{BaSO}_4$ .

### **Розрахунки кількості осаджувача**

Розрахунок кількості осаджувача проводиться на підставі поняття про кількість речовини еквівалента. Наприклад, для аналізу отримано  $10,0 \text{ см}^3$  розчину сульфатної кислоти, молярна концентрація еквівалента якої складає  $c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5 \text{ моль/дм}^3$ .

Знаходять кількість речовини еквівалента сульфатної кислоти:

$$n(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4(\text{p})).$$

У даному випадку  $n(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 10,0 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 \cdot 0,5 \text{ моль/дм}^3 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль-екв.}$

На підставі закону еквівалентів для осадження сульфат-іонів

сульфатної кислоти з отриманого розчину буде потрібна така ж кількість еквівалента барій хлориду.

Для осадження сульфат-іонів є розчин  $\text{BaCl}_2$  з  $c(\frac{1}{2}\text{BaCl}_2) = 1,0$  моль/дм<sup>3</sup>.

Знаходять, в якому об'ємі цього розчину міститься кількість речовини еквівалента барій хлориду  $n(\frac{1}{2}\text{BaCl}_2) = 5,0 \cdot 10^{-3}$  моль-екв.:

$$V(\text{BaCl}_2(\text{p})) = \frac{n(\frac{1}{2}\text{BaCl}_2)}{c(\frac{1}{2}\text{BaCl}_2)} = \frac{5,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль-екв.}}{1,0 \text{ моль/дм}^3} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3$$

Практично, для досягнення повноти осадження беруть півторакратний надлишок осаджувача:

$$V(\text{BaCl}_2(\text{p}))_{\text{практ.}} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 \cdot 1,5 = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 \text{ або } 7,5 \text{ см}^3.$$

Знайдений об'єм осаджувача переносять в окрему склянку і розбавляють дистильованою водою до об'єму, однакового з об'ємом розчину сульфатної кислоти.

Досліджуваний розчин сульфатної кислоти (10,0 см<sup>3</sup>) теж треба розбавити дистильованою водою приблизно вдвічі щоб зменшити концентрацію. Як вже зазначалось вище, кристалічні осади одержують з розведених розчинів.

### Проведення осадження

Обидва розчини нагрівають майже до кипіння, але щоб розчини не кипіли. Потім краплинами при постійному перемішуванні скляною паличкою додають гарячий розчин барій хлориду до нагрітого розчину сульфату, що осаджується. Осадження треба проводити дуже повільно, протягом 1,5-2 годин.

Коли розчини трохи охолонуть, їх періодично необхідно підігрівати, а потім продовжувати осадження.

По закінченні додавання розчину осаджувача склянку разом із скляною паличкою ставлять на киплячу водяну баню. Після того, як рідина над осадом просвітліє, роблять пробу на повноту осадження. Для цього до розчину над осадом обережно на паличці вносять 2-3 краплі гарячого розчину барій хлориду. Якщо розчин мутніє, то додають ще 0,5-1,0 см<sup>3</sup> розчину барій хлориду.

Після осадження склянку з осадом ставлять на 2 години на киплячу водяну баню, а потім залишають стояти розчин з осадом до наступного

заняття для дозрівання осаду.

Для фільтрування застосовують щільний фільтр «синя стрічка».

Фільтрування проводять, зливаючи розчин з осаду на фільтр по паличці. Осад від розчину відокремлюють декантацією. Потім осад промивають 2-3 рази промивною рідиною (по  $5\text{см}^3$  розчину хлоридної кислоти,  $c(\text{HCl})=2$  моль/дм<sup>3</sup>).

Для цього у склянку з осадом вносять по  $5\text{см}^3$  промивного розчину, перемішують осад паличкою, дають відстоятися і декантують рідину з осаду на фільтр. Потім осад за допомогою нових порцій розчину промивної рідини кількісно переносять на фільтр і остаточно промивають на фільтрі. Для цього тонкий струмінь промивної рідини з промивальниці направляють у лійку, обводячи нею край фільтра. Осад обережно змивають униз фільтра.

Після стікання з лійки останніх крапель рідини лійку накривають фільтрувальним папером і сушать у сушильній шафі. Після висушування фільтр виймають з лійки, складають і поміщають у чистий і доведений до постійної маси тигель. Для озолення фільтра тигель з осадом вносять у полум'я пальника або ставлять на електроплитку. При цьому фільтр не повинен горіти полум'ям, а тільки тліти.

Далі тигель з обвугленим фільтром і осадом переносять у холодну муфельну чи тигельну піч. Вмикають піч, поступово збільшуючи напругу, що подається на спіралі печі. Піч поступово розігрівається протягом приблизно 2 годин до температури  $600-800^\circ\text{C}$ . Тигель з осадом прожарюють при цій температурі ще 20-30 хвилин. Потім піч вимикають, дають трохи охолонути із закритими дверцятами. Після чого відкривають дверцята печі, вносять у піч тигельні щипці для нагріву, а потім нагрітими щипцями беруть тиглі і переносять їх у ексикатор.

Описана вище процедура прожарювання впливає з того, що не можна допускати різкого перепаду температур, що може призвести до розтріскування тиглів та кераміки печі.

Після охолодження тигля з осадом у ексикаторі тигель зважують на аналітичних терезах. Потім повторюють прожарювання тигля з осадом і знову зважують.

Прожарювання тигля з осадом і зважування повторюють доти, поки не одержать постійної маси, тобто поки результати паралельних зважувань не будуть розходитися більше, ніж на  $0,0004$  г.

Далі розраховують масу осаду  $\text{BaSO}_4$ :

$$m(\text{BaSO}_4) = m(\text{тигля з осадом}) - m(\text{тигля}).$$

Фактор перерахування

$$F = \frac{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{BaSO}_4)}; M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}; M(\text{BaSO}_4) = 233,34 \text{ г/моль}.$$

Далі знаходять масу сульфатної кислоти в  $10,0 \text{ см}^3$  досліджуваного розчину:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = F \cdot m(\text{BaSO}_4).$$

Результат дослідження: Маса сульфат-іонів у отриманому для аналізу розчині сульфатної кислоти становить \_\_\_\_\_г.

## 3. ТИТРИМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

### 3.1. Кисотно-основне титрування (метод нейтралізації)

Основним процесом у кислотно-основному титруванні є взаємодія гідроген-іонів (або йонів гідроксонію) з гідроксид-іонами з утворенням слабо дисоційованої молекули води:



Методи нейтралізації дають можливість кількісно визначити кислоти за допомогою титрованих розчинів лугів, основи за допомогою титрованих розчинів кислот, а також солі, що гідролізуються, і інші речовини, здатні реагувати в стехіометричних співвідношеннях з кислотами чи основами у водних розчинах.

Робочими розчинами кислотно-основного титрування є розчини сильних кислот або лугів, які швидко і кількісно реагують з речовинами, здатними вступати в реакції нейтралізації. Найчастіше використовують робочі титровані розчини хлоридної або сульфатної кислот. Ці розчини є стійкими. Як робочі розчини лугів використовують розчини натрій гідроксиду, калій гідроксиду, інколи барій гідроксиду. Ці розчини стійкі при зберіганні без доступу повітря (реагують з  $\text{CO}_2$ ) у пластиковому посуді. У скляному посуді розчини лугів мутніють.

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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . 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 використати вторинні – титровані розчини кислот або лугів.

У процесі кислотно-основного титрування точку еквівалентності встановлюють за допомогою індикаторів за зміною їх забарвлення. Забарвлення індикаторів залежить від значення рН середовища поблизу точки еквівалентності. Кислотні форми індикаторів ( $\text{HInd}$ ) відрізняється забарвленням від основних форм ( $\text{Ind}^-$ ).

В ході нейтралізації рН розчину, який титрується, змінюється в залежності від об'єму доданого титранту ( $V$ ) і від його титру ( $T$ ).

Значення рН розчинів, що відповідають різним моментам титрування, розраховують за формулами, що виражають значення  $c(\text{H}^+)$



у воді, водних розчинах кислот, основ, солей, що гідролізуються, в буферних системах.

Процес титрування зображується графічно. Якщо на осі абсцис відкладати масові частки кислоти або лугу, що залишилися в розчині в різні моменти титрування, або кількості доданого стандартного розчину в см<sup>3</sup>, а на осі ординат – відповідне цьому значення рН розчину, то отримується ряд точок, сполучивши які, можна уявити хід зміни рН у процесі нейтралізації.

Таким чином, процес нейтралізації можна подати графічно у вигляді кривої титрування, що відображає зміну рН розчину, який титрується, у міру додавання до нього стандартного (титрованого) розчину кислоти або лугу.

Різку зміну рН розчину поблизу точки еквівалентності називають стрибком титрування. Стрибок титрування вимірюють висотою вертикальної частини кривої титрування. Чим більший стрибок рН, тим точніше можна визначити досліджувану речовину.

Величина стрибка титрування залежить від концентрації кислоти чи лугу. Чим менша концентрація, тим менший стрибок титрування.

За характером кривої титрування, за величиною стрибка титрування підбирають індикатор. Для цього беруть до уваги положення стрибка титрування та інтервал переходу забарвлення індикатора. Інтервал переходу забарвлення індикатора повинен по можливості співпадати зі стрибком рН поблизу точки еквівалентності (або стрибком титрування), що спостерігається в даній системі, а показник титрування індикатора (рТ) – співпадати з рН в точці еквівалентності.

При титруванні сильної кислоти сильною основою чи сильної основи сильною кислотою стрибок титрування спостерігається в інтервалі рН=4,3-9,7. У цей стрибок титрування повністю чи частково укладаються інтервали переходу забарвлення індикаторів метилового оранжевого, метилового червоного, лакмусу, фенолового червоного, фенолфталеїну.

При титруванні сильними кислотами віддають перевагу метилоранжу чи метиловому червоному, бо на них не впливає СО<sub>2</sub>, що поглинається з повітря.

### *Приготування та стандартизація робочого розчину хлоридної кислоти*

Хлоридна кислота являє собою розчин газу гідроген хлориду HCl у воді. Гідроген хлорид дуже добре розчиняється у воді і його масова частка у розчині може досягати 37%. Масова частка HCl у технічній хлоридній кислоті може становити 30-35%. Хлоридна кислота концентрована «димить» – виділяється HCl з дрібними крапельками води, внаслідок того її концентрація змінюється.

Виходячи з особливостей хлоридної кислоти, приготувати робочий титрований розчин з технічного продукту неможливо. Крім того, хлоридна кислота – рідина, а об'єми рідин у більшості випадків можна виміряти з точністю тільки до  $0,1 \text{ см}^3$ , тоді як молярна концентрація еквівалента титрованого робочого розчину повинна бути визначена з точністю до  $0,0001 \text{ моль/дм}^3$ .

З технічної хлоридної кислоти спочатку готують розчин з приблизною концентрацією  $0,1 \text{ моль/дм}^3$ .

Хлоридна кислота містить один гідроген-іон, отже в усіх випадках  $f_{\text{екв}}(\text{HCl}) = \frac{1}{1}$  або 1. Отже, молярна маса еквівалента HCl і молярна маса чисельно співпадають, а  $c(\frac{1}{1} \text{HCl}) = c(\text{HCl})$ .

### **Порядок приготування розчину хлоридної кислоти з $c(\frac{1}{1} \text{HCl})=0,1 \text{ моль/дм}^3$**

У витяжній шафі технічну хлоридну кислоту наливають у високий циліндр і за допомогою відповідного ареометра визначають її густину.

Користуючись довідником, встановлюють, яка масова частка чи молярна концентрація HCl відповідає встановленій густині розчину.

Далі розраховують об'єм технічної кислоти, який треба взяти для приготування заданого об'єму розчину HCl з  $c(\frac{1}{1} \text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ , користуючись співвідношенням:

$$c_1(\frac{1}{1} \text{HCl}) \cdot V_1(\text{HCl}(p)) = c_2(\frac{1}{1} \text{HCl}) \cdot V_2(\text{HCl}(p)),$$

де  $c_1$  і  $V_1$  – технічна кислота;

$c_2$  і  $V_2$  – кислота, яку треба приготувати.

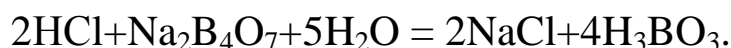
Нехай  $V_2$  задаємо  $100 \text{ см}^3$ ;  $c_2 = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ ;  $c_1$  – визначено за довідником. Тоді:

$$V_1(\text{HCl}(p)) = \frac{c_2(\frac{1}{1}\text{HCl}) \cdot V_2(\text{HCl}(p))}{c_1(\frac{1}{1}\text{HCl})}$$

Визначений таким чином об'єм технічної кислоти відміряють у витяжній шафі мірною пробіркою («пальчиком»), вносять у мірну колбу на  $100\text{см}^3$ , доводять дистильованою водою до риски. Отримано  $100\text{см}^3$  розчину хлоридної кислоти  $c(\frac{1}{1}\text{HCl}) = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>.

Далі стандартизують отриманий розчин хлоридної кислоти, тобто встановлюють її молярну концентрацію еквівалента з точністю до  $0,0001$  моль/дм<sup>3</sup>.

Як первинний стандарт використовують кристалічну буру –  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Кристалічна бура відповідає всім вимогам до первинних стандартів. З хлоридною кислотою бура взаємодіє стехіометрично і однозначно:



Фактор еквівалентності бури в даній реакції становить  $\frac{1}{2}$ .

Молярна маса еквівалента бури

$$M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{2} = 190,7 \text{ г/моль}.$$

### **Приготування розчину первинного стандарту**

Титрований установочний розчин бури готують за точною наважкою кристалічної бури.

Розраховують масу наважки кристалічної бури для приготування заданого об'єму розчину заданої точної концентрації.

Оскільки розчин хлоридної кислоти приготований з  $c(\frac{1}{1}\text{HCl}) \sim 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>, то і розчин бури потрібно приготувати з молярною концентрацією еквівалента теж порядку  $0,1$  моль/дм<sup>3</sup>, але з великою точністю. Це необхідно для того, щоб співвідношення об'ємів розчинів при титруванні теж було відповідним, одного порядку. У противному разі через помилки у визначенні об'ємів будуть значні похибки визначення досліджуваної речовини.

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7(p)) \cdot M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{1000}$$

Нехай треба приготувати розчин бури об'ємом  $100\text{см}^3$  з  $c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0,1000$  моль/дм<sup>3</sup>. Тоді:

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,1000 \text{ моль/дм}^3 \cdot 100 \text{ см}^3 \cdot 190,7 \text{ г/моль}}{1000} = 1,9070 \text{ г}$$

Отже, щоб приготувати  $100 \text{ см}^3$  розчину бури з молярною концентрацією еквівалента точно  $0,1000 \text{ моль/дм}^3$ , треба зважити на аналітичних терезах точно  $1,9070 \text{ г}$  кристалічної бури.

Але практично зважити речовину з точністю до четвертого знаку після коми неможливо, оскільки найменший кристалик буде змінювати значення в третьому і четвертому знакові. Та це і не треба. Нехай вдалося зробити наважку бури  $1,9038 \text{ г}$ . Тоді розраховують, яка точна концентрація розчину буде:

$$c\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\right) = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})_{\text{практична}} \cdot 1000}{V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7(\text{р})) \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}\right)} =$$

$$= \frac{1,9038 \text{ г} \cdot 1000}{100 \text{ см}^3 \cdot 190,7 \text{ г/моль}} = 0,0998 \text{ моль/дм}^3$$

Таким чином, якщо отримана наважка бури  $1,9038 \text{ г}$  буде у розчині об'ємом  $100 \text{ см}^3$ , то точна молярна концентрація еквівалента розчину бури буде  $0,0998 \text{ моль/дм}^3$ .

А далі проводять процес титрування.

Бюретку промивають дистильованою водою, а потім ополіскують робочим розчином хлоридної кислоти. Остання операція необхідна для того, щоб не змінювалась концентрація титранту. При промиванні бюретки водою на внутрішній стінці може залишитися якась частина води, що призведе до зміни концентрації того розчину, яким буде проводитись титрування.

Через лійку заповнюють бюретку робочим розчином хлоридної кислоти вище нульової відмітки і лійку зразу ж знімають. Заповнюють розчином носик бюретки, щоб не було бульбашок повітря в ньому. Після цього встановлюють розчин у бюретці на нульовий рівень. Бюретка готова до роботи.

Під час титрування лійка не повинна бути в бюретці, оскільки біля лійки залишається якась частина розчину, що вноситься у бюретку, і цей розчин, стікаючи, змінить показання бюретки, рівень рідини в якій вже був встановлений на нуль.

У конічну колбу для титрування вносять піпеткою точно  $10 \text{ см}^3$  розчину бури, 2-3 краплі розчину індикатора (метилоранжу або метилового червоного). Подають у колбу для титрування краплинами із

бюретки при постійному перемішуванні вмісту колби розчин хлоридної кислоти до зміни забарвлення індикатора від однієї краплі титранту до рожевого кольору. Відмічають по бюретці об'єм розчину хлоридної кислоти, що пішов на титрування. Титрування повторюють не менше 3-х разів. Між двома паралельними титруваннями об'єми титранту не повинні відрізнятись більш, ніж на  $0,1\text{см}^3$ .

### Результати титрування

| Об'єм розчину бури, взятий на титрування, $\text{см}^3$ | Об'єм розчину хлоридної кислоти, що пішов на титрування, $\text{см}^3$ |
|---|--|
| $V_1 - 10$  | $V_1 -$  |
| $V_2 - 10$  | $V_2 -$  |
| $V_3 - 10$  | $V_3 -$  |
| $V_{\text{сер.}} - 10$                                  | $V_{\text{сер.}} -$  |

### Розрахунки за результатами титрування

Концентрацію робочого розчину хлоридної кислоти розраховують із співвідношення:

$$c\left(\frac{1}{2}\text{HCl}\right) \cdot V(\text{HCl}(p)) = c\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\right) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7(p));$$

$$c\left(\frac{1}{2}\text{HCl}\right) = \frac{c\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\right) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7(p))}{V(\text{HCl}(p))}$$

Стандартизований розчин хлоридної кислоти використовують для подальших робіт кислотно-основного титрування.

## Лабораторна робота 3

### Контрольне визначення лугу

Для аналізу студент отримує контрольне завдання у мірній колбі на  $100\text{см}^3$ . Необхідно розбавити отриманий розчин лугу дистильованою водою, доводячи об'єм колби до риски. Добре перемішати вміст колби, перевертаючи колбу догори дном декілька разів.

З мірної колби піпеткою відбирають  $10\text{см}^3$  досліджуваного розчину і вносять у колбу для титрування. Додають 2-3 краплі розчину метилоранжу. Розчин набуває жовтого забарвлення.

У бюретку вносять стандартизований робочий розчин хлоридної кислоти. Проводять титрування до зміни забарвлення індикатора на рожеве.

## Результати титрування

| Об'єм досліджуваного розчину NaOH, взятий на титрування, см <sup>3</sup> | Об'єм робочого титрованого розчину HCl, що пішов на титрування, см <sup>3</sup> |
|--|---|
| V <sub>1</sub> – 10  | V <sub>1</sub> –  |
| V <sub>2</sub> – 10  | V <sub>2</sub> –  |
| V <sub>3</sub> – 10  | V <sub>3</sub> –  |
| V <sub>сеп.</sub> – 10   | V <sub>сеп.</sub> –   |

### Розрахунки за результатами титрування

$$c(\frac{1}{1} \text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}(p)) = c(\frac{1}{1} \text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}(p));$$

$$c(\frac{1}{1} \text{NaOH}) = \frac{c(\frac{1}{1} \text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}(p))}{V(\text{NaOH}(p))}$$

$M(\frac{1}{1} \text{NaOH}) = 40$  г/моль. Далі розраховують масу NaOH у виданому для аналізу розчині:

$$m(\text{NaOH}) = \frac{c(\frac{1}{1} \text{NaOH}) \cdot M(\frac{1}{1} \text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}(p))_{\text{загальний}}}{1000}$$

Далі визначають відносну похибку дослідження.

$$\eta = \frac{\Delta m}{m_{\text{контр.}}} \cdot 100\%;$$

$\Delta m = m_{\text{контр.}} - m_{\text{розрахована}}$  за результатами титрування;

$m_{\text{контр.}}$  – істинне значення маси NaOH у контрольній задачі (знає викладач).

Відносна похибка результатів аналізу не повинна перевищувати 2-3 %.

---

## Лабораторна робота 4

---

### *Контрольне визначення оцтової кислоти*

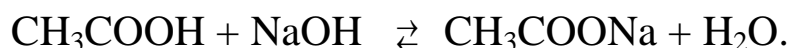
Для аналізу студент отримує контрольну задачу у вигляді розчину оцтової кислоти у мірній колбі на 100см<sup>3</sup>. Необхідно розбавити отриманий розчин дистильованою водою, доводячи об'єм розчину в колбі до риски. Добре перемішати вміст колби, перевертаючи колбу

догори дном декілька разів.

У колбу для титрування вносять точно 10 см<sup>3</sup> отриманого розчину (аліквоту), додають 2-3 краплі розчину індикатора фенолфталеїну. Титрують робочим титрованим розчином NaOH до появи слабо рожевого забарвлення розчину у колбі для титрування.

Оскільки NaOH не відповідає вимогам до первинних стандартів (гігроскопічний, взаємодіє з CO<sub>2</sub> повітря з утворенням натрій гідрокарбонату і карбонату), його розчин готують приблизної концентрації  $c(\frac{1}{2} \text{NaOH}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ , а потім стандартизують за допомогою первинних стандартів (наприклад, щавлевої кислоти) або вже стандартизованого розчину хлоридної кислоти (вторинний стандарт).

Оцтова кислота взаємодіє з натрій гідроксидом за рівнянням реакції:



Ця реакція оборотна, процес рівноважний. Натрій ацетат сильно гідролізується. В точці еквівалентності середовище лужне за рахунок гідролізу ацетат-аніона.

При титруванні слабкої кислоти сильною основою різкий стрибок титрування спостерігається в інтервалі pH=7,74-10,0. У цей стрибок титрування укладаються повністю або частково інтервали переходу забарвлення індикаторів фенолового червоного, тимолового блакитного, фенолфталеїну, тимолфталеїну. Фенолфталеїн дуже чутливий до кислот, тому при титруванні в його присутності слабких кислот рекомендується поблизу точки еквівалентності розчини прокип'ятити для видалення CO<sub>2</sub>.

### Результати титрування

| Об'єм проби розчину оцтової кислоти, взятий для титрування, см <sup>3</sup> | Об'єм робочого титрованого розчину NaOH, що пішов на титрування, см <sup>3</sup> |
|---|--|
| V <sub>1</sub> – 10   | V <sub>1</sub> –   |
| V <sub>2</sub> – 10   | V <sub>2</sub> –   |
| V <sub>3</sub> – 10   | V <sub>3</sub> –   |
| V <sub>сер.</sub> – 10  | V <sub>сер.</sub> –  |

### Розрахунки за результатами титрування

$$c(\frac{1}{2} \text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V(\text{CH}_3\text{COOH}(p)) = c(\frac{1}{2} \text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}(p));$$

$$f_{\text{екв.}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{1}{2}; f_{\text{екв.}}(\text{CH}_3\text{COOH})\text{CH}_3\text{COOH} = \frac{1}{2} \text{CH}_3\text{COOH};$$

$M(\text{фев.}(\text{CH}_3\text{COOH})\text{CH}_3\text{COOH}) = \text{фев.}(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60 \text{ г/моль.}$

$\text{фев.}(\text{NaOH}) = \frac{1}{4}; \text{фев.}(\text{NaOH})\text{NaOH} = \frac{1}{4} \text{NaOH};$

$M(\text{фев.}(\text{NaOH})\text{NaOH}) = \text{фев.}(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH}) = \frac{1}{4} M(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль.}$

$$c(\frac{1}{4} \text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{c(\frac{1}{4} \text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}(p))}{V(\text{CH}_3\text{COOH}(p))}$$

Масу оцтової кислоти у пробі розраховують за формулою:

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{c(\frac{1}{4} \text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V(\text{CH}_3\text{COOH}(p))_{\text{проби}} \cdot M(\frac{1}{4} \text{CH}_3\text{COOH})}{1000}$$

Масу оцтової кислоти у виданій для аналізу контрольній задачі розраховують за формулою:

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = m(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{проби}} \cdot \frac{V(\text{CH}_3\text{COOH}(p))_{\text{загальний}}}{V(\text{CH}_3\text{COOH}(p))_{\text{проби}}}$$

Розраховують відносну похибку аналізу:

$$\eta = \frac{\Delta m}{m_{\text{контр.}}} \cdot 100\%;$$

$$\Delta m = m_{\text{контр.}} - m_{\text{розрахована}};$$

$m_{\text{контр.}}$  – істинна маса оцтової кислоти в розчині, виданому для аналізу (знає викладач);

$m_{\text{розрахована}}$  – маса оцтової кислоти, визначена за результатами аналізу.

Відносна похибка аналізу не повинна перевищувати 2-3 %.

---

## Лабораторна робота 5

---

### *Контрольне визначення масових часток NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub> у сухій суміші*

Кристалічний натрій гідроксид гігроскопічний. Реагуючи з вуглекислим газом повітря, утворює натрій карбонат і натрій гідрокарбонат. Отже, технічний NaOH завжди містить домішки Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> і NaHCO<sub>3</sub>. Розчини натрій гідроксиду також містять ці домішки. Тому важливо знати вміст домішок у розчині NaOH. Для визначення вмісту



домішок у технічному NaOH та в його розчинах застосовується метод фіксації двох точок еквівалентності при титруванні суміші у присутності фенолфталеїну і дотитрування у присутності метилового оранжевого.

Показник титрування фенолфталеїну  $pT=9,0$ ; показник титрування метилоранжу  $pT=5,0$ . Отже, титрування суміші NaOH,  $Na_2CO_3$ ,  $NaHCO_3$  з фенолфталеїном буде закінчено при  $pH$  близько 8,0 – у лужному середовищі. Титрування у присутності метилоранжу закінчиться вже в кислому середовищі. Таким чином, з різними індикаторами будуть відтитровуватись різні компоненти суміші.

Для прикладу розглянемо такі варіанти розчинів:

1. NaOH; 2.  $Na_2CO_3$ ; 3.  $NaHCO_3$ ; 4.  $NaOH+Na_2CO_3$ ; 5.  $Na_2CO_3+NaHCO_3$ .

Позначимо об'єм робочого титрованого розчину хлоридної кислоти, що пішов на титрування досліджуваного розчину у присутності фенолфталеїну, літерою  $a$ , а об'єм, що пішов на титрування в присутності метилоранжу літерою  $b$ . Тоді при титруванні наведених вище варіантів розчинів можливі такі співвідношення:

| Розчини            | Об'єм розчину HCl, що пішов на титрування, $cm^3$ |             |                                 |
|--------------------|---|-------------|---------------------------------|
|                    | при титруванні у присутності                      |             | при дотитруванні з метилоранжем |
|                    | фенолфталеїну                                     | метилоранжу |                                 |
| 1                  | 2   | 3           | 4                               |
| NaOH               | $a$   | $b=a$       | $b=0$                           |
| $Na_2CO_3$         | $a$   | $b=2a$      | $b=a$                           |
| $NaHCO_3$          | $a=0$   | $b$         | $b$                             |
| $NaOH+Na_2CO_3$    | $a$   | $b$         | $b < a$                         |
| $Na_2CO_3+NaHCO_3$ | $a$   | $b$         | $b > a$                         |

Виходячи з результатів титрування, користуючись четвертою колонкою таблиці, визначають варіант розчину з п'яти можливих варіантів. Наприклад, якщо  $a > b$ , то варіант 4, якщо  $b = 0$ , то варіант 1. Всі вказані варіанти використовуються для розрахунків масової частки речовини у наважці. Розрахунки проводяться за наступними схемами:

1. NaOH. Знаходять концентрацію розчину NaOH:

$$c\left(\frac{1}{1} NaOH\right) = \frac{c\left(\frac{1}{1} HCl\right) \cdot a}{V(NaOH(p))_{алікв.}}$$

Визначають  $m(NaOH)$  в досліджуваному розчині:

$$m(\text{NaOH}) = \frac{c(\frac{1}{1} \text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}(p))_{\text{загальн.}} \cdot M(\frac{1}{1} \text{NaOH})}{1000} ;$$

$$M(\frac{1}{1} \text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль.}$$

Визначають  $w(\text{NaOH})$  у сухій речовині, виданій для аналізу:

$$w(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{m(\text{наважки})} \cdot 100\%.$$

2.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Знаходять концентрацію розчину  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :

$$c(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{c(\frac{1}{1} \text{HCl}) \cdot 2a}{V(\text{Na}_2\text{CO}_3(p))_{\text{алікв.}}}$$

Визначають  $m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  в досліджуваному розчині:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{c(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{CO}_3(p))_{\text{загальний}} \cdot M(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3)}{1000} ;$$

$$M(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{2} M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 53 \text{ г/моль.}$$

Визначають  $w(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  у виданій для аналізу сухій речовині:

$$w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m(\text{наважки})} \cdot 100\%.$$

3.  $\text{NaHCO}_3$ . Знаходять концентрацію розчину  $\text{NaHCO}_3$ :

$$c(\frac{1}{1} \text{NaHCO}_3) = \frac{c(\frac{1}{1} \text{HCl}) \cdot b}{V(\text{NaHCO}_3(p))_{\text{алікв.}}}$$

Визначають  $m(\text{NaHCO}_3)$  в досліджуваному розчині:

$$m(\text{NaHCO}_3) = \frac{c(\frac{1}{1} \text{NaHCO}_3) \cdot V(\text{NaHCO}_3(p))_{\text{загальн.}} \cdot M(\frac{1}{1} \text{NaHCO}_3)}{1000} ;$$

$$M(\frac{1}{1} \text{NaHCO}_3) = 84 \text{ г/моль.}$$

Визначають  $w(\text{NaHCO}_3)$  у виданій для аналізу сухій речовині:

$$w(\text{NaHCO}_3) = \frac{m(\text{NaHCO}_3)}{m(\text{наважки})} \cdot 100\%.$$

4. Суміш  $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ . Розраховують концентрацію розчину  $\text{NaOH}$ :

$$c(\frac{1}{1} \text{NaOH}) = \frac{c(\frac{1}{1} \text{HCl}) \cdot (a - b)}{V(\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3(p))_{\text{алікв.}}}$$

Визначають  $m(\text{NaOH})$  в досліджуваному розчині:

$$m(\text{NaOH}) = \frac{c(\frac{1}{1} \text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{p})) \cdot M(\frac{1}{1} \text{NaOH})}{1000};$$

$$M(\frac{1}{1} \text{NaOH}) = 40 \text{г/моль.}$$

Визначають  $w(\text{NaOH})$  у суміші  $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ :

$$w(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{m(\text{наважки})} \cdot 100\%.$$

Далі розраховують  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Визначають концентрацію  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в досліджуваному розчині:

$$c(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{c(\frac{1}{1} \text{HCl}) \cdot 2b}{V(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}(\text{p}))_{\text{алікв.}}}$$

Визначають  $m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  в розчині суміші:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{c(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}(\text{p}))_{\text{загальн.}} \cdot M(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3)}{1000}$$

Розраховують  $w(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  в сухій суміші:

$$w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m(\text{наважки})} \cdot 100\%.$$

5.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ . Розраховують концентрацію  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в розчині суміші:

$$c(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{c(\frac{1}{1} \text{HCl}) \cdot 2a}{V(\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{p}) + \text{NaHCO}_3(\text{p}))_{\text{алікв.}}}$$

Розраховують  $m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  в розчині суміші:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{c(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{p}) + \text{NaHCO}_3(\text{p})) \cdot M(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3)}{1000}$$

$$M(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{2} M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 53 \text{г/моль.}$$

Визначають  $w(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  у сухій суміші речовин:

$$w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m(\text{наважки})} \cdot 100\%.$$

Далі розраховують  $\text{NaHCO}_3$ .

Розраховують концентрацію  $\text{NaHCO}_3$  в досліджуваному розчині:

$$c\left(\frac{1}{1}\text{NaHCO}_3\right) = \frac{c\left(\frac{1}{1}\text{HCl}\right) \cdot (b - a)}{V(\text{NaHCO}_3(p) + \text{Na}_2\text{CO}_3(p))_{\text{алікв.}}}$$

Розраховують  $m(\text{NaHCO}_3)$  в досліджуваному розчині суміші:

$$m(\text{NaHCO}_3) = \frac{c\left(\frac{1}{1}\text{NaHCO}_3\right) \cdot V(\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3(p))_{\text{загальн.}} \cdot M\left(\frac{1}{1}\text{NaHCO}_3\right)}{1000};$$

$$M\left(\frac{1}{1}\text{NaHCO}_3\right) = \frac{M(\text{NaHCO}_3)}{1} = 84\text{г/моль.}$$

Визначають  $w(\text{NaHCO}_3)$  у сухій суміші речовин:

$$w(\text{NaHCO}_3) = \frac{m(\text{NaHCO}_3)}{m(\text{наважки})} \cdot 100\%.$$

### Хід визначення

Для аналізу видається зразок у вигляді сухої речовини. Необхідно розрахувати масу наважки цієї речовини, яку необхідно взяти для аналізу.

#### Вихідні дані:

Концентрація розчину суміші чи індивідуальної речовини

$$c = 0,1 \text{ моль/дм}^3$$

Об'єм загальний розчину –  $100 \text{ см}^3$

Середня молярна маса еквівалента суміші:

$$M\left(\frac{1}{z}\right)_{\text{сер.}} = \frac{M\left(\frac{1}{1}\text{NaOH}\right) + M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right) + M\left(\frac{1}{1}\text{NaHCO}_3\right)}{3} =$$

$$= 59 \text{ г/моль.}$$

$$m(\text{наважки}) = \frac{0,1 \cdot 100 \cdot 59}{1000} = 0,59\text{г.}$$

#### Зважування:

$m(\text{бюкса})$  –

$m(\text{бюкса з наважкою})$  –

$m(\text{наважки})$  –

Взяту наважку переносять кількісно (без втрат) у мірну колбу на  $100\text{см}^3$ , додають близько половини колби дистильованої води, ретельно

перемішують для розчинення речовини, доводять дистильованою водою до риски, знову ретельно перемішують.

У колбу для титрування відбирають аліквоту  $10\text{см}^3$ , вносять 2-3 краплі розчину фенолфталеїну і титрують робочим титрованим розчином  $\text{HCl}$  ( $c(\frac{1}{1}\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ ) до знебарвлення розчину. Відмічають по бюретці об'єм робочого титрованого розчину хлоридної кислоти, що пішов на титрування взятої аліквоти досліджуваного розчину. Цей об'єм позначений у представленій таблиці літерою  $a$ . У цю ж колбу далі вносять 2-3 краплі розчину метилоранжу і продовжують титрувати до зміни жовтого забарвлення на рожеве. Відмічають об'єм робочого титрованого розчину хлоридної кислоти, що пішов на дотитрування з метиловим оранжевим. Цей об'єм позначений у наведеній таблиці у четвертому стовпці літерою  $b$ . За даними  $a$  і  $b$  визначають варіант суміші чи індивідуальної речовини.

#### Результати титрування:

| Об'єм робочого титрованого розчину хлоридної кислоти, $\text{см}^3$ |  |
|---|--|
| Затрачений на титрування з фенолфталеїном                           | Затрачений на дотитрування з метиловим оранжевим |
| $a_1 -$   | $b_1 -$  |
| $a_2 -$   | $b_2 -$  |
| $a_3 -$   | $b_3 -$  |
| $a_{\text{сер.}} -$   | $b_{\text{сер.}} -$                              |

За середніми значеннями об'ємів  $a$  і  $b$  проводять розрахунки масової частки речовини у наважці за методикою розрахунку відповідного варіанту контрольної задачі.

## 3.2. Методи окисно-відновного титрування (редоксиметрія)

Всі редокс-методи класифікуються в залежності від характеру основного титранту, що застосовується в конкретному випадку титрування. Якщо титрантом є окисник, то така група редокс-методів називається оксидиметрією; якщо титрант – відновник, то методи називаються редуктометрією.

Оксидиметрія – метод визначення відновників шляхом титрування їх стандартними розчинами окисників, а редуктометрія – метод визначення окисників шляхом титрування їх стандартними розчинами відновників.

Процеси окисно-відновного титрування можна представити графічно у вигляді кривої титрування, що відображає зміну окисно-відновного потенціалу  $E$  розчину, що титрується, в міру додавання до нього стандартного (титрованого) розчину окисника або відновника.

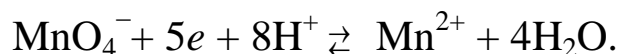
Для визначення кінцевої точки титрування в редокс-методах застосовують специфічні та редокс-індикатори, а також безіндикаторні методи тоді, коли титрант має забарвлення, яке зникає при взаємодії з речовиною, що визначається (наприклад, у методі перманганатометрії); коли продукт реакції має інтенсивне забарвлення, що має місце, наприклад, у броматометричному методі. До специфічних індикаторів відноситься, наприклад, крохмаль, який застосовується в йодометрії і дає з йодом комплекс синього кольору.

Вибір редокс-індикаторів здійснюється за характером кривих титрування виходячи з того, щоб інтервал переходу забарвлення індикатора був у межах стрибка титрування.

### 3.2.1. Перманганатометрія

Робочим розчином перманганатометричного титрування є титрований розчин калій перманганату.

Титрування перманганатом проводять у кислому, нейтральному, лужному середовищах. Переважно титрують у кислому середовищі. Це пов'язано з тим, що у кислому середовищі при взаємодії з якимось відновником перманганат-аніон  $\text{MnO}_4^-$ , який має фіолетове забарвлення, відновлюється до  $\text{Mn}^{2+}$ , який практично безбарвний. Отже, відбувається чітка зміна забарвлення, що полегшує встановлення точки еквівалентності. У кислому середовищі має місце наступна реакція:



Окисно-відновний потенціал даної системи виражається рівнянням Нернста:

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

$E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = +1,52\text{В}$ . З рівняння видно, що редокс-потенціал даної системи у значній мірі залежить від  $c(\text{H}^+)$ . Чим вища концентрація гідроген-іонів у розчині, тим більший редокс-потенціал системи. Тому титрування краще проводити в кислому середовищі, особливо при титруванні слабких відновників.

Процес титрування перманганатом різних неорганічних і органічних речовин дуже складний. Це пояснюється тим, що Манган у кислих розчинах може бути в різних ступенях окиснення:  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{MnO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ .

Низькозарядні йони Мангану, що утворюються в процесі відновлення  $\text{MnO}_4^-$ , самі здатні окиснюватись перманганат-іоном у більш високі ступені окиснення.



Отже, мають місце процеси самоокиснення-самовідновлення.

Щоб запобігти утворенню проміжних форм окиснення Мангану титрування розчином перманганату слід проводити повільно, при певних значеннях рН і при нагріванні.

Перманганатом швидко окиснюються щавлева кислота,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , роданіди, а також йони металів у нижчих ступенях окиснення ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$  і 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 розчину перманганату, взятого у надлишку, а потім надлишок, що не пішов на окиснення досліджуваної речовини, відтитрують стандартним розчином відновника (наприклад, щавлевої кислоти).

Оскільки у кислому середовищі відбувається відновлення Мангану із ступеня окиснення 7+ до 2+, тобто приєднується 5 електронів, то молярна маса еквівалента  $\text{KMnO}_4$  у даній реакції становить  $\frac{M(\text{KMnO}_4)}{5}$ ;  $M(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = \frac{1}{5}M(\text{KMnO}_4)$ .

***Приготування та стандартизація робочого розчину  $\text{KMnO}_4$ .***

Калій перманганат є сильним окисником і тому легко відновлюється, окиснюючи при цьому всі можливі домішки, що є в його розчині. Крім того, в розчині калій перманганату відбуваються процеси самоокиснення-самовідновлення різних форм Мангану. Виходячи з цього зрозуміло, що  $\text{KMnO}_4$  не відповідає вимогам до первинних стандартів і його робочий титрований розчин за наважкою кристалічної речовини приготувати неможливо.

Спочатку готують розчин з приблизною концентрацією  $c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) \approx 0,05\text{моль/дм}^3$ . Наважку кристалічного  $\text{KMnO}_4$  розраховують за формулою:

$$m(\text{KMnO}_4) = \frac{c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4(\text{р})) \cdot M(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)}{1000}$$

Необхідний об'єм розчину задається. Нехай потрібно приготувати  $1\text{дм}^3$  ( $1000\text{см}^3$ ) з приблизною концентрацією  $c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) \approx 0,05\text{моль/дм}^3$ .  $M(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = 31,6\text{г/моль}$ .

Тоді наважка  $\text{KMnO}_4$  становитиме:

$$m(\text{KMnO}_4) = \frac{0,05 \cdot 1000 \cdot 31,6}{1000} = 1,58\text{г.}$$

Наважку переносять у мірну колбу на  $1\text{дм}^3$ , додають дистильованої води, ретельно перемішують для розчинення  $\text{KMnO}_4$  і доводять дистильованою водою до риски. Розчин переносять у посудину з темного скла і закривають притертим скляним корком. Цей розчин повинен довго постояти (навіть декілька місяців), щоб у ньому відбулися процеси окиснення можливих домішок, а також процеси диспропорціонування різних форм Мангану. Після стабілізації концентрації розчину перманганату встановлюють його точну концентрацію (титр) за установочною речовиною (первинним стандартом). Як установочні речовини використовують: щавлеву кислоту  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  х.ч.; натрій оксалат, висушений при  $105-110^\circ\text{C}$  у сушильній шафі протягом 2 годин; амоній оксалат  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; сіль Мора  $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; калій гексаціано(II) ферат  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  та ін.



## Приготування установочного титрованого розчину щавлевої кислоти

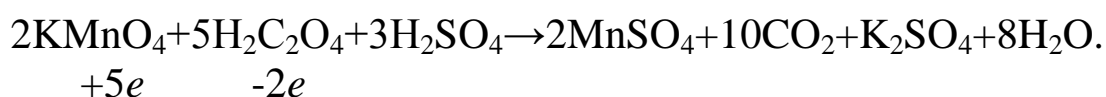
Оскільки робочий розчин  $\text{KMnO}_4$  приготований з приблизною концентрацією еквівалента  $0,05$  моль/дм<sup>3</sup>, то і розчин щавлевої кислоти треба приготувати з концентрацією того ж порядку.

Розчини установочної речовини у великому об'ємі готувати не потрібно, достатньо  $100\text{см}^3$ .

Розраховують масу наважки щавлевої кислоти, яку треба взяти для приготування  $100\text{см}^3$  розчину щавлевої кислоти з молярною концентрацією еквівалента  $0,0500$  моль/дм<sup>3</sup> за рівнянням:

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{p})) \cdot M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{1000}$$

Для проведення даних розрахунків треба визначити фактор еквівалентності щавлевої кислоти при взаємодії її в кислому середовищі з калій перманганатом.



Окиснюючись, щавлева кислота віддає 2 електрони. Фактор еквівалентності  $\frac{1}{z} = \frac{1}{2}$

Отже,

$$\begin{aligned} m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) &= \\ \frac{c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{p})) \cdot M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{1000} &= \\ = \frac{0,0500 \cdot 100 \cdot 63,03}{1000} &= 0,3152 \text{ г}; \end{aligned}$$

$$M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{126,06}{2} = 63,03 \text{ г/моль}.$$

Як вже зазначалось, розраховану наважку з точністю до десятитисячних грама зважити на аналітичних терезах практично неможливо, та в цьому і немає потреби. Треба лише знати точну наважку речовини того ж порядку, що і розраховану. А потім уточнити концентрацію за формулою:

$$c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{m(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_{\text{практ.}} \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{p})) \cdot M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} =$$

$$= \frac{m(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_{\text{практ.}} \cdot 1000}{100 \cdot 63,03}$$

### Порядок зважування

Спочатку зважують пустий бюкс на технохімічних терезах. Визначивши приблизну масу бюкса, зважують його на аналітичних терезах з точністю до десятитисячних грама. Потім у бюкс вносять розраховану масу щавлевої кислоти (приблизно 0,3г) і зважують на аналітичних терезах з точністю до десятитисячних грама:

$m(\text{бюкса}) -$

$m(\text{бюкса з наважкою}) -$

$m(\text{наважки}) -$

Наважку через лійку вносять у мірну колбу на  $100\text{см}^3$ , додають дистильовану воду, розчиняють щавлеву кислоту. Бюкс декілька разів ополіскують дистильованою водою, ці води вносять теж у мірну колбу. Доводять об'єм колби дистильованою водою до риски і ретельно перемішують перевертанням колби догори дном.

Таким чином, за точною наважкою щавлевої кислоти отримують  $100\text{см}^3$  титрованого розчину з молярною концентрацією еквівалента з точністю до десятитисячних моль/дм<sup>3</sup>.

Якщо розчин  $\text{KMnO}_4$  був приготований з іншою концентрацією (0,1 або 0,02 моль/дм<sup>3</sup>), то відповідно і розчин щавлевої кислоти готують з концентрацією такого ж порядку.

### Стандартизація робочого розчину калій перманганату

У колбу для титрування вносять аліквоту ( $10\text{см}^3$ ) титрованого розчину щавлевої кислоти, додають  $5\text{см}^3$  гарячого розчину сульфатної кислоти ( $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 2$  моль/дм<sup>3</sup>). Розчин сульфатної кислоти до кипіння доводити не треба.

Бюретка заповнюється розчином  $\text{KMnO}_4$ . Титрують розчин щавлевої кислоти краплинами при постійному перемішуванні. Оскільки реакція відбувається повільно, то спочатку при додаванні з бюретки розчину перманганату розчин у колбі для титрування може забарвитись у рожевий колір, який через деякий час зникне. А вже потім знебарвлення розчину перманганату у колбі буде відбуватися швидше аж до досягнення точки еквівалентності. Утворений у результаті реакції  $\text{MnSO}_4$  є каталізатором реакції, тому при подальшому додаванні крапель  $\text{KMnO}_4$  з бюретки, реакція відбувається швидше. Коли вся щавлева кислота буде відтитрована, то понадеквівалентна краплина розчину  $\text{KMnO}_4$  забарвить розчин у колбі для титрування у рожевий

колір. Це безіндикаторний метод визначення кінця титрування. Індикатором є забарвлений розчин реагенту  $\text{KMnO}_4$ .

### Результати титрування

| Об'єм розчину щавлевої кислоти, взятий на титрування, $\text{см}^3$ | Об'єм розчину $\text{KMnO}_4$ , що пішов на титрування, $\text{см}^3$ |
|---|---|
| $V_1 - 10$  | $V_1 -$   |
| $V_2 - 10$  | $V_2 -$   |
| $V_3 - 10$  | $V_3 -$   |
| $V_{\text{сер.}} - 10$  | $V_{\text{сер.}} -$   |

### Розрахунок концентрації розчину $\text{KMnO}_4$

$$c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{p})) = c\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) \cdot V(\text{KMnO}_4(\text{p}));$$

$$c\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) = \frac{c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{p}))}{V(\text{KMnO}_4(\text{p}))}$$

---

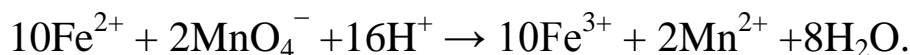
## Лабораторна робота 7

---

### *Перманганатометричне визначення вмісту солі Мора в технічному продукті*

Сіль Мора – кристалічна речовина складу  $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , що містить йони  $\text{Fe}^{2+}$ , які і визначаються перманганатометричним титруванням.

Під дією окисника  $\text{KMnO}_4$  йони  $\text{Fe}^{2+}$  окиснюються до  $\text{Fe}^{3+}$ . Реакція відбувається за рівнянням:



У даній хімічній реакції фактор еквівалентності  $\text{KMnO}_4$  дорівнює  $\frac{1}{5}$ , а фактор еквівалентності солі Мора –  $\frac{1}{1}$ .

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

$$M\left(\frac{1}{1}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\right) = M((\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 392\text{г/моль}.$$

### Розрахунки наважки для аналізу технічної солі Мора

$$m((\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}) =$$

$$= \frac{c(\frac{1}{1}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]) \cdot V(\text{р-ну солі Мора}) \cdot M(\frac{1}{1}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O})}{1000}$$

Концентрація розчину солі Мора повинна бути того ж порядку, що і концентрація робочого розчину калій перманганату.

### Зважування солі Мора

$m(\text{бюкса}) -$

$m(\text{бюкса з наважкою}) -$

$m(\text{наважки}) -$

### Хід визначення

Взяту наважку солі Мора без втрат (кількісно) переносять у мірну колбу на  $100\text{см}^3$ , додають приблизно до половини колби розведеної сульфатної кислоти ( $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 2\text{моль/дм}^3$ ) для попередження гідролізу солі Мора. Перемішують до повного розчинення наважки. Додають дистильовану воду до риски колби, ретельно перемішують перевертанням колби догори дном.

Відбирають аліквоту  $10\text{см}^3$  приготованого розчину піпеткою і вносять цей об'єм у колбу для титрування. Бюретку заповнюють робочим розчином калій перманганату. Колбу із розчином солі Мора і сульфатної кислоти нагрівають до температури  $60-70^\circ\text{C}$  і гарячий розчин титрують робочим титрованим розчином калій перманганату до появи рожевого забарвлення від одної зайвої (понадеквівалентної) краплі доданого розчину перманганату.

### Результати титрування

| Об'єм розчину солі Мора, взятий на титрування, $\text{см}^3$ | Об'єм робочого титрованого розчину $\text{KMnO}_4$ , що пішов на титрування, $\text{см}^3$ |
|--|--|
| $V_1 - 10$   | $V_1 -$  |
| $V_2 - 10$   | $V_2 -$  |
| $V_3 - 10$   | $V_3 -$  |
| $V_{\text{сер.}} - 10$                                       | $V_{\text{сер.}} -$  |

### Розрахунки за результатами титрування

$$c(\frac{1}{1}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]) \cdot V(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2](\text{р}) = c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4(\text{р}));$$

$$c(\frac{1}{1}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]) = \frac{c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4(\text{р}))}{V((\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2](\text{р}))};$$

$$m((\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}) =$$

$$\frac{c(\frac{1}{1}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]) \cdot V(\text{p-нусолі Мора}) \cdot M(\frac{1}{1}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O})}{1000}$$

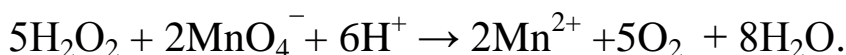
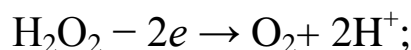
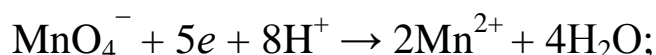
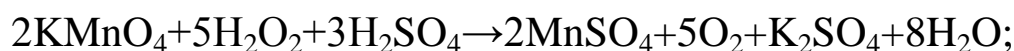
Далі розраховують масову частку солі Мора в технічному продукті:

$$w(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \frac{m((\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \cdot 100}{m(\text{наважки})}$$

## Лабораторна робота 8

### *Перманганатометричне визначення гідроген пероксиду в пергідролі*

Визначення базується на реакції окиснення  $\text{H}_2\text{O}_2$  калій перманганатом у кислому середовищі, яке відбувається за реакцією:



### Розрахунки маси $\text{H}_2\text{O}_2$

Зважують на аналітичних терезах сухий бюкс з кришкою. Потім за допомогою піпетки вносять в бюкс 3-4 краплі пергідролу, закривають бюкс скляною кришкою і зважують на аналітичних терезах.

$m(\text{бюкса}) -$

$m(\text{бюкса з наважкою}) -$

$m(\text{наважки}) -$

Маса взятого для аналізу пергідролу повинна бути близько 0,2г.

У бюкс з пергідролем вносять приблизно наполовину дистильованої води. Вміст бюкса через лійку вносять у мірну колбу на  $100\text{cm}^3$ , бюкс декілька разів ополіскують дистильованою водою, води додають до розчину в мірній колбі. Доводять дистильованою водою об'єм колби до риски і ретельно перемішують. Отримують  $100\text{cm}^3$  розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

З цього об'єму відбирають аліквоту  $10\text{cm}^3$ , переносять в колбу для титрування, додають  $5\text{cm}^3$  розчину сульфатної кислоти  $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ моль/дм}^3$ .

Бюретку заповнюють робочим титрованим розчином калій перманганату і титрують до появи слабо рожевого забарвлення

розчину в колбі. У даному випадку нагрівати розчин, який титрується, не потрібно.

### Результати титрування

| Об'єм розчину $\text{H}_2\text{O}_2$ ,<br>взятий на титрування, $\text{см}^3$ | Об'єм робочого титрованого розчину<br>$\text{KMnO}_4$ ,<br>що пішов на титрування, $\text{см}^3$ |
|---|--|
| $V_1 - 10$  | $V_1 -$  |
| $V_2 - 10$  | $V_2 -$  |
| $V_3 - 10$  | $V_3 -$  |
| $V_{\text{сер.}} - 10$  | $V_{\text{сер.}} -$  |

### Розрахунки за результатами титрування

$$c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2) \cdot V(\text{H}_2\text{O}_2(\text{p})) = c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4(\text{p}));$$

$$c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4(\text{p}))}{V(\text{H}_2\text{O}_2(\text{p}))};$$

$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2) \cdot V(\text{H}_2\text{O}_2(\text{p}))_{\text{загальн.}} \cdot M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2)}{1000}$$

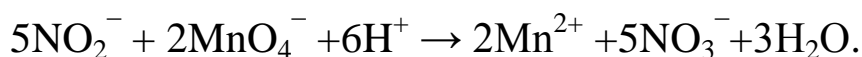
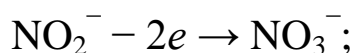
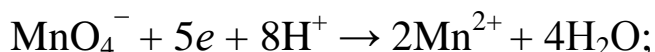
Далі розраховують масову частку  $\text{H}_2\text{O}_2$  в пергідролі:

$$w(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{m(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot 100}{m(\text{наважки})}$$

## Лабораторна робота 9

### *Перманганатометричне визначення вмісту $\text{NaNO}_2$ або $\text{KNO}_2$ у технічному продукті*

Визначення ґрунтується на окисненні калій перманганатом нітритів до нітратів:



У даній реакції фактор еквівалентності  $\text{KMnO}_4$  становить  $\frac{1}{5}$ , а

фактор еквівалентності  $\text{KNO}_2 - \frac{1}{2}$ .

$$M(\frac{1}{2}\text{KNO}_2) = \frac{1}{2}M(\text{KNO}_2) = \frac{85}{2} = 42,5 \text{ г/моль.}$$

$$M(\frac{1}{2}\text{NaNO}_2) = \frac{1}{2}M(\text{NaNO}_2) = \frac{69}{2} = 34,5 \text{ г/моль.}$$

### Розрахунок наважки нітритів

Готують розчин нітритів з молярними концентраціями еквівалентів  $0,05 \text{ моль/дм}^3$ . Об'єми розчинів нітритів –  $100 \text{ см}^3$ .

$$m(\text{NaNO}_2) = \frac{c(\frac{1}{2}\text{NaNO}_2) \cdot V(\text{NaNO}_2(\text{p}))_{\text{загальн.}} \cdot M(\frac{1}{2}\text{NaNO}_2)}{1000} = \\ = \frac{0,05 \cdot 100 \cdot 34,5}{1000} = 0,1725 \text{ г.}$$

$$m(\text{KNO}_2) = \frac{c(\frac{1}{2}\text{KNO}_2) \cdot V(\text{KNO}_2(\text{p}))_{\text{загальн.}} \cdot M(\frac{1}{2}\text{KNO}_2)}{1000} = \\ = \frac{0,05 \cdot 100 \cdot 42,5}{1000} = 0,2125 \text{ г.}$$

### Зважування

$m(\text{бюкса}) -$

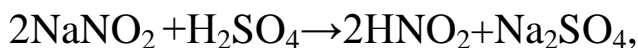
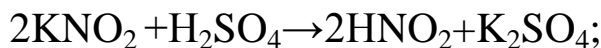
$m(\text{бюкса з наважкою}) -$

$m(\text{наважки}) -$

### Хід визначення

Взяту наважку без втрат переносять у мірну колбу на  $100 \text{ см}^3$ , розчиняють у дистильованій воді, доводять водою до риски, ретельно перемішують.

Оскільки нітрити взаємодіють із сульфатною кислотою за рівнянням:



а нітратна(III) кислота зразу ж розкладається, то застосовують зворотний порядок титрування – титрують підкиснений розчин калій перманганату розчином нітриту. Для цього бюретку заповнюють приготованим розчином нітриту, а в колбу для титрування відбирають піпеткою розчин  $\text{KMnO}_4$  і додають у колбу  $5 \text{ см}^3$  розчину сульфатної кислоти з  $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ моль/дм}^3$ . Титрують до зникнення забарвлення розчину  $\text{KMnO}_4$ .

### Результати титрування

| Об'єм досліджуваного розчину<br>нітриту, що пішов на<br>титрування, см <sup>3</sup> | Об'єм робочого титрованого<br>розчину KMnO <sub>4</sub> , взятий на<br>титрування, см <sup>3</sup> |
|---|--|
| V <sub>1</sub> –  | V <sub>1</sub> – 10  |
| V <sub>2</sub> –  | V <sub>2</sub> – 10  |
| V <sub>3</sub> –  | V <sub>3</sub> – 10  |
| V <sub>сер.</sub> –   | V <sub>сер.</sub> – 10   |

### Розрахунки за результатами титрування

$$c(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4(\text{p})) = c(\frac{1}{2} \text{NaNO}_2) \cdot V(\text{NaNO}_2(\text{p}));$$

$$c(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4(\text{p})) = c(\frac{1}{2} \text{KNO}_2) \cdot V(\text{KNO}_2(\text{p}));$$

$$c(\frac{1}{2} \text{NaNO}_2) = \frac{c(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4(\text{p}))}{V(\text{NaNO}_2(\text{p}))};$$

$$m(\text{NaNO}_2) = \frac{c(\frac{1}{2} \text{NaNO}_2) \cdot V(\text{NaNO}_2(\text{p}))_{\text{загальн.}} \cdot M(\frac{1}{2} \text{NaNO}_2)}{1000}$$

$$w(\text{NaNO}_2) = \frac{m(\text{NaNO}_2) \cdot 100}{m(\text{наважки})} \%$$

$$c(\frac{1}{2} \text{KNO}_2) = \frac{c(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4(\text{p}))}{V(\text{KNO}_2(\text{p}))}$$

$$m(\text{KNO}_2) = \frac{c(\frac{1}{2} \text{KNO}_2) \cdot V(\text{KNO}_2(\text{p}))_{\text{загальн.}} \cdot M(\frac{1}{2} \text{KNO}_2)}{1000}$$

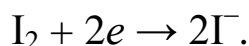
$$w(\text{KNO}_2) = \frac{m(\text{KNO}_2) \cdot 100}{m(\text{наважки})} \%$$



### 3.2.2. Йодометрія

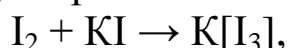
За цим методом можна визначати як окисники, так і відновники. Робочими розчинами в йодометрії є розчин йоду і натрій тіосульфату.

Окисником в йодометрії є йод. Окиснюючи різні відновники, йод відновлюється до йодид-іонів:



Нормальний редокс-потенціал  $E^0_{I_2/2I^-} = +0,5345V$ . Йод може окиснювати всі відновники, редокс-потенціал яких менше  $E^0_{I_2/2I^-}$ , а саме:  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $CN^-$ ,  $SCN^-$ ,  $Cr^{2+}$  та ін.

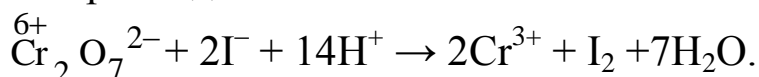
Кристалічний йод малорозчинний у воді. При  $20^\circ C$  в 100г води розчиняється лише 28мг йоду, тому для приготування стандартного розчину кристалічний йод розчиняють в насиченому розчині калій йодиду. Йод з калій йодидом утворює комплексну сполуку:



яка добре розчинна у воді. У складі комплексного аніона  $[I_3]^-$  йод зберігає окисні властивості. Нормальний редокс-потенціал системи  $E^0_{[I_3]^-/3I^-} = +0,5355V$ , тобто окисно-відновні потенціали системи  $I_2/2I^-$  і  $[I_3]^-/3I^-$  є практично рівними.

Редокс-потенціал системи  $[I_3]^- + 2e \rightarrow 3I^-$  не залежить від концентрації  $H^+$ -іонів, якщо реакції відбуваються навіть в кислих розчинах.

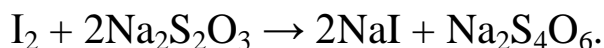
Однак, багато речовин, що містять у своєму складі атоми Оксигену, і вступають в реакції з йодид-іонами, у присутності  $H^+$ -іонів реагують з утворенням води. Наприклад:



Тому окисно-відновні потенціали таких систем сильно залежать від концентрації у розчині  $H^+$ -іонів:

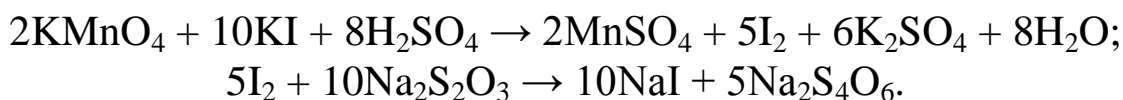
$$E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} + \frac{0,059}{6} \lg \frac{c(Cr_2O_7^{2-}) \cdot c^{14}(H^+)}{c^2(Cr^{3+})}$$

Для визначення окисників йодометричним методом використовують робочий розчин натрій тіосульфату. Натрій тіосульфат є досить сильним відновником, але стехіометрично взаємодіє тільки з йодом:



У даному випадку утворюється натрій йодид і натрій тетратіонат.

При взаємодії з сильними окисниками натрій тіосульфат взаємодіє з утворенням суміші різних продуктів окиснення, з утворенням вільної сірки. Розчин тіосульфату використовують для титрування надлишку йоду, що додається у процесі титрування деяких відновників (наприклад,  $\text{SO}_3^{2-}$ ), або йоду, що утворюється при окисненні йодидів окисниками. Наприклад:

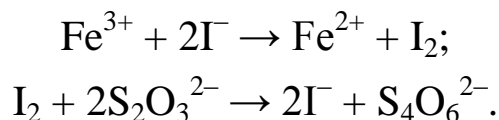


Речовини, що легко окиснюються йодом, тобто такі, редокс-потенціали систем яких менші  $E^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-}$ , титрують безпосередньо стандартними розчинами йоду в калій йодиді – пряме йодометричне титрування. За цим методом визначають сульфіді, тіосульфати та інші сильні відновники.

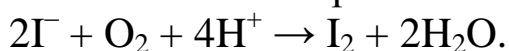
Речовини, які повільно окиснюються йодом, тобто такі, редокс-потенціали систем яких наближаються за своїм значенням до  $E^0_{[\text{I}_3]^-/3\text{I}^-}$ , визначають методом зворотного йодометричного титрування. Для цього до досліджуваного розчину додають відомий надлишок розчину  $\text{K}[\text{I}_3]$ , 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  $E^0_{[\text{I}_3]^-/3\text{I}^-}$ , додають надлишок калій йодиду чи натрій йодиду, а потім йод, що при цьому виділився в еквівалентній окиснику кількості, відтитровують стандартним розчином натрій тіосульфату. Такі методи визначення називають методами непрямого йодометричного визначення або методами титрування замісника.

За таким методом визначають, наприклад, хромати, йодати,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  та ін.:



Йодометричне титрування необхідно проводити в умовах, щоб запобігти втрати йоду через його леткість. Для цього титрують при охолодженні розчину і по можливості швидко. Треба враховувати і те, що йодид-іони окиснюються киснем повітря:



Окисненню йодид-іонів сприяє низьке значення рН розчину і дія сонячного світла. Йодометричне титрування не можна проводити в

лужному середовищі. Гідроксид-іони викликають реакцію диспропорціонування йоду:



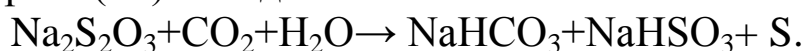
---

## Лабораторна робота 10

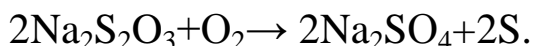
---

### *Приготування та стандартизація робочого розчину натрій тіосульфату*

Кристалічний натрій тіосульфат  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  є нестабільною речовиною. Він легко втрачає кристалізаційну воду, у розчині розкладається карбон(IV) оксидом:



Окиснюється навіть киснем повітря:

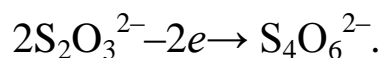
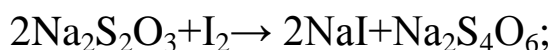


Тому стандартний титрований розчин натрій тіосульфату за точною наважкою приготувати неможливо.

Готують спочатку розчин тіосульфату з приблизною концентрацією, дають декілька днів для стабілізації приготованого розчину і після цього установлюють титр розчину за установочною речовиною.

Розчин натрій тіосульфату готують з молярними концентраціями еквівалента 0,1; 0,05; 0,02 моль/дм<sup>3</sup>.

Взаємодія натрій тіосульфату з йодом відбувається за рівнянням:



Фактор еквівалентності  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  у цій реакції становить  $\frac{1}{2}$ .

$$M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}\right) = 124 \text{ г/моль}.$$

Розраховують масу кристалічного натрій тіосульфату для приготування заданого об'єму (наприклад 1000см<sup>3</sup>) розчину з приблизною молярною концентрацією еквівалента  $c\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\right) = 0,02$  моль/дм<sup>3</sup>.

$$\begin{aligned} m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) &= \frac{c\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\right) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{p})) \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}\right)}{1000} = \\ &= \frac{0,02 \cdot 1000 \cdot 124}{1000} = 2,48 \text{ г} \end{aligned}$$

Розраховану наважку натрій тіосульфату переносять у мірну колбу на  $1\text{дм}^3$ , розчиняють у дистильованій воді і доводять водою до риски колби, ретельно перемішують. Отриманий розчин переносять у склянку з темного скла, закривають скляним корком і залишають на декілька днів для стабілізації розчину.

Робочий розчин натрій тіосульфату можна приготувати із фіксаналу.

### **Стандартизація робочого розчину натрій тіосульфату**

Для встановлення точної концентрації розчину тіосульфату можна використати різні первинні стандарти. Але найчастіше застосовують  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Концентрацію розчину натрій тіосульфату за калій дихроматом установлюють методом непрямого йодометричного визначення, методом титрування замісника, оскільки прямим титруванням дихроматом тіосульфату не можна провести розрахунки через те, що реакція відбувається з утворенням суміші продуктів реакції.

### **Приготування установочного розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$**

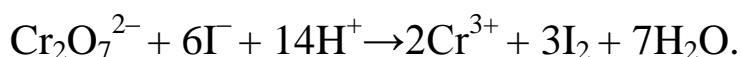
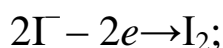
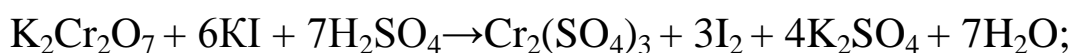
Концентрація розчину установочної речовини повинна бути того ж порядку, що і концентрація робочого розчину тіосульфату.

#### **Розрахунки наважки $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ для приготування первинного стандарту**

Для розрахунку наважки  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  необхідно задати об'єм його розчину і молярну концентрацію еквівалента  $c(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ .

Нехай потрібно приготувати розчин  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  об'ємом  $100\text{см}^3$  і  $c(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,0200\text{моль/дм}^3$ .

Визначаємо фактор еквівалентності  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  у реакції:



Фактор еквівалентності  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \frac{1}{6}$ ;  $M(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 49,03\text{г/моль}$ .

Маса наважки  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  становитиме:

$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{p})) \cdot M(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{1000} =$$

$$= \frac{0,0200 \cdot 100 \cdot 49,03}{1000} = 0,098 \text{ г}$$

Оскільки практично розраховану наважку з точністю до десятитисячних грама взяти неможливо, зважують речовину так, щоб маса наважки була дуже близькою до розрахованої, а потім уточнюють концентрацію приготованого розчину  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  у відповідності до практично отриманої маси дихромату:

$$c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{m(\text{наважки})_{\text{пр}} \cdot 1000}{V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{p})) \cdot M(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}$$

Взяту наважку калій дихромату без втрат переносять через лійку у мірну колбу на  $100\text{см}^3$ , бюкс ополіскують декілька разів невеликими порціями дистильованої води, ці води додають у мірну колбу. Речовину у колбі розчиняють, доводять об'єм колби дистильованою водою до  $100\text{см}^3$ , ретельно перемішують.

Таким чином, отримують  $100\text{см}^3$  титрованого установочного розчину калій дихромату.

При роботі з калій дихроматом і його розчином слід пам'ятати, що сполуки Хрому із ступенем окиснення  $6+$  є токсичними. Це вимагає акуратності при роботі з хроматами і дихроматами.

### Зважування

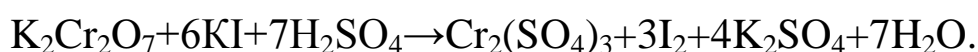
$m(\text{бюкса}) -$

$m(\text{бюкса з наважкою}) -$

$m(\text{наважки}) -$

### Хід визначення

Приготований титрований розчин калій дихромату об'ємом точно  $10\text{см}^3$  за допомогою піпетки переносять у колбу для титрування, додають  $5-7\text{см}^3$  розчину  $\text{KI}$  ( $w=20\%$ ) і такий же об'єм розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)=2\text{моль/дм}^3$ ). Накривають колбу скляною пластинкою або годинниковим склом для попередження втрат йоду через його леткість, ставлять колбу в темне місце на 5 хвилин для проходження реакції:



Після цього йод, що виділився, відтитровують розчином тіосульфату, яким заповнена бюретка. Спочатку, поки видно забарвлення йоду, титрують без індикатора. Коли ж розчин у колбі для

титрування набуде солом'яно-жовтого забарвлення, додають близько 1 см<sup>3</sup> розчину крохмалю і продовжують титрувати до переходу синього забарвлення у слабко зелене від одної краплі розчину Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Слабко зелене забарвлення розчину у колбі для титрування обумовлене присутністю у розчині гідратованих йонів Cr<sup>3+</sup>.

### Результати титрування

| Об'єм титрованого розчину<br>K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ,<br>взятий на титрування, см <sup>3</sup> | Об'єм робочого розчину<br>Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,<br>що пішов на титрування, см <sup>3</sup> |
|---|--|
| V <sub>1</sub> – 10   | V <sub>1</sub> –   |
| V <sub>2</sub> – 10   | V <sub>2</sub> –   |
| V <sub>3</sub> – 10   | V <sub>3</sub> –   |
| V <sub>сер.</sub> – 10  | V <sub>сер.</sub> –  |

### Розрахунки концентрації розчину Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$$c(\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7) \cdot V(K_2Cr_2O_7 (p)) = c(\frac{1}{2} Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3(p)).$$

$$c(\frac{1}{2} Na_2S_2O_3) = \frac{c(\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7) \cdot V(K_2Cr_2O_7(p))}{V(Na_2S_2O_3(p))}$$

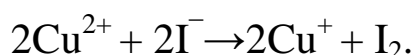
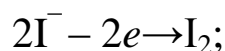
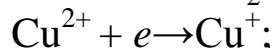
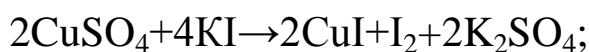
---

## Лабораторна робота 11

---

### *Йодометричне визначення CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O у технічному продукті*

Визначення базується на окисних властивостях Cu<sup>2+</sup>-іонів:



$$\begin{aligned} \text{Фактор еквівалентності } CuSO_4 &= \frac{1}{1}; M(\frac{1}{1} CuSO_4 \cdot 5H_2O) = \\ &= 249,7 \text{ г/моль.} \end{aligned}$$

### Розрахунки наважки технічного мідного купоросу

Концентрація розчину купрум сульфату повинна бути того ж порядку, що і розчину натрій тіосульфату. Об'єм приготованого розчину CuSO<sub>4</sub> задається. Нехай цей об'єм становить 100 см<sup>3</sup>.

$$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\frac{1}{1}\text{CuSO}_4) \cdot V(\text{CuSO}_4(\text{p})) \cdot M(\frac{1}{1}\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{1000} =$$

$$= \frac{0,02 \cdot 100 \cdot 249,7}{1000} = 0,4994 \text{ г}$$

### Зважування

$m(\text{бюкса})$  –

$m(\text{бюкса з наважкою})$  –

$m(\text{наважки})$  –

Практична маса наважки повинна не набагато відрізнятись від розрахованої, але визначена з точністю до десятитисячних грама.

### Хід визначення

Взяту наважку  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  без втрат переносять у мірну колбу на  $100\text{см}^3$ . Бюкс ополіскують декілька разів невеликими порціями дистильованої води, ці води додають у мірну колбу. Речовину у колбі розчиняють, доводять об'єм колби дистильованою водою до  $100\text{см}^3$ , ретельно перемішують. У конічну колбу вносять  $10\text{см}^3$  отриманого розчину  $\text{CuSO}_4$ , додають  $5-7\text{см}^3$  розчину  $\text{KI}$  ( $w=20\%$ ) і такий же об'єм розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)=2\text{моль/дм}^3$ ). Колбу накривають скляною пластинкою або годинниковим склом для попередження втрат йоду через його леткість, ставлять колбу в темне місце на 5 хвилин для завершення реакції. Після цього вміст колби титрують титрованим розчином натрій тіосульфату спочатку без індикатора до того моменту, коли розчин із скаламученим в ньому осадом буде мати світло-жовте забарвлення. В кінці титрування в колбу додають близько  $1\text{см}^3$  розчину крохмалю і закінчують титрування до зникнення синього забарвлення вмісту колби від одної краплі розчину натрій тіосульфату. Осад  $\text{CuI}$  має забарвлення слонової кістки.

### Результати титрування

| Об'єм досліджуваного розчину $\text{CuSO}_4$ , взятий на титрування, $\text{см}^3$ | Об'єм робочого титрованого розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , що пішов на титрування, $\text{см}^3$ |
|--|--|
| $V_1 - 10$   | $V_1 -$  |
| $V_2 - 10$   | $V_2 -$  |
| $V_3 - 10$   | $V_3 -$  |
| $V_{\text{сер.}} - 10$   | $V_{\text{сер.}} -$  |

### Розрахунки за результатами титрування

$$c(\frac{1}{2} \text{CuSO}_4) \cdot V(\text{CuSO}_4 (\text{p})) = c(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{p}));$$

$$c(\frac{1}{2} \text{CuSO}_4) = \frac{c(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{p}))}{V(\text{CuSO}_4(\text{p}))};$$

$$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\frac{1}{2} \text{CuSO}_4) \cdot V(\text{CuSO}_4(\text{p})) \cdot M(\frac{1}{2} \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{1000};$$

$$w(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{m(\text{наважки техн. прод.})} \cdot 100\%$$

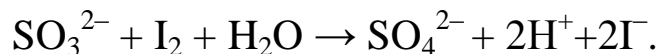
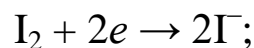
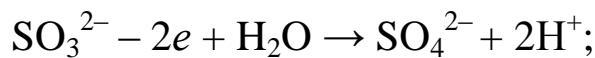
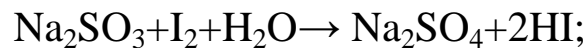
---

## Лабораторна робота 12

---

### *Йодометричне визначення вмісту $\text{Na}_2\text{SO}_3$ у технічному продукті*

Визначення засноване на реакції:



У даній реакції фактор еквівалентності  $\text{SO}_3^{2-}$  становить  $\frac{1}{2}$ , а  $M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_3) = 63\text{г/моль}$ .

### Розрахунок наважки $\text{Na}_2\text{SO}_3$

Готують розчин  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  з молярною концентрацією еквівалента  $c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0,05 \text{ моль/дм}^3$ . Об'єм розчину –  $100\text{см}^3$ .

$$\begin{aligned} m(\text{Na}_2\text{SO}_3) &= \frac{c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{p}))_{\text{загальн.}} \cdot M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_3)}{1000} = \\ &= \frac{0,05 \cdot 100 \cdot 63}{1000} = 0,315 \text{ г} \end{aligned}$$

Зважують кристалічний  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  так, щоб маса наважки не дуже відрізнялася від розрахованої.

Наважку кількісно переносять у мірну колбу на  $100\text{см}^3$ , розчиняють у дистильованій воді, доводять водою до риски колби, ретельно перемішують. Отримують  $100\text{см}^3$  досліджуваного розчину.



## Зважування

$m(\text{бюкса})$  –

$m(\text{бюкса з наважкою})$  –

$m(\text{наважки})$  –

### Приготування робочого титрованого розчину йоду

Кристалічний йод не відповідає вимогам до первинних стандартів і за наважкою приготувати титрований розчин неможливо. Він сублимується, тобто переходить з кристалічного стану відразу в газоподібний, минаючи рідкий стан, малорозчинний у воді, розчин йоду боїться світла, титр розчину змінюється у процесі зберігання.

Спочатку готують розчин йоду в розчинні калій йодиду з приблизною концентрацією.

Фактор еквівалентності йоду в реакції з  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  і натрій тіосульфатом дорівнює  $\frac{1}{2}$ .  $M(\frac{1}{2}\text{I}_2) = 126,9$  г/моль.

Розраховують масу наважки кристалічного йоду для отримання заданого об'єму розчину із заданою концентрацією.

Нехай треба приготувати  $2000\text{см}^3$  розчину йоду з  $c(\frac{1}{2}\text{I}_2) = 0,05$  моль/дм<sup>3</sup>.

Тоді маса наважки буде:

$$m(\text{I}_2) = \frac{c(\frac{1}{2}\text{I}_2) \cdot V(\text{I}_2(\text{р}))_{\text{загальн.}} \cdot M(\frac{1}{2}\text{I}_2)}{1000} = \frac{0,05 \cdot 2000 \cdot 126,9}{1000} = 12,69 \text{ г}$$

## Зважування

$m(\text{бюкса})$  –

$m(\text{бюкса з наважкою})$  –

$m(\text{наважки})$  –

Взяту наважку кількісно переносять в мірну колбу на  $2\text{дм}^3$ , розчиняють у насиченому розчині KI, доводять цим же розчином об'єм до  $2\text{дм}^3$ , переміщують. Отриманий розчин переносять у посудину із темного скла з пришліфованим скляним корком і залишають на деякий час у темряві для стабілізації розчину.

Потім стандартизують отриманий розчин йоду за вторинним стандартом – титрованим робочим розчином натрій тіосульфату.

У колбу для титрування відбирають піпеткою аліквоту розчину йоду і титрують титрованим розчином натрій тіосульфату за процедурою, яка була вже описана вище.

Робочий розчин йоду можна також приготувати із фіксаналу.

### Хід визначення

Досліджуваний розчин  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  не титрують стандартним розчином йоду прямим методом через низьку швидкість реакції. Застосовують метод зворотного титрування. Для цього точно взятий піпеткою об'єм  $10\text{см}^3$  досліджуваного розчину  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  переносять у колбу для титрування, додають точно відомий надлишковий об'єм робочого титрованого розчину йоду, надлишок якого потім відтитровують стандартним розчином натрій тіосульфату.

### Результати титрування

| Об'єм досліджуваного розчину $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , взятий на титрування, $\text{см}^3$ | Об'єм робочого титрованого розчину йоду, внесений у колбу для титрування, $\text{см}^3$ | Об'єм робочого титрованого розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , що пішов на титрування залишку йоду, $\text{см}^3$ |
|---|---|---|
| $V_1 - 10$  | $V_1 - 15$  | $V_1 -$   |
| $V_2 - 10$  | $V_2 - 15$  | $V_2 -$   |
| $V_3 - 10$  | $V_3 - 15$  | $V_3 -$   |
| $V_{\text{сер.}} - 10$  | $V_{\text{сер.}} - 15$  | $V_{\text{сер.}} -$   |

Після внесення у колбу для титрування розчинів  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  і йоду колбу закривають скляною пластинкою і залишають у темряві на 5 хвилин для проходження реакції. Далі розчин у колбі титрують розчином натрій тіосульфату за раніше означеною методикою.

### Розрахунки за результатами титрування

$$c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_3) = \frac{c(\frac{1}{2}\text{I}_2) \cdot V(\text{I}_2(\text{p})) - c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{p}))}{V(\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{p}))};$$

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_3) = \frac{c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{p}))_{\text{загальн.}} \cdot M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_3)}{1000};$$

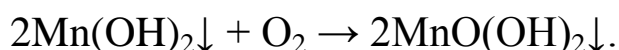
$$w(\text{Na}_2\text{SO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_3) \cdot 100}{m(\text{наважки})} \% .$$

***Кількісне визначення розчиненого у природній воді кисню  
за методом Вінклера***

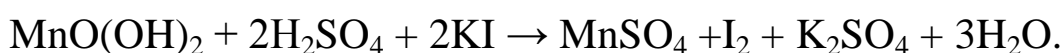
Вода при контакті з повітрям насичується киснем, рівноважна концентрація якого залежить від атмосферного тиску, температури та концентрації у воді солей. Мінералізація природних вод зменшує розчинність кисню на 0,04–0,08 мг/дм<sup>3</sup> на кожні 1000мг солей в залежності від температури.

Концентрація кисню у поверхневих водах суші може змінюватись практично від 0 до 14-15мг/дм<sup>3</sup>, а у більшості випадків знаходиться в межах 6-10мг/дм<sup>3</sup> і залежить від впливу двох груп протилежно спрямованих процесів. До першої групи процесів, що ведуть до збагачення води киснем, належить абсорбція кисню з атмосфери та його виділення рослинами при фотосинтезі, інтенсивність якого значною мірою залежить від температури та рівня освітлення природного водного об'єкта. До другої групи процесів, які зменшують вміст кисню у воді, належать біохімічне окиснення органічних речовин та хімічне окиснення відновників (Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>S і ін.). Внаслідок цього в незабруднених водах концентрація розчиненого кисню в літній період вища, ніж взимку, і також вища в поверхневих шарах у порівнянні з придонними. Оскільки основним постачальником кисню в поверхневі води є фотосинтез водними рослинами, то найбільше насичення води киснем спостерігається приблизно о 14-15 годині, а найменше—приблизно о 4-6 годині ранку.

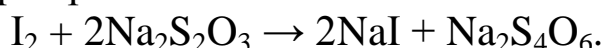
Йодометричне визначення розчиненого у воді кисню за методом Вінклера ґрунтується на його взаємодії у лужному середовищі з манган гідроксидом:



При цьому відбувається фіксація розчиненого кисню. При розчиненні утвореного осаду MnO(OH)<sub>2</sub> у кислоті (pH<1) у присутності надлишку калій йодиду виділяється йод, кількість якого еквівалентна вмісту розчиненого кисню:



Йод, що виділився, титрують розчином натрій тіосульфату у присутності індикатора крохмалю:



За кількістю витраченого на титрування тіосульфату можна розрахувати вміст кисню у воді. Мінімальна кількість кисню, яку можна визначити за цим методом, становить  $0,05 \text{ мг/дм}^3$ .

Визначенню кисню у природній воді заважають великі кількості суспендованих речовин (зависей). Їх видаляють, додаючи до  $1 \text{ дм}^3$  проби води перед фіксацією кисню  $10 \text{ см}^3$  розчину алюмокалієвого галууну ( $w=10\%$ ) та  $2 \text{ см}^3$  концентрованого розчину амоніаку. Після відстоювання пробу за допомогою сифона переносять у кисневу склянку. Якщо проба містить органічні зависі, які погано осідають, її освітлюють, оскільки ці речовини можуть спричинити зменшення концентрації кисню внаслідок інтенсивної життєдіяльності мікроорганізмів, для яких ці органічні речовини є поживним субстратом. Освітлення проби проводять додаючи  $10 \text{ см}^3$  суміші сульфанілової кислоти та меркурій(II) хлориду ( $32 \text{ г}$  сульфанілової кислоти та  $56 \text{ г}$  меркурій(II) хлориду розчиняють у  $1 \text{ дм}^3$  води).

При високому вмісті у воді органічних сполук, хімічне споживання кисню в яких перевищує  $15 \text{ мг/дм}^3$ , вводять поправку на їх окиснення йодом. Для цього до окремої порції води вводять надлишок робочого розчину йоду. Частина йоду йде на окиснення органічних домішок, а залишок йоду відтитровують розчином тіосульфату. Об'єм розчину тіосульфату, витраченого на титрування, віднімають від об'єму, використаного на титрування після фіксації кисню.

Якщо у пробі вміст нітратного Нітрогену перевищує  $0,05 \text{ мг/дм}^3$ , тоді перед розчиненням осаду  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  в кислоті вносять у склянку кілька краплин розчину сульфанілової кислоти ( $w=40\%$ ).

Йони  $\text{Fe}^{3+}$  в кількостях, менших за  $1 \text{ мг/дм}^3$ , не заважають визначенню кисню, але при високій концентрації (до  $200 \text{ мг/дм}^3$ ) необхідно їх зв'язати в комплекс додаванням  $1 \text{ см}^3$  розчину калій флуориду ( $w=40\%$ ) на  $1 \text{ дм}^3$  води.

### Хід аналізу

Для точного визначення об'єму досліджуваної води застосовують кисневі склянки. Для калібровки сухої склянки з пришліфованою пробкою зважують з точністю до  $0,01 \text{ г}$ . Потім заповнюють її по вінця дистильованою водою і закривають пробкою так, щоб у склянці не залишилось пухирців повітря, витирають і знову зважують. Об'єм склянки розраховують за формулою:

$$V = \frac{m_1 - m_2}{\rho},$$

де  $m_1$  – маса склянки з водою, г;

$m_2$  – маса склянки без води, г;

$\rho$  – густина води при температурі зважування, г/см<sup>3</sup> (в інтервалі температур 15-20<sup>0</sup>С можна прийняти  $\rho=1$  г/см<sup>3</sup>).

Заповнюють склянку природною водою по вінця, щоб на внутрішній поверхні не залишилось пухирців повітря, і вводять окремими піпетками 1см<sup>3</sup> розчину MnSO<sub>4</sub> ( $c(\text{MnSO}_4)=1$  моль/дм<sup>3</sup>) та 1см<sup>3</sup> лужного розчину KI, який готують наступним чином: 15г KI розчиняють у 20см<sup>3</sup> дистильованої води і 50г NaOH розчиняють у 50см<sup>3</sup> дистильованої води; отримані розчини зливають разом і доводять об'єм дистильованою водою до 100см<sup>3</sup>; якщо розчин каламутний, його фільтрують крізь скляну вату.

Піпетку, за допомогою якої вносять відповідний розчин, занурюють до половини склянки і в міру витікання розчину піпетку піднімають. Після внесення лужного розчину калій йодиду склянку швидко закривають корком так, щоб не залишилось пухирців повітря, і перемішують. При цьому утворюється осад Mn(OH)<sub>2</sub>, який частково окиснюється до MnO(OH)<sub>2</sub> розчиненим у воді киснем. Осад залишають відстоюватись не менше 10 хвилин і додають із піпетки 5см<sup>3</sup> розведеної (1:4) сульфатної кислоти.

Піпетку спочатку занурюють майже до поверхні осаду і в міру витікання розчину її повільно піднімають так, щоб осад не скаламутився. Частина прозорого розчину, який при цьому виливається із склянки, не впливає на результат аналізу. Склянку закривають корком і розчин перемішують. При цьому йодид окиснюється до йоду<sub>2</sub>, а осад Mn(OH)<sub>2</sub> та MnO(OH)<sub>2</sub> розчиняється. Відбирають піпеткою 50см<sup>3</sup> розчину, переносять у конічну колбу на 250см<sup>3</sup> і титрують розчином натрій тіосульфату ( $c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0,05$  моль/дм<sup>3</sup>) спочатку без індикатора до світло-жовтого забарвлення розчину, а потім дотитровують з індикатором крохмалем до зникнення синього забарвлення розчину.

Вміст розчиненого у воді кисню розраховують за формулою:

$$c(\text{O}_2) = \frac{V \cdot c \cdot M(\frac{1}{2}\text{O}) \cdot 1000 \cdot V_1}{50(V_1 - 2)} \text{ мг/дм}^3,$$

де  $c$  – молярна концентрація еквівалента розчину натрій тіосульфату, моль/дм<sup>3</sup>;

$V$  – об'єм розчину натрій тіосульфату, витраченого на титрування, см<sup>3</sup>;

$V_1$  – об'єм води, взятої на дослідження вмісту кисню,  $\text{см}^3$ ;  
2 – об'єм води, яка вилілась при фіксації розчиненого кисню,  $\text{см}^3$ ;  
50 – об'єм розчину, взятого для титрування йоду, що виділився,  
розчином натрій тіосульфату,  $\text{см}^3$ ;  
 $M(\frac{1}{2}\text{O})$  – молярна маса еквівалента Оксигену, г/моль;  
 $M(\frac{1}{2}\text{O}) = 8,0 \text{ г/моль}$ .

### 3.3. Титриметричні методи осадження

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.

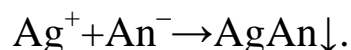
До реакцій в осаджувальному титруванні пред'являються такі вимоги:

- утворений осад повинен бути практично нерозчинним ( $D_p \leq 10^{-10} - 10^{-12}$ );
- реакція осадження повинна відбуватися швидко, кількісно, стехіометрично, без утворення пересичених розчинів;
- у процесі осадження не повинні відбуватись реакції співосадження;
- повинна бути надійна можливість фіксувати точки еквівалентності.

Серед титриметричних методів осадження найбільше значення мають аргентометрія, роданометрія, меркурометрія.

#### *Аргентометрія*

Метод заснований на застосуванні як осаджувача стандартного розчину аргентум нітрату:



Метод застосовується головним чином для кількісного визначення галогенід-іонів, а також для визначення  $\text{Ag}^+$ -іонів. В останньому випадку робочим розчином є титрований розчин  $\text{NaCl}$  чи  $\text{KCl}$ .

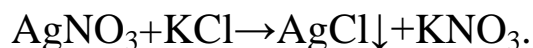
#### **Лабораторна робота 14**

##### ***1. Приготування та стандартизація робочого розчину аргентум нітрату***

Робочий розчин  $\text{AgNO}_3$  застосовується у визначенні за методом Мора.

Кристалічний  $\text{AgNO}_3$  не відповідає вимогам до первинних стандартів. Під дією світла аргентум нітрат розкладається.

Робочий розчин  $\text{AgNO}_3$  є вторинним стандартом, готується не за наважкою  $\text{AgNO}_3$ . Спочатку отримують розчин з приблизною концентрацією  $0,1 \text{ моль/дм}^3$  або  $0,05 \text{ моль/дм}^3$ , а потім стандартизують цей розчин за хімічно чистими  $\text{NaCl}$  чи  $\text{KCl}$ . Взаємодія між агентом нітратом і хлоридом відбувається за рівнянням:



Індикатором для встановлення точки еквівалентності є розчин  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Застосування цього індикатора засновано на тому, що при титруванні хлорид-іонів у присутності  $\text{CrO}_4^{2-}$  в першу чергу осаджуються  $\text{Cl}^-$ .  $\text{DP}(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$ ;  $\text{S}(\text{AgCl}) = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$ . Після повного осадження хлорид-іонів надлишкова крапля  $\text{AgNO}_3$  викликає утворення цегляно-червоного осаду  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .  $\text{DP}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2,1 \cdot 10^{-12}$ ;  $\text{S}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 8,1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$ .

### Приготування робочого розчину $\text{AgNO}_3$

Розраховують наважку аргентум нітрату для приготування заданого об'єму (наприклад,  $1000 \text{ см}^3$ ) розчину із заданою молярною концентрацією еквівалента.

Фактор еквівалентності  $\text{AgNO}_3$  в усіх реакція становить  $\frac{1}{1}$ .  $M(\frac{1}{1} \text{AgNO}_3) = 169,87 \text{ г/моль}$ .

Нехай необхідно приготувати  $1 \text{ дм}^3$  розчину  $\text{AgNO}_3$  з  $c(\frac{1}{1} \text{AgNO}_3) = 0,05 \text{ моль/дм}^3$ . Тоді:

$$\begin{aligned} m(\text{AgNO}_3) &= \frac{c(\frac{1}{1} \text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3(\text{р})) \cdot M(\frac{1}{1} \text{AgNO}_3)}{1000} = \\ &= \frac{0,05 \cdot 1000 \cdot 169,87}{1000} = 8,4935 \text{ г} \end{aligned}$$

Взяту наважку кількісно переносять у мірну колбу на  $1 \text{ дм}^3$ , розчиняють у дистильованій воді і доводять водою до риски колби, ретельно перемішують. Отриманий розчин може бути злегка мутним, якщо в дистильованій воді, що використана для приготування розчину, були присутні хлорид-іони. У такому разі отриманий розчин слід профільтрувати через щільний фільтр. Профільтрований розчин  $\text{AgNO}_3$  переносять у склянку із темного скла, закриту скляним корком.

### Стандартизація робочого розчину $\text{AgNO}_3$

Як первинний стандарт використовують титрований розчин  $\text{NaCl}$  чи  $\text{KCl}$ .

Розраховують масу наважки хімічно чистого  $\text{KCl}$  для приготування



установочного титрованого розчину калій хлориду заданого об'єму і заданої концентрації. Причому, концентрація установочного розчину повинна бути такого ж порядку, що і концентрація робочого розчину  $\text{AgNO}_3$ .

Нехай треба приготувати  $100\text{см}^3$  титрованого розчину калій хлориду з молярною концентрацією еквівалента  $0,05$  моль/дм<sup>3</sup>. Фактор еквівалентності  $\text{KCl}$  в усіх реакція становить  $\frac{1}{1}$ ;  $M(\frac{1}{1}\text{KCl})=74,6$ г/моль.

$$m(\text{KCl}) = \frac{c(\frac{1}{1}\text{KCl}) \cdot V(\text{KCl}(p)) \cdot M(\frac{1}{1}\text{KCl})}{1000} = \frac{0,05 \cdot 100 \cdot 74,6}{1000} = 0,3730 \text{ г}$$

Як вже зазначалося, взяти розраховану масу з точністю до десятитисячних грама неможливо. Тоді беруть наважку так, щоб вона не набагато відрізнялася від розрахованої і уточнюють концентрацію розчину, виходячи з практично взятої маси речовини, за формулою:

$$c(\text{KCl}) = \frac{m(\text{KCl})_{\text{пр.}} \cdot 1000}{V(\text{KCl}(p)) \cdot M(\frac{1}{1}\text{KCl})}$$

### Стандартизація робочого розчину $\text{AgNO}_3$ за титрованим розчином $\text{KCl}$

Бюретку заповнюють робочим розчином  $\text{AgNO}_3$ , концентрацію якого треба встановити з точністю до десятитисячних моль/дм<sup>3</sup>.

У колбу для титрування піпеткою вносять  $10\text{см}^3$  титрованого розчину  $\text{KCl}$ , додають близько  $1\text{см}^3$  розчину  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  ( $w=5\%$ ). Титрують розчином  $\text{AgNO}_3$  при енергійному перемішуванні вмісту колби для встановлення адсорбційної рівноваги. Кінець титрування визначається в той момент, коли жовте забарвлення рідини із скаламученим осадом набуде від одної краплі розчину  $\text{AgNO}_3$  червонуватий відтінок.

### Результати титрування

| Об'єм титрованого установочного розчину $\text{KCl}$ , взятий на титрування, $\text{см}^3$ | Об'єм робочого розчину $\text{AgNO}_3$ , що пішов на титрування, $\text{см}^3$ |
|--|--|
| $V_1 - 10$   | $V_1 -$  |
| $V_2 - 10$   | $V_2 -$  |
| $V_3 - 10$   | $V_3 -$  |
| $V_{\text{сер.}} - 10$   | $V_{\text{сер.}} -$  |

## Розрахунки концентрації робочого розчину $\text{AgNO}_3$

$$c\left(\frac{1}{1} \text{AgNO}_3\right) \cdot V(\text{AgNO}_3(p)) = c\left(\frac{1}{1} \text{KCl}\right) \cdot V(\text{KCl}(p))$$

$$c\left(\frac{1}{1} \text{AgNO}_3\right) = \frac{c\left(\frac{1}{1} \text{KCl}\right) \cdot V(\text{KCl}(p))}{V(\text{AgNO}_3(p))}$$

## 2. Приготування та стандартизація робочого розчину амоній роданіду

Робочий розчин  $\text{NH}_4\text{SCN}$  застосовується у титриметричних визначеннях за методом Фольгарда.

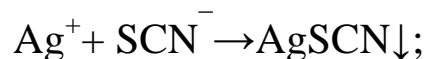
Роданіди легко окиснюються, не відповідають вимогам до первинних стандартів. Тому за наважкою приготувати стандартний робочий розчин неможливо.

У роданометричному методі Фольгарда титриметричного аналізу застосовують стандартні розчини амоній тіоціанату або калій тіоціанату з молярними концентраціями еквівалента  $0,1 \text{ моль/дм}^3$  чи  $0,05 \text{ моль/дм}^3$ .

У методі Фольгарда робочим розчином є також розчин аргентум нітрату.

Методом прямого титрування визначають  $\text{Ag}^+$ -іони та  $\text{SCN}^-$ -іони у присутності індикатора – солей  $\text{Fe(III)}$  у вигляді залізоамонійного галуни  $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

Визначення солей Аргентуму засновано на реакції:

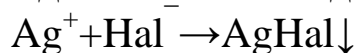


$$\text{ДР}(\text{AgSCN}) = 1,1 \cdot 10^{-12}.$$

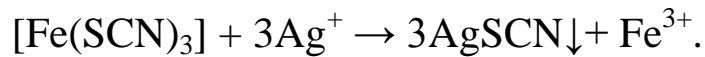
Після повного осадження  $\text{Ag}^+$ -іонів надлишкова крапля титранту реагує з  $\text{Fe}^{3+}$ -іонами з утворенням водорозчинних комплексів, що містять йони  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$ ,  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ , а також  $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$ .

Непрямий метод Фольгарда передбачає пряме титрування досліджуваного йона розчином  $\text{AgNO}_3$ , але до досліджуваного розчину галогеніду, підкисненого нітратною кислотою, додають індикатор – розчин залізоамонійного галуни та невелику кількість (близько  $0,1 \text{ см}^3$ ) розчину  $\text{NH}_4\text{SCN}$  ( $c\left(\frac{1}{1} \text{NH}_4\text{SCN}\right) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ ) та титрують до зникнення червоного забарвлення  $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$ , що утворюється при взаємодії  $\text{Fe}^{3+}$ -іонів з  $\text{SCN}^-$ -іонами.

Спочатку  $\text{Ag}^+$ -іони взаємодіють з галогенід-іонами:

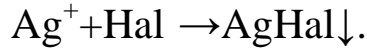


Надлишкова крапля реагенту  $\text{AgNO}_3$  взаємодіє з забарвленим  $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$ , внаслідок чого розчин над осадом знебарвлюється:

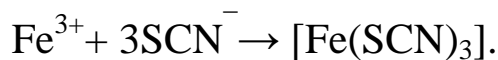
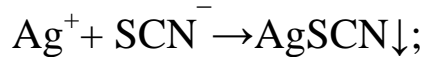


У методі зворотного титрування використовується 2 робочих розчини – розчин  $\text{AgNO}_3$  та розчин  $\text{NH}_4\text{SCN}$  або  $\text{KSCN}$ .

До розчину галогеніду, що аналізується, додають у надлишку певний об'єм стандартного розчину  $\text{AgNO}_3$ :



Надлишок  $\text{Ag}^+$ -іонів відтитровують стандартним розчином  $\text{NH}_4\text{SCN}$  у присутності індикатора – розчину залізоамонійного галуноу:



У кінцевій точці титрування розчин над осадом забарвлюється в червоний колір.

### Приготування робочого розчину амоній роданіду

Розраховують масу наважки кристалічного  $\text{NH}_4\text{SCN}$  для приготування заданого об'єму робочого розчину з приблизною молярною концентрацією еквівалента.

Нехай треба приготувати  $1\text{дм}^3$  робочого розчину  $\text{NH}_4\text{SCN}$  з молярною концентрацією еквівалента  $0,05$  моль/дм<sup>3</sup>.

Фактор еквівалентності  $\text{NH}_4\text{SCN}$  в усіх реакціях становить  $\frac{1}{1}$ .

$$M(\frac{1}{1}\text{NH}_4\text{SCN}) = 76\text{г/моль}$$

$$m(\text{NH}_4\text{SCN}) = \frac{c(\frac{1}{1}\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN}(p)) \cdot M(\frac{1}{1}\text{NH}_4\text{SCN})}{1000} =$$

$$= \frac{0,05 \cdot 1000 \cdot 76}{1000} = 3,8\text{г}$$

Отриману наважку переносять у мірну колбу на  $1\text{дм}^3$ , розчиняють у дистильованій воді і доводять водою до риски колби, ретельно перемішують.

### Стандартизація отриманого робочого розчину $\text{NH}_4\text{SCN}$

Розчин  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , концентрацію якого треба встановити, вносять у бюретку. Розчин  $\text{AgNO}_3$  з установленою концентрацією відбирають піпеткою  $10\text{см}^3$  в колбу для титрування, додають близько  $0,5\text{см}^3$  індикатора – розчину залізоамонійного галуноу і титрують розчином  $\text{NH}_4\text{SCN}$  енергійно перемішуючи вміст колби до появи червонуватого забарвлення розчину, яке не зникає протягом 30 секунд.

## Результати титрування

| Об'єм титрованого розчину $\text{AgNO}_3$ , взятий на титрування, $\text{cm}^3$ | Об'єм робочого розчину $\text{NH}_4\text{SCN}$ , що пішов на титрування, $\text{cm}^3$ |
|---|--|
| $V_1 - 10$  | $V_1 -$  |
| $V_2 - 10$  | $V_2 -$  |
| $V_3 - 10$  | $V_3 -$  |
| $V_{\text{сер.}} - 10$  | $V_{\text{сер.}} -$  |

### Розрахунок концентрації робочого розчину $\text{NH}_4\text{SCN}$

$$c\left(\frac{1}{4}\text{NH}_4\text{SCN}\right) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN}(p)) = c\left(\frac{1}{4}\text{AgNO}_3\right) \cdot V(\text{AgNO}_3(p)) ;$$

$$c\left(\frac{1}{4}\text{NH}_4\text{SCN}\right) = \frac{c\left(\frac{1}{4}\text{AgNO}_3\right) \cdot V(\text{AgNO}_3(p))}{V(\text{NH}_4\text{SCN}(p))} .$$

---

## Лабораторна робота 15

---

### *1. Аргентометричне визначення хлоридів і бромідів за методом Мора*

Цей метод застосовується тільки для визначення хлоридів і бромідів і непридатний для визначення йодидів і роданідів, титрування яких супроводжується утворенням колоїдних систем і адсорбцією, що унеможливорює встановлення кінцевої точки титрування. Метод не можна застосовувати в кислих і сильно лужних середовищах. У кислому середовищі індикатор цього методу  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  переходить у  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , який утворює при взаємодії з робочим розчином  $\text{AgNO}_3$  червоний осад  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , що розчиняється в кислоті. У сильно лужному середовищі утворюється  $\text{AgOH}$  і  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Тому рН середовища при титруванні за цим методом повинен бути не меншим 6,5 і не більше 10. Йони, які утворюють з хромат-іонами осаді відповідних хроматів, заважають визначенню за методом Мора. За цим методом не можна титрувати забарвленні розчини, що маскують забарвлення аргентум хромату в точці еквівалентності. Титруванню за цим методом заважають також аніони, які з  $\text{Ag}^+$ -іонами робочого розчину утворюють малорозчинні сполуки.

Для дослідження беруть кристалічний NaCl, NaBr, KCl, KBr. Фактори еквівалентності цих речовин в усіх реакціях становлять  $\frac{1}{1}$ . Молярні маси еквівалентів наступні:

$$M(\frac{1}{1} \text{NaCl}) = 58,5 \text{ г/моль}; \quad M(\frac{1}{1} \text{NaBr}) = 103 \text{ г/моль};$$

$$M(\frac{1}{1} \text{KCl}) = 74,5 \text{ г/моль}; \quad M(\frac{1}{1} \text{KBr}) = 119 \text{ г/моль}.$$

Для приготування розчинів цих речовин із заданим об'ємом і молярною концентрацією еквівалентів розраховують наважки. Нехай заданий об'єм -  $100 \text{ см}^3$ , молярна концентрація еквівалента повинна бути такого ж порядку, як і концентрація приготованого робочого розчину  $\text{AgNO}_3$ , тобто  $0,05 \text{ моль/дм}^3$ .

$$m(\text{NaCl}) = \frac{c(\frac{1}{1} \text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl(p)}) \cdot M(\frac{1}{1} \text{NaCl})}{1000} = \frac{0,05 \cdot 100 \cdot 58,5}{1000} = 0,2925 \text{ г};$$

$$m(\text{KCl}) = \frac{c(\frac{1}{1} \text{KCl}) \cdot V(\text{KCl(p)}) \cdot M(\frac{1}{1} \text{KCl})}{1000} = \frac{0,05 \cdot 100 \cdot 74,5}{1000} = 0,3725 \text{ г};$$

$$m(\text{NaBr}) = \frac{c(\frac{1}{1} \text{NaBr}) \cdot V(\text{NaBr(p)}) \cdot M(\frac{1}{1} \text{NaBr})}{1000} = \frac{0,05 \cdot 100 \cdot 103}{1000} = 0,5150 \text{ г};$$

$$m(\text{KBr}) = \frac{c(\frac{1}{1} \text{KBr}) \cdot V(\text{KBr(p)}) \cdot M(\frac{1}{1} \text{KBr})}{1000} = \frac{0,05 \cdot 100 \cdot 119}{1000} = 0,5950 \text{ г}.$$

### Зважування

$m(\text{бюкса})$  –

$m(\text{бюкса з наважкою})$  –

$m(\text{наважки})$  –

### Хід визначення

Взяту наважку без втрат переносять у мірну колбу на  $100 \text{ см}^3$ , розчиняють у дистильованій воді, доводять водою до риски колби, ретельно перемішують.

Бюретку заповнюють робочим розчином  $\text{AgNO}_3$ . Відбирають піпеткою  $10 \text{ см}^3$  приготованого розчину хлориду в колбу для титрування, додають до цього розчину близько  $1 \text{ см}^3$  розчину  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  ( $w=5\%$ ) і титрують енергійно перемішуючи вміст колби до переходу жовтого забарвлення до червоного відтінку від однієї краплі розчину  $\text{AgNO}_3$ .

## Результати титрування

| Об'єм розчину відповідного галогеніду, взятий на титрування, см <sup>3</sup> | Об'єм робочого титрованого розчину AgNO <sub>3</sub> , що пішов на титрування, см <sup>3</sup> |
|--|--|
| V <sub>1</sub> – 10  | V <sub>1</sub> –   |
| V <sub>2</sub> – 10  | V <sub>2</sub> –   |
| V <sub>3</sub> – 10  | V <sub>3</sub> –   |
| V <sub>сер.</sub> – 10   | V <sub>сер.</sub> –  |

### Розрахунки за результатами титрування

$$c\left(\frac{1}{1} \text{NaHal}\right) = \frac{c\left(\frac{1}{1} \text{AgNO}_3\right) \cdot V(\text{AgNO}_3(\text{p}))}{V(\text{NaHal}(\text{p}))} ;$$

$$m(\text{NaHal}) = \frac{c\left(\frac{1}{1} \text{NaHal}\right) \cdot V(\text{NaHal}(\text{p}))_{\text{загальн.}} \cdot M\left(\frac{1}{1} \text{NaHal}\right)}{1000} ;$$

$$w(\text{NaHal}) = \frac{m(\text{NaHal})}{m(\text{наважки})} \cdot 100\% ;$$

$$c\left(\frac{1}{1} \text{KHal}\right) = \frac{c\left(\frac{1}{1} \text{AgNO}_3\right) \cdot V(\text{AgNO}_3(\text{p}))}{V(\text{KHal}(\text{p}))} ;$$

$$m(\text{KHal}) = \frac{c\left(\frac{1}{1} \text{KHal}\right) \cdot V(\text{KHal}(\text{p}))_{\text{загальн.}} \cdot M\left(\frac{1}{1} \text{KHal}\right)}{1000} ;$$

$$w(\text{KHal}) = \frac{m(\text{KHal})}{m(\text{наважки})} \cdot 100\%$$

## 2. Роданометричне визначення галогенідів (метод Фольгарда)

За методом Фольгарда можна визначати також йодиди. Фактори еквівалентності NaI і KI в усіх реакціях становлять  $\frac{1}{1}$ .

Молярні маси еквівалентів цих речовин такі:

$$M\left(\frac{1}{1} \text{NaI}\right) = 150 \text{г/моль}; M\left(\frac{1}{1} \text{KI}\right) = 166 \text{г/моль} .$$

Розрахунки наважок кристалічних NaI і KI для отримання розчинів об'ємом по 100 см<sup>3</sup> з молярними концентраціями еквівалентів 0,05 моль/дм<sup>3</sup>:

$$m(\text{NaI}) = \frac{c(\frac{1}{1} \text{NaI}) \cdot V(\text{NaI}(p)) \cdot M(\frac{1}{1} \text{NaI})}{1000} = \frac{0,05 \cdot 100 \cdot 150}{1000} = 0,750 \text{ г};$$

$$m(\text{KI}) = \frac{c(\frac{1}{1} \text{KI}) \cdot V(\text{KI}(p)) \cdot M(\frac{1}{1} \text{KI})}{1000} = \frac{0,05 \cdot 100 \cdot 166}{1000} = 0,830 \text{ г}$$

### Зважування

m(бюкса) –

m (бюкса з наважкою) –

m (наважки) –

### Хід визначення

Взяту наважку галогеніду без втрат переносять у мірну колбу на  $100\text{см}^3$ , розчиняють у дистильованій воді, доводять дистильованою водою до риски колби і ретельно перемішують. Відбирають піпеткою  $10\text{см}^3$  приготованої розчину в колбу для титрування, додають із бюретки завідомо надлишок (точно  $20\text{см}^3$ ) робочого розчину  $\text{AgNO}_3$ . Після цього у колбу для титрування вносять близько  $1\text{см}^3$  розчину залізоамонійного галуни. Не відфільтровуючи осад аргентум йодиду, вміст колби титрують робочим титрованим розчином  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , яким заповнена інша бюретка. Титрування продовжують до появи не зникаючого червонуватого забарвлення розчину від доданої однієї краплі розчину амоній роданіду.

### Результати титрування

| Об'єм розчинів NaI чи KI, який був взятий на титрування, $\text{см}^3$ | Об'єм робочого титрованого розчину $\text{NH}_4\text{SCN}$ , що пішов на титрування, $\text{см}^3$ |
|--|--|
| $V_1 - 10$   | $V_1 -$  |
| $V_2 - 10$   | $V_2 -$  |
| $V_3 - 10$   | $V_3 -$  |
| $V_{\text{сер.}} - 10$   | $V_{\text{сер.}} -$  |

### Розрахунки за результатами титрування

$$c(\frac{1}{1} \text{NaI}) = \frac{c(\frac{1}{1} \text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3(p)) - c(\frac{1}{1} \text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN}(p))}{V(\text{NaI}(\text{алікв.}))}$$

$$m(\text{NaI}) = \frac{c(\frac{1}{1} \text{NaI}) \cdot V(\text{NaI}(p))_{\text{загальн.}} \cdot M(\frac{1}{1} \text{NaI})}{1000}$$

$$w(\text{NaI}) = \frac{m(\text{NaI})}{m(\text{наважки})} \cdot 100\%$$

$$c\left(\frac{1}{1} \text{KI}\right) = \frac{c\left(\frac{1}{1} \text{AgNO}_3\right) \cdot V(\text{AgNO}_3(\text{p})) - c\left(\frac{1}{1} \text{NH}_4\text{SCN}\right) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN}(\text{p}))}{V(\text{KI}(\text{алікв.}))}$$

$$m(\text{KI}) = \frac{c\left(\frac{1}{1} \text{KI}\right) \cdot V(\text{KI}(\text{p}))_{\text{загальн.}} \cdot M\left(\frac{1}{1} \text{KI}\right)}{1000}$$

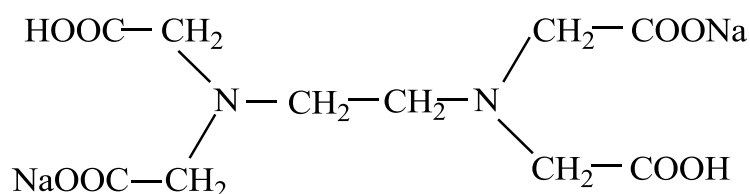
$$w(\text{KI}) = \frac{m(\text{KI})}{m(\text{наважки})} \cdot 100\%$$



### 3.4. Комплексонометричне титрування (хелатометрія)

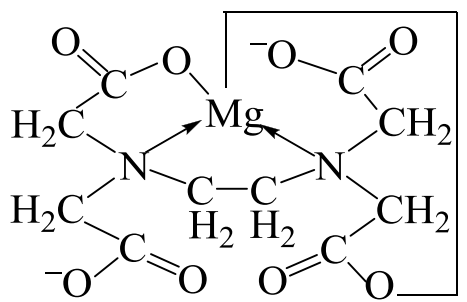
Комплексонометрія – методи аналізу, які базуються на реакціях, що супроводжуються утворенням комплексних сполук катіонів з органічними реактивами – комплексонами. Сполуки, що при цьому утворюються, називаються внутрішньоконплексними (кешньовидними, хелатами).

Комплексонометрія – найчастіше є похідними поліамінополікарбонових кислот. Серед комплексонометричних найпоширенішими є комплексон II (етилендіамінтетраоцтова кислота) та її динатрієва сіль – комплексон III (трилон Б):



Завдяки такій будові ці сполуки здатні утворювати одразу декілька координаційних зв'язків з йонами металів – комплексоутворювачів.

Na-ЕДТА (трилон Б) утворює з багатьма катіонами стійкі малодисоційовані розчинні у воді внутрішньоконплексні солі. Наприклад:

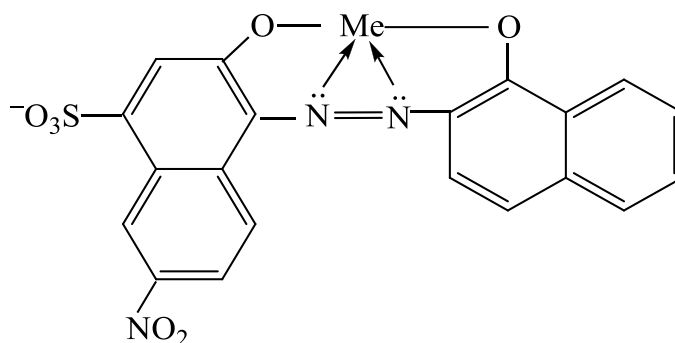


Реакції між комплексоном і йонами металів комплексоутворювачів проходять стехіометрично.

Стійкість комплексів катіонів металів з трилоном Б у значній мірі залежить від природи металу та рН середовища. Наприклад,  $\text{Fe}^{3+}$ -іони з трилоном Б утворюють дуже стійкі комплекси і можуть бути визначені в кислому середовищі. Більшість катіонів у цих умовах утворюють менш стійкі комплексні сполуки, тому їх визначення проводять у присутності амоніачного буферного розчину (рН = 8,0-9,0), який зв'язує гідроген-іони, що утворюються внаслідок реакції. Як титранти використовують розчини трилону Б 0,02-0,1 молярної концентрації.

Незалежно від характеру катіона і ступеня його окиснення взаємодія його з комплексом відбувається у молярних співвідношеннях 1:1 – один моль трилону Б взаємодіє з 1 моєм будь-якого катіона. Отже, у даному випадку фактор еквівалентності трилону Б і фактор еквівалентності будь-якого катіона становлять  $\frac{1}{1}$ , тобто молярні маси еквівалентів трилону Б і катіона дорівнюють їх молярним масам відповідно.

Для фіксування кінцевої точки титрування у комплексометрії застосовують металохромні індикатори, що теж являють собою комплекси і утворюють з досліджуваними катіонами хелати, але менш стійкі, ніж комплекс йона металу з трилоном Б. При досягненні точки еквівалентності відбувається руйнування комплексу йона металу з індикатором і розчин набуває забарвлення звільненого індикатора. Як індикатори при комплексометричних титруваннях часто застосовують барвники: кислотний хром темно-синій, кислотний хромоген чорний спеціальний (інакше еріохром чорний Т), ксиленоловий оранжевий і інші. Наприклад: еріохром чорний Т утворює з катіонами комплекси, що мають у лужному середовищі червоно-фіолетове забарвлення:



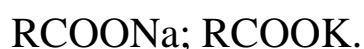
При додаванні до цього розчину робочого розчину трилону Б катіон металу переходить із комплексу його з індикатором до більш стійкого комплексу з трилоном Б і в точці еквівалентності забарвлення розчину стає синім (забарвлення вільного індикатора). Комплекси катіонів металів з трилоном Б безбарвні.

У комплексометрії застосовують пряме, зворотне титрування, титрування замісника. Прямим титруванням трилоном Б визначають жорсткість води,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  та інші.

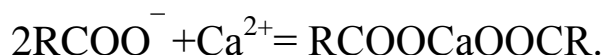
## Лабораторна робота 16

### *Визначення жорсткості води методом комплексонометричного титрування*

Жорсткість води обумовлена наявними в ній так званих катіонів жорсткості, які з вищими жирними кислотами дають нерозчинні солі. Мила – це суміш натрієвих або калієвих солей вищих жирних кислот:



При взаємодії з катіонами жорсткості ці розчинні солі перетворюються в нерозчинні. Наприклад:



Нерозчинні солі вищих жирних кислот не мають поверхнево-активних властивостей і тому не придатні як миючі засоби.

Катіони жорсткості не тільки унеможливають застосування мила, а також утворюють нерозчинні карбонати, фосфати і інші нерозчинні сполуки, які відкладаються на стінках водопровідних труб, установок, що працюють на воді. Це призводить до закупорки водопровідних труб, зменшення теплопередачі приладів і установок, у яких нагрівається вода.

Розрізняють загальну, постійну і тимчасову жорсткість води. Загальна жорсткість води обумовлена розчинними солями металів жорсткості незалежно від характеру аніона цих солей. Наприклад:  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Постійна жорсткість води обумовлена наявністю у воді розчинних солей металів жорсткості з усіма аніонами, крім гідрокарбонат-аніона.

Тимчасова жорсткість води обумовлена розчинними гідрокарбонатами металів жорсткості –  $\text{Me}(\text{HCO}_3)_n$ . В основному це гідрокарбонати Кальцію і Магнію. Тимчасовою ця жорсткість називається тому, що вона може бути усунена переведенням розчинних гідрокарбонатів у нерозчинні карбонати при нагріванні і вода при цьому пом'якшується:



## I. Приготування та стандартизація розчину комплексону III

Кристалічний трилон Б містить 2 молекули кристалізаційної води –  $\text{Na-EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Трилон Б не відповідає вимогам до первинних стандартів і приготувати робочий титрований розчин його за наважкою неможливо.

Спочатку готують розчин трилону Б з приблизною концентрацією  $0,05$  моль/дм<sup>3</sup>. Як вже зазначалось, фактор еквівалентності трилону Б = 1. Отже,  $M(\frac{1}{1} \text{ трилону Б}) = M(\text{трилону Б}) = 372,239$  г/моль.

Розраховують масу наважки трилону Б для приготування розчину заданого об'єму і заданої концентрації. Нехай, наприклад, треба приготувати  $1\text{дм}^3$  розчину трилону Б. Тоді:

$$\begin{aligned} m(\text{Na-EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) &= \\ &= \frac{c(\frac{1}{1} \text{ Na-EDTA}) \cdot V(\text{Na-EDTA(p)}) \cdot M(\frac{1}{1} \text{ Na-EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{1000} = \\ &= \frac{0,05 \cdot 1000 \cdot 372,239}{1000} = 18,6 \text{ г} \end{aligned}$$

Приготувати розчин трилону Б можна також з фіксаналу.

Зберігати розчин трилону Б краще в пластикових посудинах. У них не відбувається зміна титру розчину трилону Б. Посудини із м'якого скла для цієї мети непридатні, оскільки через незначний проміжок часу з поверхні скла переходить у розчин значна кількість йонів лужноземельних і інших заважаючих металів, що призводить до зміни концентрації титрованого розчину трилону Б.

Для стандартизації робочого розчину трилону Б використовують установочний титрований розчин  $\text{MgSO}_4$  з молярною концентрацією еквівалента  $0,0500$  моль/дм<sup>3</sup>, який готують з фіксаналу.

Для цього вміст ампули ( $0,1$  моль-екв) кількісно переносять у мірну колбу на  $1\text{дм}^3$ , розчиняють дистильованою водою, доводять об'єм колби до риски водою, ретельно перемішують. Оскільки в ампулі фіксаналу міститься  $0,1$  моль-екв.  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  за умови, що фактор еквівалентності становить  $\frac{1}{2}$ , то у разі, коли фактор еквівалентності  $\text{MgSO}_4 = \frac{1}{1}$  (у хелатометрії) вміст моль-екв. буде  $0,05$ .

Отже, розчинивши вміст фіксаналу і довівши об'єм до  $1\text{дм}^3$  отримаємо титрований розчин  $\text{MgSO}_4$  з молярною концентрацією еквівалента  $0,0500$  моль/дм<sup>3</sup>.

Якщо установочний титрований розчин готують за наважкою кристалічного  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , то розраховують масу наважки наступним способом:

$$c(\frac{1}{2} \text{MgSO}_4) = 0,0500 \text{ моль / дм}^3;$$

$$M(\frac{1}{2} \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = M(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 246,47 \text{ г / моль};$$

$$V(\text{MgSO}_4(\text{p})) = 100 \text{ см}^3.$$

$$m(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\frac{1}{2} \text{MgSO}_4) \cdot V(\text{MgSO}_4(\text{p})) \cdot M(\frac{1}{2} \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})}{1000} =$$

$$= \frac{0,05 \cdot 100 \cdot 246,47}{1000} = 1,2324 \text{ г}$$

На аналітичних терезах зважують кристалічний магній сульфат так, щоб практично взята маса дуже мало відрізнялася від розрахованої.

Практично взятую наважку кількісно переносять у мірну колбу на  $100 \text{ см}^3$ , розчиняють у дистильованій воді, доводять водою до риски колби, ретельно перемішують. Уточнюють концентрацію отриманого розчину за формулою:

$$c(\frac{1}{2} \text{MgSO}_4) = \frac{m(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})_{\text{практична}} \cdot 1000}{V(\text{MgSO}_4(\text{p})) \cdot M(\frac{1}{2} \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})}$$

Відбирають піпеткою  $10 \text{ см}^3$  отриманого стандартного розчину  $\text{MgSO}_4$ , переносять у колбу для титрування, додають до цього розчину за допомогою мірної пробірки близько  $5 \text{ см}^3$  амонійного буферного розчину ( $\text{pH} \sim 9,0$ ). До розчину у колбі вносять індикатор еріохром чорний Т у кристалічному вигляді на кінчику шпателя приблизно 20-30 мг. При цьому вміст колби набуде рожево-фіолетового забарвлення. Індикатора слід додати стільки, щоб інтенсивність забарвлення розчину у колбі для титрування була не дуже великою. У разі надлишку індикатора буде нечіткий перехід забарвлення розчину.

Індикатор готують змішуючи кристалічний еріохром чорний Т з індиферентним наповнювачем—кристалічним  $\text{NaCl}$  чи  $\text{KCl}$  у співвідношенні 1: 200. Цю суміш ретельно розтирають у ступці.

Бюретку заповнюють робочим розчином трилону Б, концентрацію якого треба встановити. Титрують до різкої зміни забарвлення вмісту колби для титрування з рожево-фіолетового до синього від одної краплі доданого розчину трилону Б.

### Результат титрування

| Об'єм установочного титрованого розчину MgSO <sub>4</sub> , взятий на титрування, см <sup>3</sup> | Об'єм робочого розчину трилону Б, що пішов на титрування, см <sup>3</sup> |
|---|---|
| V <sub>1</sub> – 10   | V <sub>1</sub> –  |
| V <sub>2</sub> – 10   | V <sub>2</sub> –  |
| V <sub>3</sub> – 10   | V <sub>3</sub> –  |
| V <sub>сер.</sub> – 10  | V <sub>сер.</sub> –   |

### Розрахунки концентрації розчину трилону Б

$$c(\frac{1}{4} \text{ трилону Б}) \cdot V(\text{трилону Б}(p)) = c(\frac{1}{4} \text{ MgSO}_4) \cdot V(\text{MgSO}_4(p)) ;$$

$$c(\frac{1}{4} \text{ трилону Б}) = \frac{c(\frac{1}{4} \text{ MgSO}_4) \cdot V(\text{MgSO}_4(p))}{V(\text{трилону Б}(p))} .$$

### 2. Визначення загальної жорсткості води

У мірну колбу на 100см<sup>3</sup> вносять до риски досліджуваної води, потім цю воду переносять у велику конічну колбу (на 250см<sup>3</sup>) для титрування, додають 10см<sup>3</sup> амонійного буферного розчину і кристалічний індикатор еріхром чорний Т у такій кількості, щоб червоно-фіолетове забарвлення вмісту колби не було дуже інтенсивним. Суміш нагрівають до температури близько 40°C. При цій температурі перехід забарвлення розчину буде більш чітким.

Титрують робочим титрованим розчином комплексу III до переходу забарвлення вмісту колби в синє.

### Результати титрування

| Об'єм досліджуваної води, взятий на титрування, см <sup>3</sup> | Об'єм розчину трилону Б, що пішов на титрування, см <sup>3</sup> |
|---|--|
| V <sub>1</sub> – 100  | V <sub>1</sub> –   |
| V <sub>2</sub> – 100  | V <sub>2</sub> –   |
| V <sub>3</sub> – 100  | V <sub>3</sub> –   |
| V <sub>сер.</sub> – 100   | V <sub>сер.</sub> –  |

### Розрахунки за результатами титрування

Загальна жорсткість води виражається в ммоль/дм<sup>3</sup> йонів Ca<sup>2+</sup> і Mg<sup>2+</sup>.

$$c(\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}) = \frac{c(\frac{1}{1} \text{ трилонуБ}) \cdot V(\text{трилонуБ}(p)) \cdot 10^3}{V(\text{H}_2\text{O})}$$

Для дослідження взяти воду з різних джерел для порівняння.

За ступенем жорсткості вода поділяється на:

- дуже м'яка вода – до 2ммоль-екв./дм<sup>3</sup>;
- м'яка вода – до 4ммоль-екв./дм<sup>3</sup>;
- вода середньої жорсткості – 4-8ммоль-екв./дм<sup>3</sup>;
- жорстка вода – 8-12ммоль-екв./дм<sup>3</sup>;
- дуже жорстка вода – більше 12ммоль-екв./дм<sup>3</sup>.

## Лабораторна робота 17

### *Визначення масової частки магній сульфату у технічному продукті*

Наважку технічного зразка розраховують виходячи з того, який об'єм розчину технічного магній сульфату буде приготовано і якої концентрації. Нехай необхідний об'єм досліджуваного розчину – 100см<sup>3</sup>; концентрація – порядку 0,05 моль/дм<sup>3</sup>. Тоді :

$$m(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})_{\text{техн.}} = \frac{c(\frac{1}{1} \text{ MgSO}_4) \cdot V(\text{MgSO}_4(p)) \cdot M(\frac{1}{1} \text{ MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})}{1000} =$$

$$= \frac{0,05 \cdot 100 \cdot 246,47}{1000} = 1,2324 \text{ г}$$

Беруть наважку, яка за масою повинна мало відрізнятись від розрахованої, кількісно переносять у мірну колбу на 100см<sup>3</sup>, розчиняють у дистильованій воді, доводять водою до риски колби, ретельно перемішують.

Уточнюють концентрацію отриманого розчину:

$$c(\frac{1}{1} \text{ MgSO}_4) = \frac{m(\text{наважки})_{\text{пр.}} \cdot 1000}{V(\text{MgSO}_4(p)) \cdot M(\frac{1}{1} \text{ MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})}$$

Відбирають аліквоту (10см<sup>3</sup>) в колбу для титрування, додають 8-10см<sup>3</sup> амоніачного буферного розчину, вносять кристалічний індикатор еріохром чорний Т у такій кількості, щоб червоно-фіолетове забарвлення розчину було не дуже інтенсивне.

Титрують робочим розчином комплексу III до зміни забарвлення розчину в колбі на синє від одної краплі доданого робочого розчину.

## Результати титрування

| Об'єм досліджуваного розчину магній сульфату, взятий на титрування, см <sup>3</sup> | Об'єм робочого титрованого розчину комплексону (III), що пішов на титрування, см <sup>3</sup> |
|---|---|
| $V_1 - 10$  | $V_1 -$   |
| $V_2 - 10$  | $V_2 -$   |
| $V_3 - 10$  | $V_3 -$   |
| $V_{\text{сер.}} - 10$  | $V_{\text{сер.}} -$   |

### Розрахунки за результатами титрування

$$c(\frac{1}{1} \text{MgSO}_4) \cdot V(\text{MgSO}_4(\text{p})) = c(\frac{1}{1} \text{ трилону Б}) \cdot V(\text{трилону Б}(\text{p})),$$

$$c(\frac{1}{1} \text{MgSO}_4) = \frac{c(\frac{1}{1} \text{ трилону Б}) \cdot V(\text{трилону Б}(\text{p}))}{V(\text{MgSO}_4(\text{p}))_{\text{алікв.}}}$$

$$m(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\frac{1}{1} \text{MgSO}_4) \cdot V(\text{MgSO}_4(\text{p}))_{\text{загальн.}} \cdot M(\frac{1}{1} \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})}{1000}$$

$$w(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})}{m(\text{наважки})} \cdot 100\%$$

## Лабораторна робота 18

### *Комплексонометричне визначення сульфід-іонів у розчині*

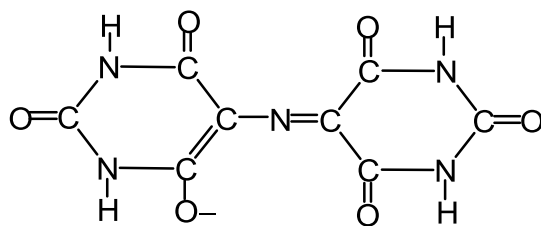
Кількісно визначити вміст сульфід-іонів у розчині можна методом непрямого комплексонометричного титрування.

Досліджуваний розчин сульфиду лужного металу вносять піпеткою в нейтральний чи слабко кислий розчин солі Купруму, взятий у точно відомому надлишку. Сульфід-іони зв'язуються  $\text{Cu}^{2+}$ -іонами в малорозчинний купрум сульфід,  $D(\text{CuS}) = 4 \cdot 10^{-38}$ .  $\text{CuS}$  практично нерозчинний у воді, розведених розчинах кислот.

Утворений чорний осад купрум сульфиду відфільтровують, а надлишок у фільтраті  $\text{Cu}^{2+}$ -іонів титрують розчином ЕДТА у присутності металоіндикатора мурексиду. За наявності у досліджуваному розчині незначної кількості  $\text{S}^{2-}$ -іонів відфільтровувати осад  $\text{CuS}$  не обов'язково.

Мурексид – барвник, що являє собою амонійну сіль пурпурової кислоти. Аніон мурексиду має таку будову:

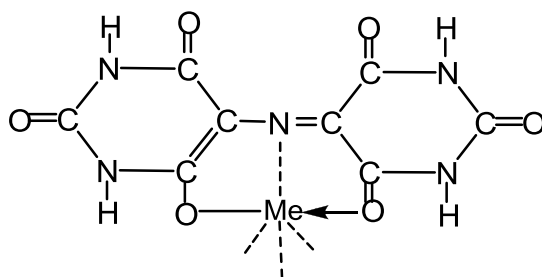




Забарвлення аніона – червоно-фіолетове. Від’ємний заряд не на одному атомі Оксигену, а рівномірно розподілений між чотирма атомами Оксигену в центральній частині молекули. Вільна пурпурова кислота має жовте забарвлення, утворюється тільки при додаванні сильних мінеральних кислот і швидко розкладається із зменшенням рН розчину.

При підвищенні рН розчину від аніона мурексиду відщеплюється ще два протона від аміногрупи. У зв’язку з цим, оскільки в молекулі барвника є чотири аміногрупи, аніон мурексиду позначають скороченою формулою  $\text{H}_4\text{Ind}^-$ . Переходи  $\text{H}_4\text{Ind}^- \rightarrow \text{H}_3\text{Ind}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{Ind}^{3-}$  супроводжуються зміною червоно-фіолетового забарвлення в синьо-фіолетове.

Здатність мурексиду утворювати металокомплекси обумовлена будовою його молекули, що дає можливість утворення двох п’ятичленних хелатних комплексів при його взаємодії з йоном металу внаслідок одночасного координування йона металу з центральним атомом Нітрогену та двома атомами Оксигену:



Металокомплекс мурексиду

Максимум поглинання комплексу мурексиду з йонами  $\text{Cu}^{2+}$  спостерігається при рН=8 і  $\lambda=460$  нм.

Розчини сульфідів лужних металів можуть містити тіосульфат-іони та сульфат-іони, проте вони не заважають визначенню  $\text{S}^{2-}$ -іонів, оскільки при цьому не утворюється малорозчинних солей Купруму. При комплексонометричному методі визначається фактичний вміст тільки сульфід-іонів.

### Хід аналізу

У конічну колбу на  $100\text{см}^3$  вносять точно  $15\text{см}^3$  титрованого розчину купрум сульфату з  $c(\frac{1}{1}\text{CuSO}_4)=0,01\text{моль/дм}^3$ . До цього розчину піпеткою додають  $5\text{см}^3$  досліджуваного розчину, що містить близько  $0,30\text{мг/см}^3$  сульфід-іонів, перемішують. Осад  $\text{CuS}$  відфільтровують. Осад на фільтрі промивають декілька разів невеликими порціями дистильованої води. Фільтрат переносять у конічну колбу на  $250\text{см}^3$ , додають дистильованої води приблизно до  $100\text{см}^3$ , вносять на кінчику шпателя кристалічний мурексид (у масовому співвідношенні мурексид: $\text{NaCl}_{\text{крист.}}=1:100$ ), розчиняють індикатор і титрують розчином ЕДТА ( $c(\frac{1}{1}\text{трилону Б})=0,01\text{ моль/дм}^3$ ) до чіткої зміни забарвлення розчину. Зміна забарвлення мурексиду в процесі титрування  $\text{Cu}^{2+}$ -іонів при різних значеннях рН буде такою:

- при рН=11 – жовте → фіолетове;
- при рН=9 – жовте→червоно-фіолетове;
- при рН=6 – оранжеве → червоне.

### Розрахунки за результатами титрування

$$c(\frac{1}{1}\text{ трилону Б}) \cdot V(\text{трилону Б}(p)) = c_2(\frac{1}{1}\text{ Cu}^{2+}) \cdot V(\text{Cu}^{2+}(p)),$$

$$c_2(\frac{1}{1}\text{ Cu}^{2+}) = \frac{c(\frac{1}{1}\text{ трилону Б}) \cdot V(\text{трилону Б}(p))}{V(\text{Cu}^{2+}(p))} \text{ моль/дм}^3,$$

де  $c_2(\frac{1}{1}\text{ Cu}^{2+})$  – концентрація  $\text{Cu}^{2+}$ -іонів у взятому для аналізу розчині  $\text{CuSO}_4$  після зв'язування сульфід-іонів досліджуваного розчину, моль/дм<sup>3</sup>;

$c(\frac{1}{1}\text{ трилону Б})$  – концентрація титранту, моль/дм<sup>3</sup>;

$V(\text{трилону Б}(p))$  – об'єм розчину трилону Б, що пішов на титрування залишку  $\text{Cu}^{2+}$ -іонів у взятому розчині після осадження  $\text{S}^{2-}$ -іонів, см<sup>3</sup>;

$V(\text{Cu}^{2+}(p))$  – об'єм розчину  $\text{CuSO}_4$ , взятого для аналізу, см<sup>3</sup>.

Масу сульфід-іонів у взятому для аналізу об'ємі досліджуваного розчину розраховують за формулою:

$$m(\text{S}^{2-}) = \frac{(c_1 - c_2)\text{Cu}^{2+} \cdot m\text{M}(\frac{1}{1}\text{S}^{2-}) \cdot V(\text{S}^{2-}(p))}{1000},$$

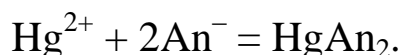
де  $m(\text{S}^{2-})$  – маса сульфід-іонів у взятому для аналізу об'ємі досліджуваного

розчину, мг;  
 $c_1(\frac{1}{1} \text{Cu}^{2+})$  – концентрація вихідного розчину  $\text{CuSO}_4$ , взятого для дослідження, моль/дм<sup>3</sup>;  
 $c_2(\frac{1}{1} \text{Cu}^{2+})$  – концентрація  $\text{Cu}^{2+}$ -іонів у взятому для аналізу розчині  $\text{CuSO}_4$  після осадження  $\text{S}^{2-}$ -іонів досліджуваного розчину, моль/дм<sup>3</sup>;  
 $mM(\frac{1}{1} \text{S}^{2-})$  – мілімолярна маса сульфід-іонів, мг/моль;  
 $V(\text{S}^{2-}(\text{p}))$  – об'єм досліджуваного розчину, взятий для визначення сульфід-іона, см<sup>3</sup>.

$$m(\text{S}^{2-}) = \frac{(0,01 - c_2)(\frac{1}{1} \text{Cu}^{2+}) \cdot 32 \cdot 5}{1000} \text{ мг.}$$

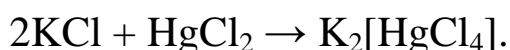
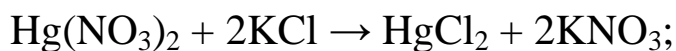
### 3.4.2. Меркуриметрія

Меркуриметричний метод титриметричного аналізу базується на реакції меркурій (II)-іонів з деякими аніонами з утворенням малодисоційованих солей:



За цим методом визначають йони  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  і деякі інші.

Як робочий розчин у меркуриметрії найбільш часто застосовують розчин  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . Оскільки меркурій(II) нітрат є нестабільною сполукою і не відповідає вимогам до первинних стандартів, спочатку готують робочий розчин з приблизною молярною концентрацією еквівалента 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, а потім цей розчин стандартизують за допомогою установочної речовини – первинного стандарту  $\text{NaCl}$  чи  $\text{KCl}$ :

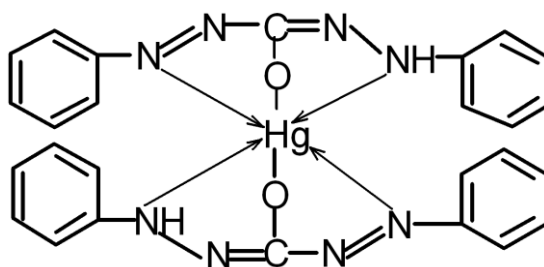


Рівновага при титруванні хлориду розчином меркурій (II) нітрату буде визначатися концентраціями реагентів і константою нестійкості  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ :

$$K_n([\text{HgCl}_4]^{2-}) = \frac{[\text{Hg}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^4}{[[\text{HgCl}_4]^{2-}]} = 1,2 \cdot 10^{-15}$$

Для визначення кінця титрування у меркуриметрії застосовують індикатори натрій нітропрурид, дифенілкарбазид, дифенілкарбазон.

Дифенілкарбазон з  $\text{Hg}^{2+}$ -іонами утворює сполуку, що має синє забарвлення.




---

## Лабораторна робота 19

---

### *Приготування та стандартизація робочого розчину $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$*

Для приготування  $1\text{дм}^3$  розчину меркурій (II) нітрату з приблизною концентрацією  $c(\frac{1}{2}\text{Hg}(\text{NO}_3)_2)=0,1\text{моль/дм}^3$  беруть близько  $17\text{г}$   $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . Наважку через лійку переносять у мірну колбу на  $1\text{дм}^3$ , додають  $20\text{см}^3$  розчину нітратної кислоти ( $c(\frac{1}{4}\text{HNO}_3) = 6,0\text{ моль/дм}^3$ ) для розчинення солі. Після розчинення наважки додають дистильовану воду до риски і ретельно перемішують.

Стандартизують приготований розчин за натрій хлоридом чи калій хлоридом.

Розраховують масу  $\text{NaCl}$  для приготування  $100\text{см}^3$  установочного титрованого розчину з  $c(\frac{1}{4}\text{NaCl}) = 0,1000\text{ моль/дм}^3$  за формулою:

$$m(\text{NaCl}) = \frac{c(\frac{1}{4}\text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl}(p)) \cdot M(\frac{1}{4}\text{NaCl})}{1000} = \frac{0,1000 \cdot 100 \cdot 58,5}{1000} = 0,5850\text{г} ;$$

$$M(\frac{1}{4}\text{NaCl}) = 58,5\text{г/моль} .$$

Беруть наважку  $\text{NaCl}$  близьку до розрахованої, переносять без втрат у мірну колбу на  $100\text{см}^3$ , розчиняють у дистильованій воді, доводять водою до риски колби, ретельно перемішують.

Уточнюють концентрацію отриманого розчину за формулою:

$$c(\frac{1}{4}\text{NaCl}) = \frac{m(\text{наважки})_{\text{пр}} \cdot 1000}{V(\text{NaCl}(p)) \cdot M(\frac{1}{4}\text{NaCl})}$$

Піпеткою відбирають аліквоту установочного титрованого розчину  $\text{NaCl}$  об'ємом  $10\text{см}^3$ , переносять у колбу для титрування, додають

0,3см<sup>3</sup> спиртового розчину змішаного індикатора і титрують робочим розчином Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> до незникаючого фіолетового забарвлення вмісту колби.

Для приготування змішаного індикатора беруть дифенілкарбазон масою 0,5г і бромфенолової синій масою 0,05г, розчиняють у 100см<sup>3</sup> етанолу. Зберігають у добре закритій посудині з темного скла.

Рекомендується індикатор додавати не з початку титрування, а перед кінцем, щоб чіткіше відбувалась зміна забарвлення. Необхідно мати на увазі, що при титруванні з рН < 2,5 забарвлення не з'являється, а при рН = 3,0 поява забарвлення запізнюється.

### Результати титрування

| Об'єм установочного розчину NaCl, взятий на титрування, см <sup>3</sup> | Об'єм робочого розчину Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , що пішов на титрування, см <sup>3</sup> |
|---|--|
| V <sub>1</sub> – 10   | V <sub>1</sub> –   |
| V <sub>2</sub> – 10   | V <sub>2</sub> –   |
| V <sub>3</sub> – 10   | V <sub>3</sub> –   |
| V <sub>сер.</sub> – 10  | V <sub>сер.</sub> –  |

### Розрахунки точної молярної концентрації еквівалента робочого розчину Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> за результатами титрування

$$c(^{1/2}\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) \cdot V(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2(\text{p})) = c(^{1/1}\text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl}(\text{p}));$$

$$c(^{1/2}\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = \frac{c(^{1/1}\text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl}(\text{p}))}{V(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2(\text{p}))}$$

## Лабораторна робота 20

### *Визначення хлорид-іонів у воді з різних джерел меркуриметричним титруванням*

Визначенню хлоридів у поверхневих та стічних водах заважають Br<sup>-</sup>, Γ, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup>, SCN<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, Fe<sup>3+</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Визначення хлоридів у забарвлених і дуже забруднених органічними речовинами стічних водах проводять після попереднього випарювання вод у лужному середовищі досуха. Залишок після випарювання злегка прожарюють, розчиняють у гарячій дистильованій воді.

Fe<sup>3+</sup>-іони при концентраціях, що перевищують 10мг/дм<sup>3</sup>, треба зв'язувати, додаючи декілька крапель розчину Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (w = 5 %).

Визначенню хлоридів у воді заважають також йони Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> в концентраціях, що перевищують 100 мг/дм<sup>3</sup>.

Броміди і йодиди титруються разом з хлоридами. У їх присутності цей метод дає загальний вміст усіх галогенід-іонів.

Роботи по визначенню хлоридів за цим методом повинні проводитись з дотриманням правил техніки безпеки роботи із стічними водами та отруйними речовинами. Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – отрута.

### Хід визначення

Відміряють циліндром 100см<sup>3</sup> досліджуваної води, переносять у колбу для титрування на 250см<sup>3</sup>, додають 0,3см<sup>3</sup> змішаного індикатора (дифенілкарбозон + бромфеноловий синій). Якщо вміст колби при цьому забарвлюється в жовтий колір, то додають краплинами розчин натрій гідроксиду (с(NaOH) = 0,1 моль/дм<sup>3</sup>) до зміни забарвлення на синє, після чого вводять краплинами розчин нітратної кислоти (с(HNO<sub>3</sub>) = 0,2 моль/дм<sup>3</sup>) до появи жовтого забарвлення, додатково додають 1см<sup>3</sup> розчину нітратної кислоти такої ж концентрації і титрують робочим розчином Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> до появи фіолетового забарвлення вмісту колби.

Якщо після додавання змішаного індикатора досліджувана вода забарвлюється в синій колір, то, без додавання розчину натрій гідроксиду, вводять краплинами розчин нітратної кислоти (с(HNO<sub>3</sub>) = 0,2 моль/дм<sup>3</sup>) до появи жовтого забарвлення і роблять далі, як вказано вище.

Якщо концентрація хлоридів більше 100мг/дм<sup>3</sup>, то для визначення беруть не 100см<sup>3</sup> води, а менший об'єм.

Проводять сліпе визначення зі 100см<sup>3</sup> дистильованої води, яку обробляють так само, як і досліджувану.

Тоді V(Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (p)), що пішов на титрування, становитиме:

$$V(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 (\text{p})) = V(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 (\text{p}))_{\text{досл.води}} - V(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 (\text{p}))_{\text{дист.води}}$$

## Результати титрування

| Об'єми досліджуваної та дистильованої води, взяті на титрування, см <sup>3</sup> | Об'єм робочого титрованого розчину Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , що пішов на титрування |                                     |
|--|---|-------------------------------------|
|  | досліджуваної води, см <sup>3</sup>   | дистильованої води, см <sup>3</sup> |
| V <sub>1</sub> – 100   | V <sub>1</sub> –  | V <sub>1</sub> –                    |
| V <sub>2</sub> – 100   | V <sub>2</sub> –  | V <sub>2</sub> –                    |
| V <sub>3</sub> – 100   | V <sub>3</sub> –  | V <sub>3</sub> –                    |
| V <sub>сер.</sub> – 100  | V <sub>сер.</sub> –   | V <sub>сер.</sub> –                 |

### Розрахунки за результатами титрування

$$M(\text{Cl}^-) = M\left(\frac{1}{2} \text{Cl}^-\right) = 35,45 \text{ г/моль};$$

$$c\left(\frac{1}{2} \text{Cl}^-\right) =$$

$$= \frac{c\left(\frac{1}{2} \text{Hg}(\text{NO}_3)_2\right) \cdot (V(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2(p))_{\text{досл. води}} - V(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2(p))_{\text{дист. води}}) \cdot 1000 \cdot M(\text{Cl}^-)}{V(\text{H}_2\text{O}_{\text{досл.}})}$$

$$= \text{мг/дм}^3$$

### 4.1. Фотоколориметрія

Цей метод базується на використанні об'єднаного закону світлопоглинання Бугера-Ламберта-Бера:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \chi \cdot c \cdot l.$$

де  $I_0$  – інтенсивність світлового потоку, що падає на розчин речовини;

$I$  – інтенсивність світлового потоку, що пройшов через розчин речовини;

$\chi$  – показник поглинання розчину;

$c$  – концентрація досліджуваного розчину, моль/дм<sup>3</sup>;

$l$  – товщина шару розчину, через який проходить світло, см.

Величина  $\lg \frac{I_0}{I}$  називається оптичною густиною і позначається літерою  $D$ .

Показник поглинання  $\chi$  – константа для кожної речовини при певній довжині хвилі світла. Вона дорівнює оптичній густині розчину з товщиною шару в 1 см і концентрацією розчину в 1 моль/дм<sup>3</sup>. Якщо концентрацію виражають в моль/дм<sup>3</sup>, тоді  $\chi$  позначають через  $\varepsilon$  і називають молярним коефіцієнтом екстинкції. Отже,  $D = \varepsilon \cdot c \cdot l$ .

Молярний коефіцієнт поглинання  $\varepsilon$  характеризує внутрішні властивості речовини і не залежить від об'єму розчину, товщини шару та інтенсивності освітлення.

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 виражається у вигляді графічної залежності оптичної густини  $D$  або молярного коефіцієнта поглинання  $\varepsilon$  від частоти  $\nu$  або довжини хвилі  $\lambda$  падаючого світла.

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'язано з постійністю величини коефіцієнта світлопоглинання у певному інтервалі довжин хвиль, які отримують за допомогою світлофільтрів. Вони дозволяють виділити порівняно вузький інтервал довжин хвиль в області зони поглинання досліджуваної речовини.

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  $0,01 \text{ моль/дм}^3$ .

Відхилення від цього закону спостерігається у тому разі, коли у розчині присутні домішки інших речовин, коли досліджувана речовина гідролізується з утворенням гідрокомплексів, гідроксидів, взаємодіє з розчинником з утворенням кислих солей і ін.

У фотоколориметрії досліджуються тільки забарвлені речовини. Інтенсивність немонохроматичного випромінювання з вузьким діапазоном довжин хвиль, 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 %.

Світлофільтри вибирають таким чином, щоб максимум поглинання світла розчином відповідав мінімуму поглинання світлофільтра. Робота в області максимуму світлопоглинання забезпечує найбільш високу чутливість визначення. Бажано також, щоб чутливість приймача випромінювання (фотоелемента чи фотодіода) в області аналітичної довжини хвилі була максимальною.

Мінімальна похибка визначення на фотоелектроколориметрі буде тоді, коли оптична густина розчину знаходиться в інтервалі  $0,2-0,7$ .

***Фотоколориметричне визначення загального вмісту  
ферум (II) і ферум(III) у воді***

Ферум є постійним компонентом природних вод, в яких цей елемент міститься у формі сполук Fe(II) та Fe(III) у розчиненому, колоїдному та у стані зависей. Істинно розчинену та колоїдну форми Феруму визначають одночасно. Розчинені форми Феруму представлені у вигляді йонів, у вигляді гідрокомплексів та комплексів з неорганічними і органічними комплексоутворюючими речовинами природних вод. Полімерні та зв'язні з органічними сполуками форми Феруму перед аналізом переводять у йонний стан кип'ятінням проби води з кислотою. Йонні форми Феруму визначають фотометрично з тіоціанатом, сульфосаліциловою кислотою, з 1,10- фенантроліном.

**Визначення загального вмісту Fe (II) та Fe (III) з тіоціанатом**

Усі форми Феруму у нефільтрованій пробі води розчиняють у кислоті і окисненням переводять у Fe<sup>3+</sup>. У цій формі Ферум у кислому середовищі реагує з тіоціанат-іонами з утворенням комплексів криваво-червоного кольору:



Інтенсивність забарвлення пропорційна концентрації Fe<sup>3+</sup> в інтервалі 0,05–4,0 мг/дм<sup>3</sup>. Тіоціанатні комплекси Fe<sup>3+</sup> є нестійкими і тому інтенсивність їх забарвлення сильно залежить від концентрації SCN<sup>-</sup> - іонів.

Через це при побудові калібрувального графіка та визначенні Fe<sup>3+</sup> треба дотримуватись точно однакової концентрації тіоціанат-іонів. Чутливість методу становить 0,05мг Fe<sup>3+</sup>/дм<sup>3</sup>.

Визначенню заважають багато катіонів металів, наприклад Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, однак вони часто не знаходяться у природних водах або їх концентрація значно менша за концентрацію сполук Феруму.

Органічні речовини і стійкі комплекси Феруму розкладають випарюванням проби води з нітратною і сульфатною кислотами. Для цього 50см<sup>3</sup> досліджуваної води випарюють з 1см<sup>3</sup> концентрованої сульфатної і 1см<sup>3</sup> концентрованої нітратної кислоти до появи густих білих парів. Після цього пробу розбавляють дистильованою водою до 50см<sup>3</sup> і аналізують.

### Методика визначення

У широкогорлу колбу на  $200\text{--}250\text{см}^3$  вносять  $50\text{см}^3$  добре перемішаної проби води, яка містить не більше  $4,0\text{мг}$  Феруму в  $1\text{дм}^3$ . Якщо вміст Феруму у досліджуваній воді вищий, то беруть менший об'єм і розбавляють дистильованою водою до  $50\text{см}^3$ . Далі додають  $2,5\text{см}^3$  розбавленої сульфатної кислоти (1:2),  $2,5\text{см}^3$  розчину калій перманганату ( $c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)=0,02\text{моль/дм}^3$ ) і кип'ятять суміш протягом 3-5 хвилин доки не випарується приблизно  $5\text{см}^3$  рідини. До гарячого розчину додають невеликими частками розчин щавлевої кислоти ( $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)=0,1\text{моль/дм}^3$ ) до знебарвлення вмісту колби. Потім обережно додають розчин калій перманганату до повторної появи рожевого забарвлення. Якщо окиснений розчин каламутний, його після охолодження фільтрують і доводять об'єм до  $50\text{см}^3$ . Далі вносять розчин хлоридної кислоти (1:1) об'ємом  $2,5\text{см}^3$ , перемішують, додають  $5\text{см}^3$  розчину калій чи амоній тіоціанату, знову перемішують і одразу ж вимірюють оптичну густину розчину на фотоелектроколориметрі при  $\lambda=500\text{нм}$  проти контролю на реактиви (холостої проби). Холоста проба містить всі компоненти крім досліджуваної води, замість якої береться відповідний об'єм дистильованої води.

За калібрувальним графіком знаходять вміст Феруму в досліджуваній воді.

#### **Приготування стандартного розчину, що містить $\text{Fe}^{3+}$ - іони, та побудова калібрувального графіка**

Наважку  $0,864\text{г}$  хімічно чистого кристалічного препарату залізо-амонійного галуни  $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  вносять у мірну колбу на  $1000\text{см}^3$ , додають  $5\text{см}^3$  сульфатної кислоти ( $d=1,84\text{г/см}^3$ ), розчиняють у дистильованій воді і доводять об'єм до  $1\text{дм}^3$ . В  $1\text{см}^3$  отриманого розчину міститься  $0,1\text{мг}$   $\text{Fe}^{3+}$ - іонів.

Для побудови калібрувального графіка у мірні колби на  $50\text{см}^3$  піпеткою вносять послідовно  $0,5$ ;  $1,0$ ;  $2,0$ ;  $3,0$ ;  $4,0$ ;  $5,0\text{см}^3$  стандартного розчину солі Феруму, у кожену колбу додають по  $1\text{см}^3$  розведеної (1:1) нітратної кислоти і по  $5,0\text{см}^3$  розчину калій чи амоній тіоціанату ( $w=20\%$ ). Дистильованою водою доводять об'єм до риски, перемішують і зразу ж колориметрують у кюветах з  $t=10\text{мм}$  із світлофільтром  $\lambda=500\text{нм}$  (синій світлофільтр).

За значеннями оптичної густини  $D$  будують калібрувальний графік, відкладаючи на осі абсцис значення концентрації  $\text{Fe}^{3+}$ , а на осі ординат – величину  $D$ .

Вміст Феруму в досліджуваній воді в мг/дм<sup>3</sup> обчислюють за формулою :

$$c_x = \frac{a \cdot 1000}{V \cdot M(\frac{1}{4}Fe^{3+})},$$

$a$  – маса  $Fe^{3+}$ -іонів, знайдена за калібрувальним графіком, мг;

$V$  – об'єм проби води, см<sup>3</sup>.

Визначення вмісту Феруму(III) розчинної форми у вигляді тіоціанатного комплексу проводять таким же чином, як і загального вмісту, але пробу води попередньо фільтрують, не обробляючи кислотами і перманганатом.

---

## Лабораторна робота 22

---

### *Визначення нітратів у різних об'єктах колориметричним методом*

#### **1. Визначення нітратів у воді за реакцією з натрій саліцилатом колориметричним методом**

У середовищі сульфатної кислоти нітрат-іони утворюють з натрій саліцилатом суміш 3-нітросаліцилової та 5-нітросаліцилової кислот, солі яких у лужному середовищі мають жовте забарвлення.

Чутливість фотометричного визначення за цією реакцією становить 0,1мг  $NO_3^-$  в 1дм<sup>3</sup> води. Визначенню нітратів заважають забарвленні органічні сполуки, які відділяють обробкою води суспензією алюміній гідроксиду.

Визначенню заважають хлориди в кількості понад 200мг/дм<sup>3</sup>, йони Феруму при концентрації понад 5мг/дм<sup>3</sup>. Від катіонів, які заважають визначенню, можна звільнитися пропусканням проби води через катіоніт.

#### **Методика визначення**

До 10см<sup>3</sup> або іншого об'єму води, яка містить не більше 0,2мг  $NO_3^-$ , додають 1см<sup>3</sup> свіжовиготовленого 0,5%-го розчину натрій саліцилату і випарюють досуха у фарфоровій чашці на водяній бані. Після охолодження до сухого залишку додають 1см<sup>3</sup> концентрованої сульфатної кислоти і залишають стояти 10 хвилин. Потім вміст чашки розбавляють дистильованою водою, кількісно переносять у мірну колбу на 50см<sup>3</sup>, додають 7см<sup>3</sup> розчину натрій гідроксиду ( $c(NaOH)=10$ моль/дм<sup>3</sup>), доводять дистильованою водою до риски колби

і перемішують. Після охолодження знову доводять об'єм розчину до риски, перемішують і вимірюють його оптичну густину при  $\lambda=410\text{nm}$  проти холостої проби. Холоста проба обробляється так, як і дослідна, але містить досліджуваної води містить такий же об'єм дистильованої води.

За калібрувальним графіком знаходять вміст нітрат-іонів в досліджуваній воді.

Для побудови калібрувального графіка готують стандартні розчини, які містять 0; 0,005; 0,01; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20мг  $\text{NO}_3^-$ . Для цього відбирають 0;0,5;1,0;...20см<sup>3</sup> стандартного розчину калій нітрату з концентрацією 0,01мг/см<sup>3</sup>  $\text{NO}_3^-$  і доводять дистильованою водою або випарюють приблизно до 10см<sup>3</sup>. Потім проводять операції, як зазначено вище. Будується калібрувальний графік в координатах: D – вміст  $\text{NO}_3^-$ , мг.

Концентрацію нітрат-іонів у досліджуваній воді визначають за формулою:

$$c\left(\frac{1}{1}\text{NO}_3^-\right) = \frac{a \cdot 1000}{V \cdot M\left(\frac{1}{1}\text{NO}_3^-\right)} \text{ моль/дм}^3,$$

де  $a$  – маса нітрат-іонів, знайдена за калібрувальним графіком, мг;

$V$  – об'єм проби води взятий для аналізу, см<sup>3</sup>;

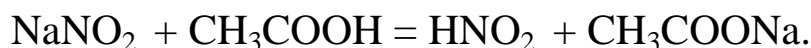
$M\left(\frac{1}{1}\text{NO}_3^-\right)$  – молярна маса еквівалента  $\text{NO}_3^-$ , моль/дм<sup>3</sup>.

## 2. Визначення нітратів у біологічних об'єктах

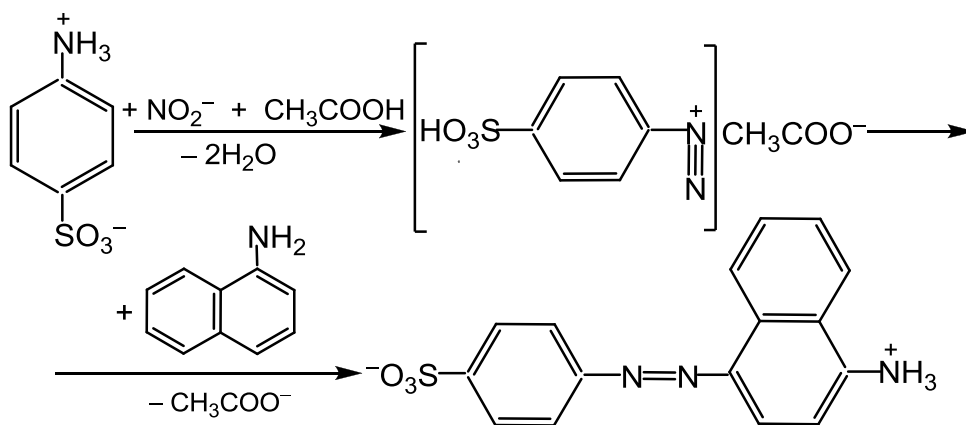
Нітрати екстрагують з біологічних об'єктів розчином оцтової кислоти ( $w=1\%$ ). В отриманому розчині нітрати відновлюються металічним цинком при  $\text{pH}=5,6$  до нітритів, які потім визначають колориметричним методом з реактивом Грісса.

Визначення за цим методом базується на утворенні азобарвника в реакції азосполучення *n*-сульфофенілдіазоній ацетату з  $\alpha$ -нафтіламіном.

Спочатку діазотують сульфанілову кислоту у середовищі ацетатної кислоти нітратною(III) кислотою в момент її утворення при взаємодії нітриту з кислотою:



При цьому утворюється діазосполука *n* – сульфофенілдіазоній ацетат, який вступає в реакцію азосполучення з  $\alpha$  – нафтіламіном:



### Хід аналізу

Зважують таку масу свіжого досліджуваного матеріалу, щоб у наважці містилося від 10 до 100мкг нітратного Нітрогену (близько 1г сирого рослинного матеріалу), поміщають у фарфорову ступку і розтирають з розчином оцтової кислоти ( $w=1\%$ ). Розтерту масу переносять у мірну колбу на  $25\text{см}^3$ , за допомогою цього ж розчину оцтової кислоти доводять об'єм колби до риски. Ретельно перемішують вміст колби, потім фільтрують. З отриманого розчину відбирають  $4\text{см}^3$ , переносять у широку пробірку, додають  $4\text{см}^3$  розчину натрій ацетату ( $c=(\text{CH}_3\text{COONa})=0,8\text{моль/дм}^3$ ) і перемішують. У цю пробірку вносять 10мг цинкового пилу і пробірку періодично струшують протягом 10 хвилин зі швидкістю 1-2 струшування за 1 хвилину. Після цього вміст пробірки фільтрують в іншу пробірку або колбочку. Піпеткою відбирають  $4\text{см}^3$  отриманого фільтрату, переносять у суху пробірку, додають  $1\text{см}^3$  реактиву Грісса, перемішують і через 10 хвилин колориметрують у кюветі з  $t=10\text{мм}$  при  $\lambda=540\text{нм}$  проти води.

### Приготування реактиву Грісса

Зважують 0,10г  $\alpha$ -нафтіламіну, переносять у стакан на  $100\text{см}^3$ , додають  $50\text{см}^3$  дистильованої води, нагрівають до кипіння і кип'ятять 1-2 хвилини. Фіолетові жирні краплі, що не розчинилися, видаляють за допомогою смужок фільтрувального паперу. До прозорого розчину додають 0,25г сульфанілової кислоти і розмішують скляною паличкою до повного розчинення. Отриманий розчин переносять у мірну колбу на  $100\text{см}^3$ , додають  $50\text{см}^3$  льодяної оцтової кислоти, охолоджують, доводять дистильованою водою об'єм до  $100\text{см}^3$  і ретельно перемішують. Зберігають у посудині з темного скла. Якщо при зберіганні з'являється рожеве забарвлення, додають цинкового пилу, струшують і фільтрують.

### Побудова калібрувального графіка

У пробірки послідовно вносять 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,4; 3,2; 4,0см<sup>3</sup> стандартного розчину KNO<sub>3</sub>, що містить 2,5мкг N в 1см<sup>3</sup>, додають розчин оцтової кислоти (w=1%) до 4,0см<sup>3</sup> і по 4см<sup>3</sup> розчину натрій ацетату (c(CH<sub>3</sub>COONa)=0,8моль/дм<sup>3</sup>), перемішують. Потім вносять у кожну пробірку по 10мг цинкового пилу, періодично струшують протягом 10 хвилин. Після цього розчин фільтрують у сухі пробірки через сухі фільтри. З фільтратів відбирають по 4,0см<sup>3</sup> у сухі пробірки, додають по 1см<sup>3</sup> реактиву Грісса, перемішують і через 10 хвилин визначають оптичні густини розчинів у кюветі з t=10мм при λ= 540нм проти води.

Будують калібрувальний графік в координатах D – концентрація N, мкг/см<sup>3</sup>.

За калібрувальним графіком знаходять концентрацію нітратного Нітрогену і його вміст у досліджуваному об'єкті:

$$X = \frac{V \cdot c \cdot V_1 \cdot 0,1}{V_2 \cdot V_3 \cdot n}, \text{ де}$$

X – вміст нітратного Нітрогену в 100г досліджуваного об'єкта, мг;

V – загальний об'єм екстракту із досліджуваного об'єкта, см<sup>3</sup>;

c – концентрація нітратного Нітрогену, знайдена за калібрувальним графіком, мкг/см<sup>3</sup>;

V<sub>1</sub> - об'єм розчину, який колориметрують (5см<sup>3</sup>);

V<sub>2</sub> – частина відновленого розчину, взята для колориметрування;

V<sub>3</sub> - об'єм екстракту, взятий для відновлення цинком нітратів у нітритах, см<sup>3</sup>;

n – наважка досліджуваного матеріалу, г.

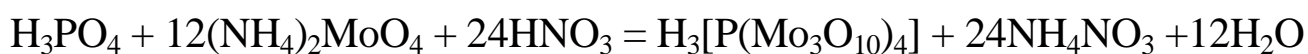
---

## Лабораторна робота 23

---

### *Колориметричне визначення фосфатів у природних водах*

У результаті взаємодії ортофосфатів з амоній молібдатом у кислому середовищі з рН 0,8-0,95 утворюється забарвлена у жовтий колір фосфорномолібденова гетерополікислота H<sub>3</sub>[P(Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>]·nH<sub>2</sub>O



Гетерополікислоти – сполуки, до складу яких входять малий центральний атом найчастіше Фосфору, Силіцію, Арсену і координованих йонів, здатних до полімеризації. Для фотометричного

аналізу найбільш часто застосовуються гетерополікислоти, що містять у складі лігандів полі-іони Молибдену.

Гетерополікислоти утворюються тільки в кислому середовищі. При нейтралізації розчину або в лужному середовищі вони розкладаються з утворенням солей двох окремих кислот, наприклад  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  і  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ . Багато речовин, що утворюють комплекси з Молибденом, також руйнують гетерополікислоти. Так, у присутності йонів щавлевої кислоти, фторид-іонів і деяких інших речовин, що зв'язують Молибден, фосфорномолибденова гетерополікислота частково або повністю руйнується. При дії надлишку фосфатної кислоти утворюються безбарвні комплекси іншого складу. Хлорид-іони при значній їх концентрації також руйнують гетерополікислоти, тому для підкиснення розчину, як правило, застосовують нітратну або сульфатну кислоти.

На реакціях утворення синіх гетерополікислот базуються фотометричні методи визначення P, Si, As і інших елементів. За даними реакціями визначають центральний йон (P, Si, As), хоча синій колір розчину обумовлений відновленням координованого йона комплексу (Молибдену). Так як утворений комплекс, як правило, не відділяють від надлишку реактиву (амоній молибдату), то необхідно підібрати такий відновник і такі умови реакції, щоб відновлювався тільки зв'язаний в комплекс Молибден і в той же час надлишок молибдату залишався без змін.

Але такі умови досягти тяжко. Сильні відновники реагують не тільки із зв'язаним у гетерополікислоту, але і з вільним Молибденом. Навпаки, слабкі відновники відновлюють повільно, а інколи не повністю навіть зв'язаний у гетерополікислоту Молибден.

Тому необхідно строго дотримуватись тих методик, які розроблені для конкретних об'єктів.

Інтенсивність забарвлення розчину пропорційна концентрації фосфатів.

За цим методом визначають також вміст поліфосфатів після гідролітичного розкладу їх у кислому середовищі. Мінімальна концентрація фосфату, яку можна визначити цим методом, становить  $0,02\text{мг PO}_4^{3-}/\text{дм}^3$ .

### **Хід визначення**

У колбу на  $250\text{см}^3$  відбирають  $100\text{см}^3$  проби води, додають  $2\text{см}^3$  розчину сульфатної кислоти ( $w=37\%$ ), закривають пробкою з повітряним холодильником і кип'ятять 30 хвилин для гідролізу поліфосфату в ортофосфат. Після охолодження вміст колби



нейтралізують розчином NaOH (w=10%) по фенолфталеїну, переносять у мірну колбу на 100см<sup>3</sup> і доводять дистильованою водою до мітки. Відбирають піпеткою 25см<sup>3</sup> отриманого розчину в мірну колбу на 50см<sup>3</sup>, додають 5см<sup>3</sup> розчину сульфатної кислоти з молярною концентрацією еквівалента 5моль/дм<sup>3</sup>, 5см<sup>3</sup> розчину Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (w=20%) і при енергійному перемішуванні додають краплями 5см<sup>3</sup> розчину амоній молібдату (w=5%). Об'єм проби доводять дистильованою водою до мітки, перемішують і через 10-15 хвилин вимірюють оптичну густина з червоним світлофільтром ( $\lambda=560\text{nm}$ ) проти холостої проби. Холоста проба містить всі компоненти, крім досліджуваного розчину, замість якого береться 25см<sup>3</sup> дистильованої води.

Вміст фосфатів у досліджуваній воді визначають за калібрувальним графіком.

Для побудови калібрувального графіка у мірні колби на 50см<sup>3</sup> відбирають піпеткою 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0см<sup>3</sup> стандартного розчину калій дигідрофосфату (0,01мгPO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/см<sup>3</sup>) додають 10-15см<sup>3</sup> дистильованої води, по 5см<sup>3</sup> сульфатної кислоти ( $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)=5,0\text{моль/дм}^3$ ), по 5см<sup>3</sup> розчину Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (w=20%), краплями по 5см<sup>3</sup> розчину (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (w=5%), доводять об'єм до 50см<sup>3</sup> дистильованою водою, ретельно перемішують і через 10-15 хвилин колориметрують за тих же умов, що і дослідні проби.

При побудові калібрувального графіка беруть до уваги, що в одержаному ряді стандартних розчинів концентрація фосфатів у перерахунку на досліджувану пробу води дорівнює 0,2; 0,4; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0мг PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/дм<sup>3</sup>.

Концентрацію фосфатів у досліджуваній пробі в мг PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/дм<sup>3</sup> визначають за формулою:

$$c_x = c_0 \cdot n, \text{ де}$$

$c_0$ —концентрація, знайдена за калібрувальним графіком, мг PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/дм<sup>3</sup>;  
 $n$ —ступінь розбавлення води перед аналізом.

Якщо вода не розбавлялась,  $n=1$ .

---

## Лабораторна робота 24

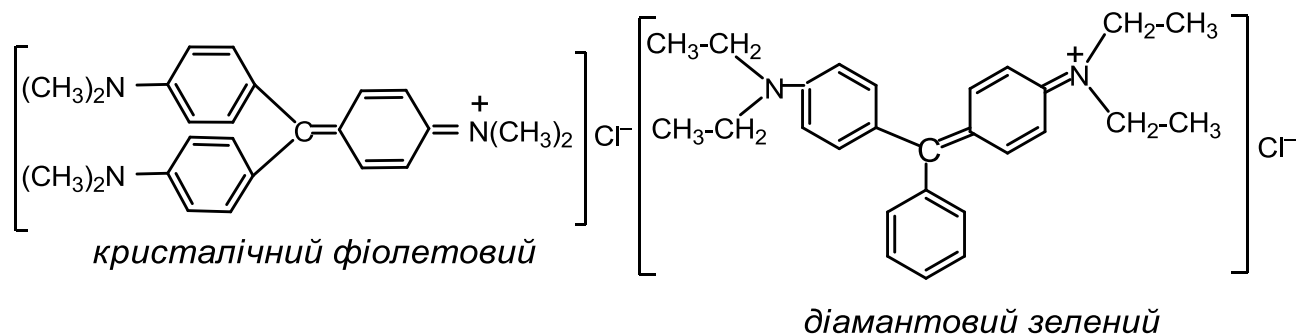
---

### *Спектрофотометричне визначення у розчинні суміші барвників кристалічного фіолетового та діамантового зеленого*

Метод заснований на тому, що проводять вимірювання оптичної густини розчину суміші двох барвників при довжинах хвиль 550nm і

630нм. Оптимальна довжина хвилі поглинання для кристалічного фіолетового становить 550нм, а для діамантового зеленого – 630нм.

Знаючи молярні коефіцієнти екстинкції обох барвників при даних довжинах хвиль, можна розрахувати вміст кожного барвника.



### Хід аналізу

Готують водні розчини барвників з концентраціями  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>. Для цього зважують 0,0408г кристалічного фіолетового, розчиняють у воді, переносять у мірну колбу на 100см<sup>3</sup>, доводять об'єм розчину до риски водою і добре перемішують. Так же готують і розчин, що містить 0,0420г діамантового зеленого в 100см<sup>3</sup> розчину. Потім в інші мірні колби на 100см<sup>3</sup> відбирають по 1,0см<sup>3</sup> приготованих розчинів, доводять дистильованою водою до риски і перемішують. Наливають у кювети і вимірюють оптичну густину кожного розчину при  $\lambda$  550нм і 630нм. За отриманими даними розраховують молярні коефіцієнти екстинкції для кожного розчину при двох довжинах хвиль за формулою:

$$\varepsilon_{\lambda} = \frac{D_{\lambda}}{c \cdot b},$$

де  $\varepsilon_{\lambda}$  – молярний коефіцієнт екстинкції при даній довжині хвилі;

$D_{\lambda}$  – оптична густина розчину при даній довжині хвилі;

$c$  – молярна концентрація розчину, моль/дм<sup>3</sup>;

$b$  – товщина поглинаючого випромінювання шару розчину, см.

Після цього беруть розчин суміші барвників і вимірюють оптичну густину його при довжині хвиль 550нм і 630нм. За отриманими даними розраховують вміст кожного барвника, розв'язуючи рівняння з двома невідомими:

$$D_{\lambda 1} = (\varepsilon'_{\lambda 1} + \varepsilon''_{\lambda 1} \cdot c_1) b$$

$$D_{\lambda 2} = (\varepsilon'_{\lambda 2} + \varepsilon''_{\lambda 2} \cdot c_2) b, \text{ де}$$

$D_{\lambda 1}$  і  $D_{\lambda 2}$  – оптичні густини розчину суміші барвників при 550 і 630 нм;

$\epsilon'_{\lambda_1}$  і  $\epsilon'_{\lambda_2}$  – молярні коефіцієнти екстинції першого барвника при 550 і 630 нм;

$\epsilon''_{\lambda_1}$  і  $\epsilon''_{\lambda_2}$  – молярні коефіцієнти екстинції другого барвника при 550 і 630 нм;

$c_1$  і  $c_2$  – відповідно концентрації розчинів першого і другого барвників, моль/дм<sup>3</sup>;

$b$  – товщина поглинаючого випромінювання шару розчинів, см.

---

## Лабораторна робота 25

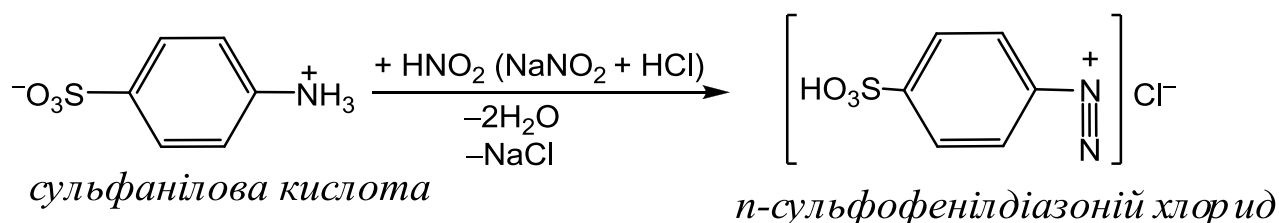
---

### Фотометричне визначення в розчині *o*-оксихіноліну

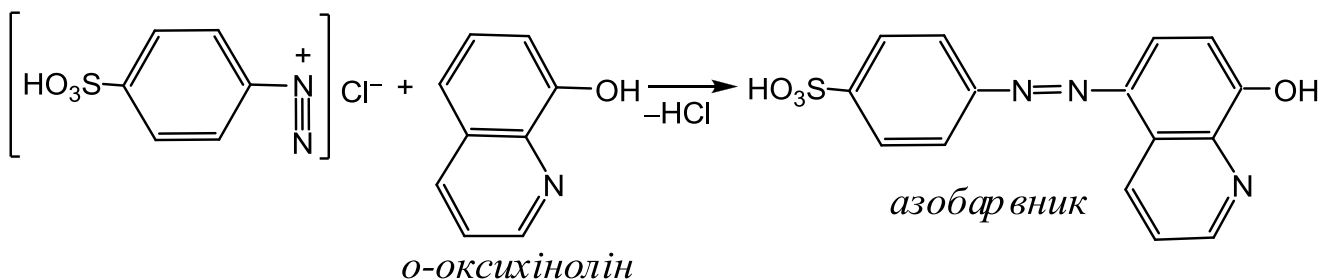
*o*-Оксихінолін утворює комплекси з багатьма йонами металів, деякі з них мають забарвлення. Значна кількість *o*-оксихінолінатів розчиняється в органічних розчинниках. На властивостях *o*-оксихіноліну утворювати забарвлені комплекси засновані фотометричні визначення йонів Феруму, Ванадію, Алюмінію та інших. Якщо утворюються безбарвні оксихінолірати, наприклад, Цинку, Кадмію, Магнію, Кальцію і ін., визначення цих елементів проводять за кількістю зв'язаного з ними оксихіноліну. При цьому буває необхідно визначати малі кількості оксихіноліну в розчинах.

Фотометричний метод визначення *o*-оксихіноліну заснований на взаємодії його з діазосполуками з утворенням інтенсивно забарвлених 5-арилазобарвників. Так, при взаємодії *o*-оксихіноліну з *p*-сульфофенілдіазоній хлоридом утворюється азобарвник 8-оксихінолін-азо-*p*-сульфонова кислота, яка має червоно-коричневе забарвлення.

Спочатку проводять діазотування сульфанілової кислоти:



А далі *p*-сульфофенілдіазоній хлорид вступає в реакцію азосполучення з *o*-оксихіноліном:



Утворений азобарвник стійкий протягом 2-3 годин, якщо на розчин не падає інтенсивне світло. Вибір сульфанілової кислоти для отримання діазоскладової реакції азосполучення засновується на тому, що *n*-сульфофенілдіазоній стійкий у розчині. Але замість сульфанілової кислоти можна взяти нафтіонову кислоту.

Оптичну густину розчину азобарвника вимірюють при 450-470 нм.

Чутливість методу – 0,1мкг оксихіноліну в 25см<sup>3</sup> кінцевого об'єму при товщині шару розчину, який фотометрується, 50мм.

Визначенню оксихіноліну заважають за цим методом окисники, які окиснюють оксихінолін, а також відновники, які взаємодіють з нітритом, що є діазотуючим агентом. Крім того, визначенню заважають речовини, що мають власне забарвлення.

### Хід аналізу

Досліджуваний розчин, що містить від 1 до 10мкг оксихіноліну в 10см<sup>3</sup>, вносять у мірну колбу на 25см<sup>3</sup>, додають 5см<sup>3</sup> розчину сульфанілової кислоти, 5см<sup>3</sup> розчину NaNO<sub>2</sub>, потім 5см<sup>3</sup> розчину амоніаку і, якщо треба, доводять об'єм розчину у колбі до риски.

Через 10 хвилин вимірюють оптичну густину розчину утвореного азобарвника у кюветах з *t*=50 мм при  $\lambda$ =460 нм.

Для кількісного визначення вмісту оксихіноліну в досліджуваному розчині будують калібрувальний графік. Для цього у мірні колби на 25см<sup>3</sup> вносять 1,0; 1,2; 1,4; 1,7; 2,0; 2,4; 2,9; 3,5; 4,2; 5,0; 10,0см<sup>3</sup> стандартного розчину *o*-оксихіноліну, що містить в 1см<sup>3</sup> 1мкг речовини, а далі додають реагенти як і в пробі з досліджуваним розчином *o*-оксихіноліну.

На основі отриманих значень оптичної густини розчинів будують калібрувальний графік у координатах: D- вміст оксихіноліну в пробі.

### Приготування реактивів

Для приготування стандартного розчину *o*-оксихіноліну беруть 1г чистого препарату (очистку оксихіноліну проводять перегонкою з водяною парою), переносять у колбу на 500см<sup>3</sup>, розчиняють в 2-3см<sup>3</sup>

льодяної оцтової кислоти і доводять об'єм колби водою до  $500\text{см}^3$ . Шляхом розведення отриманого розчину готують розчин, що містить  $1\text{мкг}$  оксихіноліну в  $1\text{см}^3$ .

Розчин сульфанілової кислоти готують розчиненням  $0,1\text{г}$  речовини в  $50\text{см}^3$  етанолу, потім додають  $10\text{см}^3$  розчину хлоридної кислоти ( $d=1,19\text{ г/см}^3$ ) і розбавляють водою до  $100\text{ см}^3$ .

Розчин  $\text{NaNO}_2$  готують розчиненням  $0,3\text{г}$  речовини в  $100\text{см}^3$  води.

Застосовують розчин амоніаку, у якому масова частка  $\text{NH}_3$  становить  $25\%$ .

---

## Лабораторна робота 26

---

### *Фотоколориметричне визначення загального вмісту Іоду в біологічному матеріалі*

При визначенні загального вмісту Іоду в біологічному матеріалі, включаючи і органічні форми його, необхідно попередньо спалити досліджуваний матеріал.

Для мінералізації наважку  $3\text{-}5\text{г}$  добре висушеного і розтертого у ступці рослинного матеріалу змішують із сухими калій карбонатом і кальцій карбонатом у співвідношенні  $1:1:1$ , вміщують у тигель, змочують водою і висушують у сушильній шафі. Потім вміщують у муфельну піч і мінералізують при  $500^\circ\text{C}$ . Отриманий залишок розчиняють у розведеній ( $1:5$ ) нітратній кислоті, додаючи цього розчину кислоти по  $20\text{см}^3$  на кожний грам наважки. Розчин переносять в колбу на  $250\text{см}^3$ , змиваючи дистильованою водою.

Далі до отриманого розчину додають  $3\text{см}^3$  розчину аргентум нітрату ( $c(\frac{1}{1}\text{AgNO}_3)=0,1\text{ моль/дм}^3$ ), одну краплю хлоридної кислоти ( $1:1$ ), ставлять колбу на плитку, нагрівають до кипіння і кип'ятять протягом  $1\text{ хв}$ .

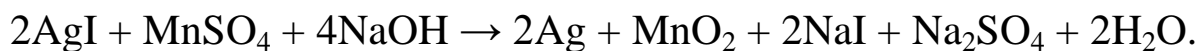
Йодид-іони осаджуються йонами  $\text{Ag}^+$  разом з хлорид-іонами, які завжди є в достатній кількості в рослинному матеріалі. Розчинність аргентум хлориду набагато вища, ніж аргентум йодиду, тому всі  $\text{I}^-$  іони осаджуються разом з  $\text{AgCl}$ .

Вміст колби охолоджують, переносять у центрифужні пробірки і центрифугують при  $3000\text{об/хв}$ . протягом  $3\text{-}5\text{хв}$ . Осади переносять кількісно в одну пробірку і промивають весь осад  $2$  рази розчином алюмокалієвого галуну ( $w=0,5\%$ ) і один раз водою по  $5\text{см}^3$ .

До промитого осаду додають  $0,5\text{см}^3$  розчину  $\text{MnSO}_4$  ( $w=10\%$ ),

перемішують скляною паличкою, вносять 4см<sup>3</sup> розчину натрій гідроксиду (с(1/1 NaOH)=0,2моль/дм<sup>3</sup>), знову перемішують, поміщають пробірку в гарячу воду і нагрівають 2хв.

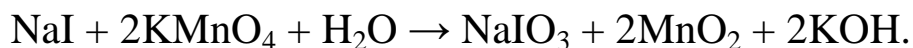
При цьому аргентум-іони відновлюються Mn<sup>2+</sup>-іонами в лужному середовищі до металічного срібла, яке випадає в осад, а Йод у вигляді йодид-іонів переходять у розчин. Реакція відбувається за рівнянням:



Осад Ag та MnO<sub>2</sub> добре осідає, коли є невеликий надлишок йонів Mn<sup>2+</sup>.

Осад відділяють центрифугуванням. Розчин, що містить I<sup>-</sup>іони, зливають у чисту центрифужну пробірку, а осад промивають один раз 3см<sup>3</sup> гарячої води, центрифугують і цей центрифугат приєднують до попереднього центрифугату.

Для окиснення йодид-іонів у йодат-іони до отриманого центрифугату додають 1см<sup>3</sup> розчину KMnO<sub>4</sub> з с(1/5 KMnO<sub>4</sub>)=0,1 моль/дм<sup>3</sup> та 1см<sup>3</sup> розчину NaOH з с(1/1 NaOH) = 0,2моль/дм<sup>3</sup>, перемішують і ставлять пробірку в киплячу воду на 5 хв. Відбувається реакція:



Вміст пробірки повинен мати рожево-фіолетове забарвлення, що свідчить про надлишок KMnO<sub>4</sub>. Якщо таке забарвлення не спостерігається, додають ще декілька крапель розчину KMnO<sub>4</sub>. Після цього до ще гарячого розчину додають 1-2 краплі розчину MnSO<sub>4</sub> (w=10%), перемішують, поки осяде весь MnO<sub>2</sub> і розчин стане прозорим та безбарвним.

Надлишок KMnO<sub>4</sub> взаємодіє з MnSO<sub>4</sub>:



Осад MnO<sub>2</sub> відділяють від розчину центрифугуванням. Розчин зливають у фарфорову чашку. Осад промивають 3см<sup>3</sup> дистильованої води, центрифугують і центрифугат зливають у ту ж фарфорову чашку, яку потім поміщають на водяну баню і випаровують розчин досуха. До сухого залишку додають 1см<sup>3</sup> дистильованої води, перемішують і фільтрують у мірний циліндр на 10см<sup>3</sup> для видалення невеликої кількості MnO<sub>2</sub>, що утворився під час випаровування. Чашку і фільтр промивають три рази водою порціями по 1см<sup>3</sup>. Об'єм фільтрату в мірному циліндрі доводять водою до 4см<sup>3</sup>. До отриманого розчину вносять 0,5см<sup>3</sup> фосфатної кислоти (с(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)=4моль/дм<sup>3</sup>), 0,2см<sup>3</sup> розчину KI (w=20%) та 0,3см<sup>3</sup> розчину крохмалю (w=0,5%) і

перемішують. Отриманий розчин синього кольору фотометрують при  $\lambda=580\text{nm}$  у кюветі з  $t=10\text{mm}$  проти контролю на реактиви, у якому досліджуваний розчин замінений відповідним об'ємом дистильованої води. За результатами вимірювань оптичної густини досліджуваних розчинів знаходять вміст Іоду в матеріалі, взятому для аналізу, за формулою:

$$m(\text{I}) = \frac{c \cdot V \cdot 100}{a} \text{ мкг/100г сухої речовини,}$$

де  $c$  – вміст Іоду у розчині, який фотометрують,  $\text{мкг/см}^3$ ;

$V$  – об'єм розчину, який фотометрують, –  $5 \text{ см}^3$ ;

$a$  – наважка сухої речовини, взятої для аналізу, г.

### Побудова калібрувального графіка

У пробірку вносять послідовно 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,2, 1,6, 2,0  $\text{см}^3$  стандартного розчину  $\text{KIO}_3$ , що містить 2,5 $\text{мкг}$  йоду в  $1\text{см}^3$  розчину і доводять дистильованою водою до  $4\text{см}^3$ . Потім додають по  $0,5\text{см}^3$  розчину  $\text{H}_3\text{PO}_4$  з  $c(\text{H}_3\text{PO}_4)=4\text{моль/дм}^3$ ,  $0,2 \text{ см}^3$  розчину  $\text{KI}$  ( $w=20\%$ ) та по  $0,3\text{см}^3$  розчину крохмалю ( $w=0,5\%$ ), перемішують і вимірюють оптичну густину розчинів при  $\lambda=580\text{nm}$  у кюветі з  $t=10\text{mm}$ . Контролем на реактиви є розчин, у якому замість розчину  $\text{KIO}_3$  взято  $4 \text{ см}^3$  дистильованої води та є всі інші реактиви.

Калібрувальний графік будують у координатах  $D$ –концентрація  $I$ ,  $\text{мкг/см}^3$ .

---

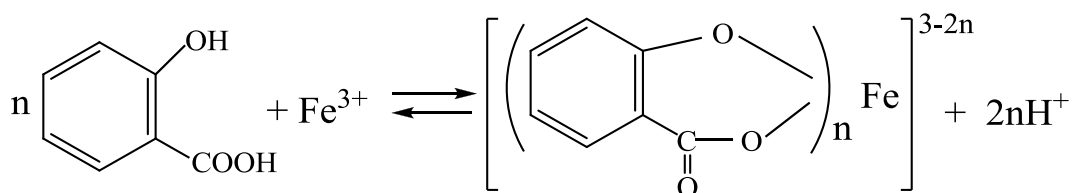
## Лабораторна робота 27

---

### *Кількісне визначення домішок сполук Феруму в технічних препаратах фосфатів фотоколориметричним методом*

Одним з методів фотоколориметричного визначення Феруму є реакція з утворенням забарвлених комплексів з саліциловою чи сульфосаліциловою кислотами.

Саліцилова кислота утворює з  $\text{Fe}^{3+}$ -іонами дуже стійкі внутрішньокмплесні сполуки:

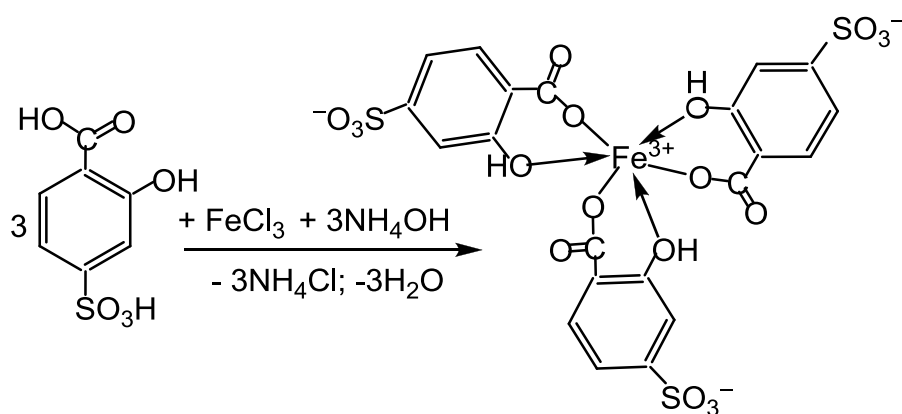


де  $n=1; 2; 3$ . Утворення того чи іншого комплексу залежить від рН розчину. Чим вище рН розчину, тим більша концентрація аніонів саліцилової кислоти, що координують з  $\text{Fe}^{3+}$ -іонами, і одночасно зменшується концентрація вільних  $\text{Fe}^{3+}$ -іонів.

У залежності від рН розчину утворюється декілька комплексів. При рН= 1,8-2,5 утворюється комплексний катіон  $[\text{FeSal}]^+$ , що має фіолетове забарвлення ( $\text{Sal}^{2-}$  – аніон саліцилової кислоти); при рН= 4-8 – комплекс червоно-бурого кольору, що містить у координаційній сфері два аніона саліцилової кислоти –  $[\text{FeSal}_2]^-$ , а при рН 8-11,5 утворюється комплексний йон  $[\text{FeSal}_3]^{3-}$  жовтого кольору. При рН>12 ферум саліцилати розкладаються з утворенням осаду основних солей та ферум(III) гідроксиду.

Саліцилова кислота є слабкою кислотою:  $K^1_{\text{H}_2\text{Sal}}=1 \cdot 10^{-3}$ ;  $K^2_{\text{H}_2\text{Sal}}=1 \cdot 10^{-13}$ , тому при рН=1,8-2,5 утворюється тільки комплекс  $[\text{FeSal}]^+$ , який при підвищенні кислотності розпадається. Підвищення рН розчину, навпаки, збільшує відносну концентрацію аніонів саліцилової кислоти, що в свою чергу призводить до утворення комплексів Феруму з більшим координаційним числом.

Саліцилова кислота малорозчинна у воді, тому для фотометричного визначення Феруму часто застосовують добре розчинну у воді сульфосаліцилову кислоту. Комплекси Феруму з сульфосаліциловою кислотою, які утворюються, мають такі ж характеристики, як і комплекси з саліциловою кислотою. Сульфогрупа не бере участі в комплексоутворенні, але змінює загальний заряд комплексів. Ферум-сульфосаліцилатний комплекс утворюється за рівнянням:





Сульфосаліцилатний метод можна застосовувати для визначення  $\text{Fe}^{3+}$  у присутності багатьох аніонів, навіть таких, як фосфати, флуориди та інші, що заважають визначенню  $\text{Fe}^{3+}$  роданідним методом. За стійкістю саліцилатні комплекси Феруму розташовані в ряд:  $[\text{FeSal}]^+ < [\text{FeSal}_2]^- < [\text{FeSal}_3]^{3-}$ . Так як більш стійкі комплекси утворюються при більш високому значенні рН розчину, то найменший вплив аніонів, що заважають, буде при визначенні Феруму у вигляді  $[\text{FeSal}_3]^{3-}$ .

Як саліцилова, так і сульфосаліцилова кислоти утворюють безбарвні комплекси з  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  та іншими катіонами. Ці катіони заважають визначенню  $\text{Fe}^{3+}$ -іонів, так як зв'язують частину реактиву. Тому у присутності  $\text{Al}^{3+}$ -іонів вводять надлишок саліцилової чи сульфосаліциловою кислоти. Йони  $\text{Cu}^{2+}$  зв'язують у комплекс тіосульфатом.

Наявність у досліджуваному розчині окисників і особливо відновників є небажаним. Чутливість методу складає  $1\text{мкг Fe}^{3+}$ -іонів у  $25\text{см}^3$  кінцевого об'єму при товщині шару розчину в кюветі для колориметрування  $50\text{мм}$ .

### Хід аналізу

Наважку промислового препарату фосфату масою  $1\text{-}2\text{г}$  вносять у конічну колбу на  $50\text{см}^3$ , додають туди  $5\text{см}^3$  дистильованої води,  $5\text{см}^3$  розчину сульфосаліцилової кислоти ( $w=10\%$ ) і розчиняють пробу при слабкому нагріванні ( $60\text{-}70^\circ\text{C}$ ). Якщо при цьому розчин буде мутним, то додають декілька крапель  $\text{HNO}_3$  чи  $\text{HCl}$  до отримання абсолютно прозорого розчину. До розчину додають  $5\text{см}^3$  розчину амоніаку ( $w=10\%$ ), переносять у мірну колбу на  $25\text{см}^3$ , доводять об'єм розчину дистильованою водою до риски, перемішують і вимірюють оптичну густину розчину при  $\lambda=400\text{-}450\text{нм}$ ,  $t=50\text{мм}$  проти контролю на реактиви, який містить всі компоненти крім досліджуваної речовини.

Для кількісного визначення Феруму в досліджуваному препараті фосфату будують калібрувальний графік.

У мірні колби на  $25\text{см}^3$  вносять послідовно  $0,10$ ;  $0,15$ ;  $0,20$ ;  $0,30$ ;  $0,45$ ;  $0,60$ ;  $0,75$ ;  $1,0$ ;  $1,5$ ;  $2,0$ ;  $3,0\text{ см}^3$  стандартного розчину солі  $\text{Fe}^{3+}$ , що містить  $0,01\text{ мг/см}^3\text{ Fe}^{3+}$ . Потім в кожен колбу вносять по  $5\text{см}^3$  розчину сульфосаліцилової кислоти ( $w=10\%$ ),  $5\text{см}^3$  розчину амоніаку ( $w=10\%$ ), доводять об'єм колби до риски дистильованою водою, перемішують і вимірюють оптичну густину при  $\lambda=400\text{-}450\text{ нм}$  у кюветі з  $t=50\text{мм}$  проти контролю на реактиви.

Будують калібрувальний графік у координатах: оптична густина  $D$  – вміст  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{мкг/}25\text{ см}^3$  розчину.

За калібрувальним графіком визначають вміст Феруму в пробі і розраховують його вміст в мкг/100г досліджуваного матеріалу.

---

## Лабораторна робота 28

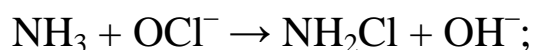
---

### *Кількісне визначення амоніаку та солі амонію у природних водах фотометричним фенол-гіпохлоритним методом*

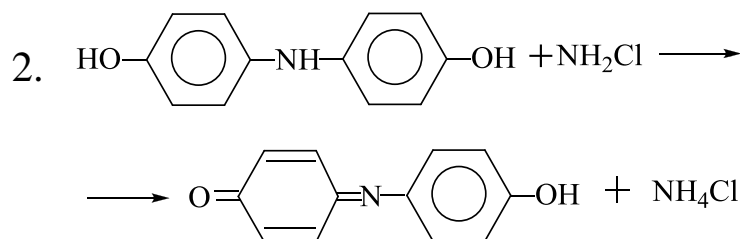
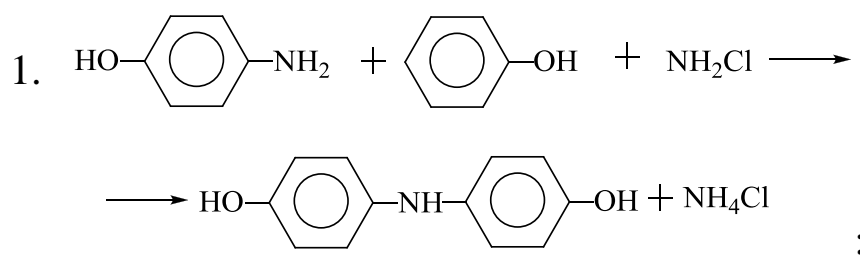
Якщо воду не аналізують одразу після відбору проб, то її консервують, додаючи 1см<sup>3</sup> концентрованої сульфатної кислоти на 1дм<sup>3</sup> проби.

Серед фотометричних методів, які застосовуються для визначення амоніаку та солей амонію, найбільш селективним є гіпохлоритний метод.

В результаті взаємодії амоніаку з гіпохлорит-іонами у лужному середовищі при рН≈13 утворюється монохлорамін NH<sub>2</sub>Cl, який далі з фенолятом утворює *n*-амінофенол:

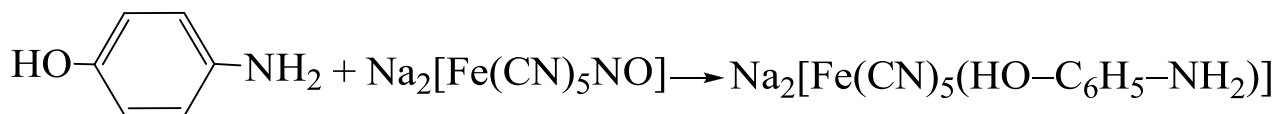


*n*-Амінофенол реагує з другою молекулою фенолу, утворюючи спочатку 4,4'-дигідроксидифеніламін, а потім барвник індофенол, який у лужному середовищі має синє забарвлення:



Додавання у розчин натрій нітропрусиду прискорює реакцію і збільшує чутливість методу внаслідок того, що він вступає в реакцію з

*n*-амінофенолом з утворенням продукту, який також має синє забарвлення:



В результаті цієї реакції кожен атом амонійного Нітрогену входить до складу органічної молекули барвника.

Як каталізатор і стабілізуючий агент в реакційну суміш вводять сіль Мангану (II).

Визначенню амоніаку заважають гідроген сульфід та сульфіді. Їх вилучають із досліджуваної води підкисненням проби до  $\text{pH} \approx 3$  і продуванням повітря до зникнення запаху  $\text{H}_2\text{S}$ . Заважають також відновники, які реагують з гіпохлоритом, велика лужність та кислотність проби і речовини, що викликають каламутність або забарвлення води. У таких випадках необхідний попередній відгін амоніаку у розчин борної або сульфатної кислоти певної концентрації. Відгін слід проводити із слабколужного середовища. Якщо відганяти амоніак із сильно лужних розчинів, то можливий гідроліз деяких нітрогенвмісних органічних сполук також з утворенням амоніаку.

### Хід роботи

При визначенні амоніаку та солей амонію використовують бідистильовану воду. Відбирають  $10\text{cm}^3$  або інший об'єм проби досліджуваної води, який містить до  $0,06\text{ mg NH}_4^+$ , переносять у мірну колбу на  $50\text{cm}^3$ . Додають послідовно одну краплю розчину  $\text{MnSO}_4$  ( $w=0,07\%$ ),  $1\text{cm}^3$  фенольного реагенту (в  $100\text{cm}^3$  бідистильованої води розчиняють  $5\text{g}$  свіжоперегнаного фенолу,  $25\text{g}$  натрій нітропрусиду та  $0,1\text{g}$  саліцилової кислоти) і перемішують. Потім додають  $0,5\text{cm}^3$  розчину гіпохлоритного реактиву ( $w=3\%$ ), доводять вміст колби до риски і енергійно перемішують протягом 2 хвилин. Дають постояти 4 години для розвитку забарвлення і вимірюють оптичну густину по відношенню до холостого розчину у кюветі з товщиною шару  $10\text{mm}$  при  $\lambda=625\text{ nm}$ .

Концентрацію  $\text{NH}_4^+$  знаходять за калібрувальним графіком. Для побудови калібрувального графіка у мірні колби на  $50\text{cm}^3$  вносять 1; 2; 3; 4; 5; 6; 8; 10; 12  $\text{cm}^3$  робочого розчину  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $5\text{mg}/\text{dm}^3 \text{ NH}_4^+$ ). Вміст йонів  $\text{NH}_4^+$  в отриманих розчинах становить 0,005; 0,01; 0,015; 0,02; 0,025; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06  $\text{mg}$ . Ці розчини обробляють як описано вище,

і за результатами вимірювання оптичної густини будують калібрувальний графік.

Концентрацію  $\text{NH}_4^+$  в мг/дм<sup>3</sup> досліджуваної води визначають за формулою:

$$c(\text{NH}_4^+) = \frac{a \cdot 1000}{V},$$

де  $a$  – маса йонів  $\text{NH}_4^+$  в пробі, знайдена за калібрувальним графіком, мг;

$V$  – об'єм проби води, см<sup>3</sup>.

### **Приготування гіпохлоритного реактиву**

До 50см<sup>3</sup> хлорного вапна (не менше 25% за вмістом активного хлору) додають 85см<sup>3</sup> дистильованої води і перемішують. Далі при постійному перемішуванні протягом 15хв. вносять розчин натрій карбонату (35г безводної солі у 85см<sup>3</sup> бідистильованої води). Утворену суспензію фільтрують через лійку під вакуумом. Отриманий розчин натрій гіпохлориту зберігають у холодильнику у склянці із темного скла з притертою пробкою. Перед використанням цей розчин розводять бідистильованою водою у співвідношенні 1:1.

## ***Люмінесцентний аналіз***

### **Загальна характеристика люмінесцентного аналізу**

Люмінесценцією називається властивість речовин випромінювати світло під дією різних збуджуючих факторів.

Якщо збудження молекул або атомів здійснюється ультрафіолетовим випромінюванням (або короткохвильовою видимою частиною спектра), то світіння називається фотолюмінесценцією або флуоресценцією.

Флуориметрія базується на вимірюванні флуоресценції досліджуваного розчину.

Існують дві групи люмінесцентного аналізу: аналіз, заснований на безпосередньому спостереженні люмінесценції матеріалу, і аналіз, який проводиться після переведення досліджуваного компонента в люмінесціюючу сполуку. Друга група люмінесцентного аналізу близька до фотометричного аналізу. В обох випадках необхідно перевести досліджуваний компонент у сполуку, яка б у найбільшій мірі поглинала

світло. При фотометричному аналізі вимірюється безпосередньо послаблення інтенсивності світлового потоку. У люмінесцентному аналізі цю реакцію можна використати тільки в тому випадку, коли значна частина поглинутої енергії виділяється не у вигляді тепла, а у вигляді світла.

Флуоресценція – світіння, 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  $10^{-12}$ с) молекули чи атоми повертаються в основний стан. При цьому відбувається випромінювання енергії у вигляді квантів теплового випромінювання, що призводить до стабілізації молекули на нижньому збудженому рівні, а потім відбувається випромінювання квантів внаслідок повернення молекули в основний стан. Таким чином, енергія (частота) флуоресцентного випромінювання має 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 люмінесценції поглинутого світла в енергію люмінесценції характеризується енергетичним та квантовим виходами люмінесценції. Відношення енергії люмінесценції, яка випромінюється, до енергії поглинутого світла називається енергетичним виходом люмінесценції, а відношення числа квантів, які випромінюються, до числа поглинутих називається квантовим виходом люмінесценції.

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 зоні спектра, будуть флуоресціювати світлом видимої частини 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/дм<sup>3</sup> ця залежність має лінійний характер – описується рівнянням:

$$F = I_0 \cdot 2,3 \cdot \varepsilon \cdot b \cdot c \cdot \varphi,$$

де  $F$  – інтенсивність флуоресценції, квант/с;

$I_0$  – інтенсивність збуджуючого світла, квант/с;

$\varepsilon$  – молярний коефіцієнт світлопоглинання;

$b$  – товщина флуоресцентного шару;

$c$  – концентрація розчину, моль/дм<sup>3</sup>;

$\varphi$  – квантовий вихід флуоресценції, що залежить від природи речовини.

За умови, що  $I_0$ ,  $\varepsilon$ ,  $b$ ,  $\varphi$  – сталі величини для даного приладу для вимірювання флуоресценції розчину та характеру досліджуваної речовини, то  $F = K \cdot c$ .

При високих концентраціях розчину ( $>10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>) лінійна залежність не виконується.

Інтенсивність флуоресценції залежить від природи речовини, температури, рН середовища, присутності у розчині домішок, що викликають гасіння флуоресценції.

### Прилади для вимірювання інтенсивності флуоресценції

Для вимірювання інтенсивності флуоресценції розчинів речовин користуються флуорометрами різних конструкцій (рисунок 1).

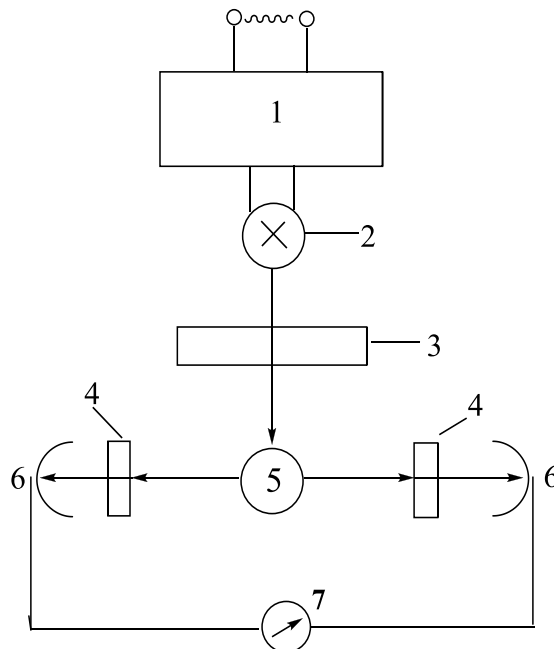


Рис 1. Схема флуорометра:

1–стабілізатор електричної напруги; 2–джерело електромагнітного випромінювання; 3–первинний світлофільтр; 4–вторинні світлофільтри; 5–кварцова кювета з досліджуваним розчином; 6–фотоелементи; 7 – міліамперметр для реєстрації фотоструму

У всіх приладах для люмінесцентного аналізу застосовують систему світлофільтрів, щоб відділити спектральну область збуджуючого спектру від спектральної області, характерної для люмінесценції.

У флуорометрах як джерела електромагнітного випромінювання застосовуються лампи, що дають сильне ультрафіолетове випромінювання. Це ртутно-кварцові лампи або водневі лампи високого тиску.

Опромінення досліджуваного розчину в кюветі має бути з такою довжиною хвилі, при якій відбувається збудження молекул чи йонів досліджуваної речовини у найбільшій мірі, що призводить до флуоресценції. Тому на шляху від джерела світла до кювети ставиться відповідний первинний світлофільтр з максимумом пропускання такої довжини хвилі світла, яка викликає максимальне збудження молекул досліджуваної речовини. Якщо ж на досліджуваний об'єкт буде падати світло з іншими довжинами хвилі, то при цьому будуть також флуоресціювати домішки в досліджуваному розчині, що погіршить точність вимірювання.

Коли збуджуючим для досліджуваної речовини є світло ультрафіолетової зони спектра, тоді між лампою і досліджуваним об'єктом ставиться щільний світлофільтр із спеціального чорного скла, який пропускає ультрафіолет, але затримує світло видимої області спектра. Один з таких світлофільтрів має максимум пропускання світла з  $\lambda=254$  нм.

Немонохроматичність збуджуючого світла призводить не тільки до флуоресценції домішок у досліджуваному розчині, а також до флуоресценції розчинника. На інтенсивність флуоресценції накладається фон розсіяного світла від джерела збудження, а також від інших джерел, комбінаційне розсіювання світла молекулами розчинника.

Тому для того, щоб фотоелемент сприймав тільки світло з довжиною хвилі максимуму флуоресценції і не сприймав світло з іншими довжинами хвиль, застосовують вторинні світлофільтри на шляху від флуоресціюючого розчину до фотоелемента. Довжина хвилі пропускання світла такого світлофільтра повинна бути максимально наближена до довжини хвилі максимуму флуоресценції досліджуваної речовини.

Для люмінесцентного аналізу має значення явище гасіння люмінесценції. При збільшенні концентрації розведених розчинів

речовини, люмінесценція зростає спочатку пропорційно концентрації, а потім починає «відставати» від концентрації. Причини гасіння люмінесценції різні і не завжди з'ясовані. *Гасінням першого роду* називають явища, які обумовлені швидким поверненням збудженої молекули в нормальний стан. *Гасінням другого роду* обумовлене взаємодією між збудженими молекулами та молекулами сторонніх речовин чи іншими молекулами самої люмінесцюючої речовини. Найчастіше це обумовлено зіткненням збуджених молекул з іншими і втратою енергії збудження. До цієї групи відноситься перш за все температурне гасіння. При підвищенні температури імовірність зіткнень збільшується, що послаблює світіння. При охолодженні, а також при збільшенні в'язкості розчину люмінесценція підсилюється. Такі речовини, як KI, анілін, фенол і ін. викликають гасіння люмінесценції. Відбувається передача частини енергії збуджених молекул молекулам чи йонам, які гасять люмінесценцію речовин. Такі явища спостерігаються при великих концентраціях гасителя, порядку 0,01-0,1 моль/дм<sup>3</sup>.

Для хімічних методів люмінесцентного аналізу найбільше значення має концентраційне гасіння. Воно спостерігається навіть за відсутності сторонніх речовин, безпосередньо при зміні концентрації самої розчиненої речовини.

---

## Лабораторна робота 29

---

### *Визначення мікрокількостей йонів Al<sup>3+</sup> у розчині флуоресцентним методом*

#### **Сутність флуоресцентного визначення у розчині йонів Al<sup>3+</sup> за участі саліцилаль-*o*-амінофенолу**

Саліцилаль-*o*-амінофенол (2,2'-диоксибензиліденанілін) є чутливим реактивом на Алюміній. Ця речовина являє собою цегельно-червоний порошок, малорозчинний у воді, розчинний в етанолі та ацетоні. Він реагує при підвищенні рН з йонами багатьох металів, утворюючи забарвлені комплекси. Деякі з цих комплексів виявляють сильну люмінесценцію. Так, люмінесценція комплексу Алюмінію з саліцилаль-*o*-амінофенолом настільки інтенсивна, що помітна вже при вмісті 0,01мкг Алюмінію в 10см<sup>3</sup> розчину. Багато елементів, навпаки, гасять люмінесценцію. Присутність у досліджуваному розчині, наприклад, 0,2мкг Fe<sup>3+</sup> чи Cu<sup>2+</sup> гасить люмінесценцію комплексу



Алюмінію з цим реагентом. Тому досліджувані розчини необхідно ретельно очищати від домішок, а також очищати буферні розчини, які застосовуються для встановлення необхідного значення рН.

Для очистки буферних розчинів від йонів  $Al^{3+}$  можна застосувати хлороформний розчин оксихіноліну. Буферний розчин струшують з хлороформним розчином оксихіноліну, а після цього розчин додатково обробляють декілька разів чистим хлороформом, щоб видалити сліди оксихіноліну, які могли перейти в буферний розчин у процесі очистки його від  $Al^{3+}$ .

Для перевірки чистоти буферного розчину, а також води і інших реактивів, до них додають невелику кількість розчину саліцилаль-*o*-амінофенолу і спостерігають люмінесценцію при освітленні ультрафіолетовим світлом.

Комплекс Алюмінію з саліцилаль-*o*-амінофенолом розчинний у воді. При виконанні аналізу треба точно дотримуватись оптимального рН–5,5–6,5. Навіть при невеликому відхиленні від оптимальної величини люмінесценція стає значно слабшою. Оптимальні умови для кількісного визначення йонів  $Al^{3+}$  наступні: рН=5,5–6,5; вміст Алюмінію 0,1–1мкг в  $10\text{см}^3$  досліджуваного розчину; об'єм ацетонового розчину саліцилаль-*o*-амінофенолу ( $w=0,01\%$ ) –  $0,25\text{см}^3$  на  $10\text{см}^3$  досліджуваного розчину.

Саліцилаль-*o*-амінофенол утворює декілька комплексів з Алюмінієм. Склад сполук, що утворюються, залежить від рН. При рН<6,5 утворюється комплекс із співвідношенням Алюмінію до реактиву 1:1. Такий комплекс флуоресцює сильніше, ніж інші. При рН<5,5 комплекс утворюється недостатньо тому, що концентрація аніонів реактиву незначна. При значеннях рН>6,5 утворюється комплекс із співвідношенням  $Al:R=1:2$ . Цей комплекс має більш інтенсивне забарвлення, але інтенсивність його флуоресценції менша.

Буферний розчин складається з натрій ацетату та оцтової кислоти в молярному співвідношенні 10:1.

Всі розчини необхідно готувати на бідистильованій воді, оскільки звичайна дистильована вода містить сполуки Алюмінію і інших металів. Незалежно від способу приготування необхідно перевірити всі розчини на відсутність сполук Алюмінію реакцією з саліцилаль-*o*-амінофенолом при спостереженні в ультрафіолетовому світлі.

### Хід аналізу

У стаканчик об'ємом  $20\text{--}30\text{см}^3$  вносять  $10\text{см}^3$  досліджуваного розчину, що містить від 0,1 до 1,0мкг Алюмінію, додають  $1\text{см}^3$

буферного розчину (рН=6), 0,25см<sup>3</sup> ацетонового розчину саліцилаль-*o*-амінофенолу (w=0,01%). Через 30-50хв. переносять розчин із стакана в кювету флуорометра і вимірюють інтенсивність флуоресценції. Первинний і вторинні світлофільтри вибирають виходячи із значень максимумів довжин хвиль збудження і флуоресценції для даного комплексу Алюмінію.

Для побудови калібрувального графіка у стаканчики вносять 1, 2, 4, 6, 8, 10см<sup>3</sup> стандартного розчину солі Алюмінію, в 1см<sup>3</sup> якого міститься 0,1мкг Al<sup>3+</sup>. Об'єм в усіх стаканчиках доводять бідистильованою водою до 10см<sup>3</sup>. Ще в один стаканчик вносять 10см<sup>3</sup> бідистильованої води. А далі проводять операції як і з дослідною пробою.

Будують калібрувальний графік у координатах: вміст Al<sup>3+</sup> – інтенсивність флуоресценції в умовних одиницях. Інтенсивність флуоресценції калібрувального розчину, що містить 1мкг Al<sup>3+</sup>, приймають за 100 одиниць.

За калібрувальним графіком знаходять вміст в мкг Al<sup>3+</sup> в досліджуваному розчині.

Флуоресценція проби з бідистильованою водою повинна бути відсутня, але практично флуорометр показує 5-6 одиниць від 100.

## 4.2. Потенціометричні методи аналізу

Потенціометрія 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.

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 постійна, 8,314 Дж/град·моль;

$T$  – абсолютна температура, К;

$F$  – постійна Фарадея, 96491 Кулон/моль-екв;

$n$  – заряд досліджуваного йона;

$a_+$  – активність досліджуваного йона.

У розведеному розчині замість активностей можна взяти концентрації.

Підставляючи значення  $R$  та  $F$ , взявши температуру  $T=298$  К ( $25^\circ\text{C}$ ) і перейшовши до десяткових логарифмів маємо:

$$E = E_0 + \frac{0,0591}{n} \lg a_+$$

Електродом порівняння називається електрод, потенціал якого має постійне значення. Основним електродом порівняння є стандартний водневий електрод, для якого прийнято вважати  $E_0 = 0$  Вольт.

Через складність роботи з водневим електродом його практично не застосовують. Простіше працювати з каломельним електродом порівняння, оскільки його потенціал відносно водневого електрода точно відомий.

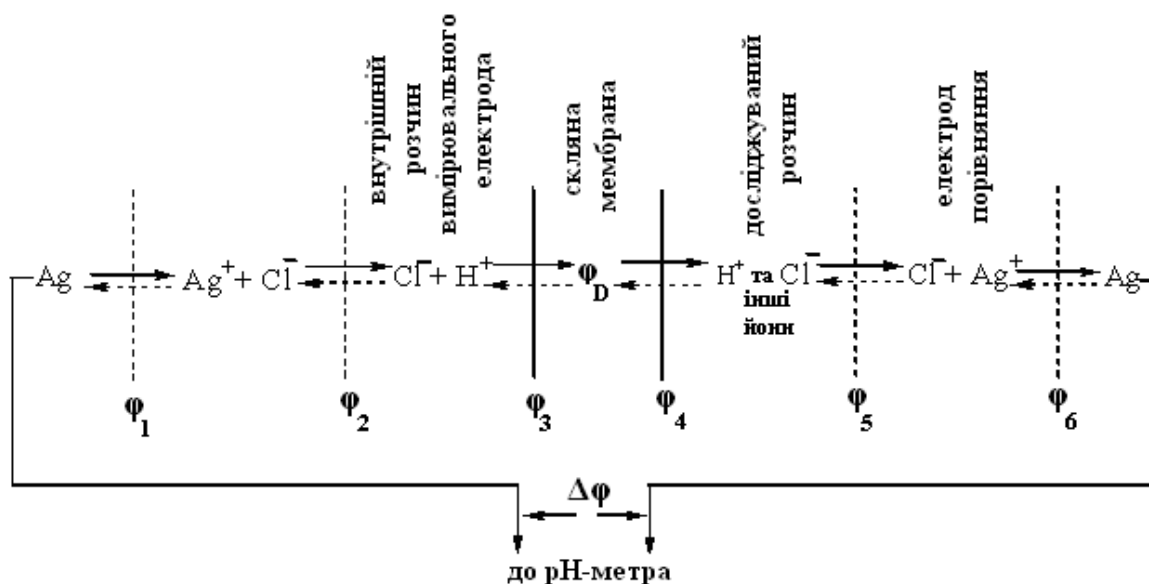
Як електрод порівняння можна використовувати хлоросрібний електрод, який складається із срібного дроту, покритого рівномірним шаром  $\text{AgCl}$ , який вміщений у насичений розчин  $\text{KCl}$ .

Електроди порівняння є слабо поляризованими, потенціал яких не змінюється під час проведення потенціометричного вимірювання, а зміна електрорушійної сили електродної пари буде залежати лише від потенціалу другого електрода пари – індикаторного електрода.

Індикаторні електроди можуть бути металеві або мембранні. До мембранних йонселективних електродів відносяться скляні, з рідкими, твердими мембранами.

Скляні електроди виготовляють з тонкого літієво-кальціо-алюмосилікатного скла у вигляді кульки. Всередині електрода розташований електрод порівняння, занурений у розчин з фіксованим рН. Загальний потенціал скляного електрода складається з трьох потенціалів: потенціалу внутрішнього електрода порівняння, потенціалу асиметрії та потенціалу, обумовленого різницею концентрації  $H^+$ -іонів 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  $Na^+$ -іони із скла в процесі йонного обміну заміщуються еквівалентною кількістю  $H^+$ -іонів з розчину. Таким чином, скляна мембрана являє собою електрод, який є оборотним стосовно  $H^+$ -іонів і, отже, може бути використаний для вимірювання концентрації  $H^+$ -іонів, тобто рН розчину.

### Схема електрохімічного ланцюга



$\phi_D$  – дифузний потенціал;  $\phi_4$  – описується законом Нернста.

Електрорушійна сила ланцюга дорівнює різниці потенціалів електрода порівняння та індикаторного електрода:

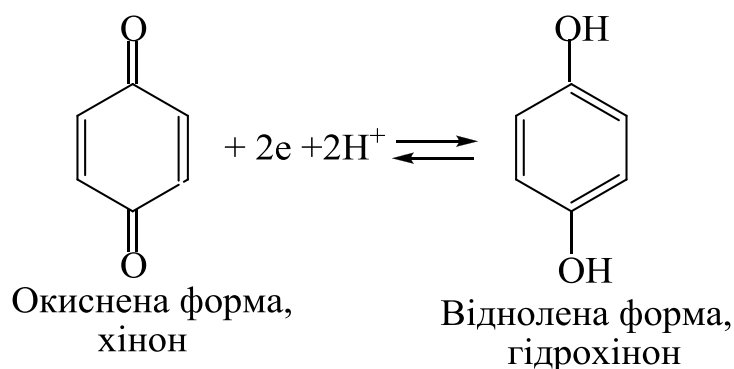
$$E_{PC} = E_{пор.} - E_{інд.} + E_D$$

$E_D$  – дифузний потенціал, що виникає на межі розділу двох рідинних фаз електрохімічного ланцюга.

Для сольового містка використовують солі з близькими значеннями рухливості катіона і аніона. Найчастіше це насичений розчин KCl. У такому разі  $E_D$  практично дорівнює 0.

***Визначення рН розчинів потенціометричним методом***

рН розчинів можна визначати за допомогою хінгідронного електрода. Цей електрод являє собою платинову платівку, занурену в досліджуваний розчин, що містить хінгідрон. Хінгідрон – це малорозчинна молекулярна сполука хінону і гідрохінону  $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$ . У розчині хінгідрон розпадається утворюючи оборотну окисно-відновну систему:



Стан рівноваги між окисненою і відновленою формами залежить від концентрації  $H^+$ -іонів у розчині.

Насичений розчин хінгідрону із зануреним в нього платиновим електродом називається хінгідронним електродом. Потенціал такого електрода визначається за рівнянням Нернста:

$$E_x = E_0 + \frac{0,0591}{1} \lg \frac{[C_6H_4O_2][H^+]^2}{[C_6H_4(OH)_2]}$$

У розчинні хінгідрону концентрації хінону і гідрохінону однакові, отже

$$E_x = E_0 + 0,0591 \cdot \lg[H^+] = E_0 - 0,059 \text{ рН}$$

Звідси:

$$\text{рН} = \frac{E_0 - E_{\text{пор.}} - E}{0,0591}$$

**Хід визначення**

Індикаторний платиновий електрод попередньо обробляють гарячою нітратною кислотою (1:1) і після ополіскування дистильованою водою промивають концентрованою хлоридною кислотою і знову ополіскують дистильованою водою. Досліджуваний

розчин об'ємом близько  $20\text{см}^3$  вносять у стаканчик на  $50\text{см}^3$ , туди ж за допомогою шпателя додають близько  $50\text{мг}$  хінгідрону, добре перемішують, занурюють платиновий електрод. U-подібну трубочку, наповнену насиченим розчином KCl і закриту з обох кінців тампонами з фільтрувального паперу, одним кінцем занурюють у стаканчик з досліджуванним розчином, а другим – у стаканчик з насиченим розчином KCl, куди занурюють електрод порівняння – насичений каломельний електрод. Потенціал насиченого каломельного електрода  $\text{KCl}_{\text{нас.}} \mid \text{HgCl}_2 \mid \text{Hg}$  становить  $+0,246$  Вольт.

Можна застосовувати і насичений хлоросрібний електрод порівняння  $\text{KCl}_{\text{нас.}} \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag}$ , потенціал якого становить  $+0,201$  Вольт.

Обидва електроди–хінгідронний і електрод порівняння підключають до потенціометра і вимірюють електрорушійну силу утвореного гальванічного елемента.

Потенціометричним методом можна визначити суміші слабких кислот і основ або багатоосновних кислот і основ, якщо константи дисоціації їх більше  $1 \cdot 10^{-4}$ .

Хінгідронний електрод не можна використовувати для вимірювання рН в лужних розчинах. При  $\text{pH} > 9,0$  гідроксидон дуже легко окиснюється киснем повітря і розчин зразу стає бурим. В цих умовах показання електрода будуть невірними. Крім того, хінгідронний електрод не можна застосовувати для визначення рН в середовищах сильних окисників чи відновників.

---

## Лабораторна робота 31

---

### *Визначення вмісту у розчині $\text{Cu}^{2+}$ -іонів за допомогою йон-селективних електродів*

Як вже зазначалося, потенціометричний метод ґрунтується на вимірюванні електрохімічного потенціалу зануреного в досліджуваний розчин зворотного електроду. В йонометрії безпосередньо за величиною потенціалу визначають концентрацію йонів у розчині.

Вимірювання потенціометричним методом здійснюється при використанні електродів, які допомагають встановити процес перенесення або розподілення зарядів, що виникають на межі розділу фаз.

При зануренні такого електрода в розчин електроліту, який містить однойменний з металом йон, виникає різниця потенціалів між

електродом і розчином, яка залежить від активності йона металу.

Якщо електрод вкрити тонким шаром важкорозчинної сполуки (наприклад  $\text{Ag} | \text{AgCl}$ ), який занурений в розчин з однойменним аніоном, то різниця потенціалів залежатиме від активності відповідного аніона в розчині.

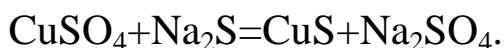
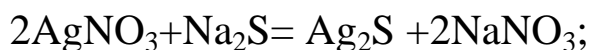
У разі, коли шар важкорозчинної сполуки містить другий катіон, який утворює також важкорозчинну сполуку, але з більшою розчинністю, ніж розчинність сполуки металу електрода (наприклад  $\text{Ag} | \text{Ag}_2\text{S} | \text{CuS}$ ), різниця потенціалів буде залежати від активності другого катіона в розчині. Такі електроди дозволяють селективно визначити будь-який йон за наявності інших йонів у розчині. Їх називають йон-селективними електродами.

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.

Мембрани на основі сульфідів двозарядних йонів металів для електродів отримують із суміші аргентум сульфідіду і сульфідіду відповідного металу.

За відсутності промислово виготовлених йон-селективних електродів їх можна виготовити і в умовах хімічної лабораторії.

Для виготовлення мініатюрних йон-селективних до  $\text{Cu}^{2+}$  сенсорів спочатку синтезується електродно-активна речовина –  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{CuS}$ :



Утворений осад  $\text{Ag}_2\text{S}$  відфільтровують і промивають ацетоном.  $\text{CuS}$  і  $\text{Ag}_2\text{S}$  сушать у сушильній шафі при  $110^\circ\text{C}$ . потім їх старанно усереднюють і змішують у співвідношенні  $\text{CuS} : \text{Ag}_2\text{S} = 70\% : 30\%$ .

За основу електродів можна взяти звичайні медичні голки. Спочатку їх обробляють сумішшю концентрованих хлоридної і нітратної кислот (3:1), промивають дистильованою водою. Для нейтралізації кислот обробляють розчином натрій гідроксиду ( $w=10\%$ ), знову промивають дистильованою водою. Після цього знежирюють поверхню майбутнього електрода в ацетоні.

Спиртовий розчин резольної смоли з полівінілбутиралем змішують з ацетоном у співвідношенні 1:1, до цієї суміші додають подрібнену суміш  $\text{CuS}$  з  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Ретельно перемішують і наносять скляною

паличкою на попередньо підготовлену поверхню голки.

Потім проводять полімеризацію. Перші сім діб – на повітрі при кімнатній температурі, а потім – у сушильній шафі. При цьому температуру у шафі піднімають щоденно на 10°C до 150°C. Після полімеризації кінець голки і канюлю ізолюють клеєм із органічного скла (розчин поліметилметакрилату в  $\text{CCl}_4$  або  $\text{CHCl}_3$ ).

Для побудови графіка залежності електродної функції електрода  $\text{CuS-Ag}_2\text{S}$  від концентрації  $\text{Cu}^{2+}$ -іонів у розчині готують стандартні розчини  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  з концентрацією  $\text{Cu}^{2+}$  від  $1 \cdot 10^{-1}$  до  $1 \cdot 10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup>. Вимірювальна система складається з електрода-селектора ( $\text{CuS-Ag}_2\text{S}$ ) і хлоросрібного електрода порівняння.

У хімічний стакан вносять розчин, що містить  $\text{Cu}^{2+}$ -іони певної концентрації, занурюють йон-селективний до  $\text{Cu}^{2+}$  електрод, хлоросрібний електрод порівняння. Вимірювання потенціалів здійснюють цифровим рН-метром-мілівольтметром типу рН-637М або іншим мілівольтметром.

На осі ординат калібрувального графіка відкладають  $\Delta\varphi$  (у мВ), а на осі абсцис – концентрацію у розчині  $\text{Cu}^{2+}$ -іонів ( $-1 \text{ g c}(\text{Cu}^{2+})$ , моль/дм<sup>3</sup>).

Виготовлені таким способом електроди  $\text{CuS-Ag}_2\text{S}$  чутливі до  $\text{Cu}^{2+}$ -іонів у межах концентрації від  $1 \cdot 10^{-1}$  до  $1 \cdot 10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Визначення концентрації  $\text{Cu}^{2+}$ -іонів у досліджуваному розчині виконують так само, як і при побудові калібрувального графіка. Вимірюють  $\Delta\varphi$   $\text{Cu}^{2+}$ -сенсорного електрода, зануреного в досліджуваний розчин, і за калібрувальним графіком знаходять концентрацію  $\text{Cu}^{2+}$ -іонів.



### 4.3. Кулонометричні методи аналізу

#### Загальна характеристика кулонометричного аналізу

Кулонометричний аналіз заснований на тому, що проводять електроліз досліджуваного розчину речовини, вимірюючи при цьому кількість електрики, яка витрачається на електрохімічне окиснення чи відновлення досліджуваних йонів. Масу речовини, що виділяється на електроді, визначають за законом Фарадея для електролізу:

$$m(X) = \frac{M(X) \cdot I \cdot t}{n \cdot F},$$

де  $m(X)$  – маса йона, який розрядився на електроді, г;

$M(X)$  – молярна маса досліджуваного йона, г/моль;

$I$  – сила струму у процесі електролізу, А;

$t$  – час електролізу, с;

$n$  – кількість електронів, що бере участь в електрохімічному окисненні-відновленні;

$F$  – число Фарадея, 96500 Кулонів.

Кулонометричний метод аналізу надзвичайно чутливий. Якщо, наприклад, відновлювати йони  $Ni^{2+}$  протягом 20 хвилин струмом в  $1 \cdot 10^{-6}$  А, то можна визначити масу нікелю, яка виділиться на катоді:

$$m(Ni) = \frac{58,7 \text{ г/моль} \cdot 1 \cdot 10^{-6} \text{ А} \cdot 20 \cdot 60}{2 \cdot 96500} \approx 3,6 \cdot 10^{-7} \text{ г}$$

або менше 1 мікрограма речовини.

Є мікроамперметри, які можуть вимірювати ще менші величини струму. Тому кулонометричним методом можна визначати ультрамікрокількості речовини.

При кулонометричних визначеннях необхідно створити такі умови електролізу, щоб струм витрачався тільки на основну електрохімічну реакцію, щоб повністю були усунуті побічні процеси, що протікають із використанням струму. Також необхідно строго регулювати зовнішню напругу, яка повинна забезпечити електроліз досліджуваної речовини і в той же час бути недостатньою для перебігу побічних електрохімічних реакцій. Необхідно також уникати електрохімічного розкладання води. У кулонометрії важливо точно встановити момент, коли окиснення чи відновлення досліджуваної речовини практично повністю закінчено.

Момент кількісного завершення даної електрохімічної реакції

визначається різними методами: за допомогою кольорових індикаторів, потенціометричним чи амперометричним методами.

Метод встановлення точки еквівалентності при кулонометричному титруванні за участю кольорових індикаторів полягає в тому, що в розчин вноситься реактив, який дає з досліджуваною речовиною забарвлений продукт. Тоді закінчення електролізу буде помітне зникненням характерного забарвлення розчину. Так, визначаючи хромати, застосовують окисно-відновний індикатор фенілантранілової кислоти. У середовищі  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  окиснена форма фенілантранілової кислоти має фіолетове забарвлення. Коли всі дихромат-іони будуть відновлені у процесі електрохімічної реакції, тоді буде відновлюватись фенілантранілова кислота, відновлена форма якої безбарвна. Забарвлення розчину після досягнення точки еквівалентності зникає.

Сутність потенціометричного визначення кінця кулонометричного титрування полягає в тому, що в досліджуваний розчин занурюють електрод, потенціал якого залежить від концентрації одного з реагуючих компонентів. Під час електролізу вимірюють потенціал цього електрода, включеного в окремий ланцюг. В кінці електролізу потенціал індикаторного електрода різко змінюється; в цей момент електроліз припиняють.

---

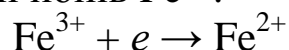
## Лабораторна робота 32

---

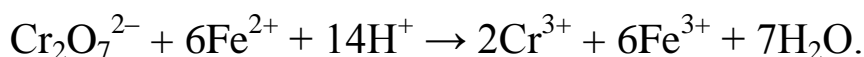
### *Кількісне визначення дихромат-іонів у розчині методом кулонометричного титрування*

Кулонометричне титрування дихромат-іонів можна здійснювати електролітично генерованими йонами  $\text{Fe}^{2+}$ .

Електроліз проводять при постійній силі струму. При незначній кількості в розчині йонів  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  на катоді відбувається електрохімічне відновлення внесених в розчин йонів  $\text{Fe}^{3+}$ :



Йони  $\text{Fe}^{2+}$  одразу ж реагують з йонами  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , відновлюючи їх:



Отже, йони  $\text{Fe}^{2+}$  починають накопичуватись у розчині тільки після того, як весь дихромат відновиться. Момент повного відновлення дихромат-іонів можна встановити за допомогою фенілантранілової кислоти.

Схема пристрою для кулонометричного титрування наведена на рисунку 2.

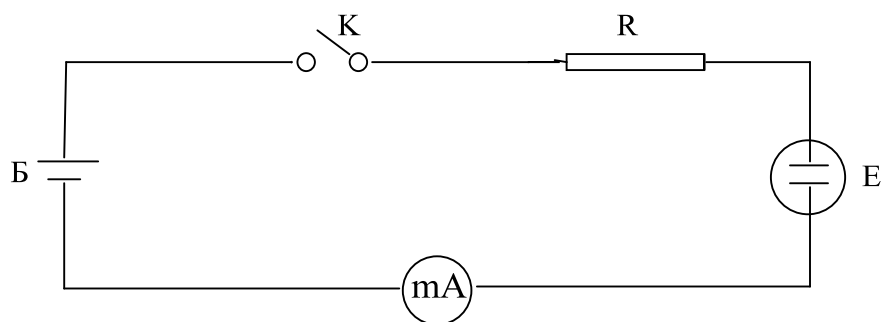


Рис. 2. Схема пристрою для кулонометричного титрування

Б – джерело постійного струму;

R – резистор;

mA – міліамперметр;

Е – електролізер;

К – ключ.

Електролізер (Рис.3) являє собою стакан з укріпленими в ньому двома платиновими електродами у вигляді пластинок. Платиновий анод вміщують у розчин калій сульфату ( $w=5\%$ ), який знаходиться у посудині з пористим дном, що забезпечує анодний і катодний розчини від змішування. Платиновий катод занурюють безпосередньо в досліджуваний розчин.

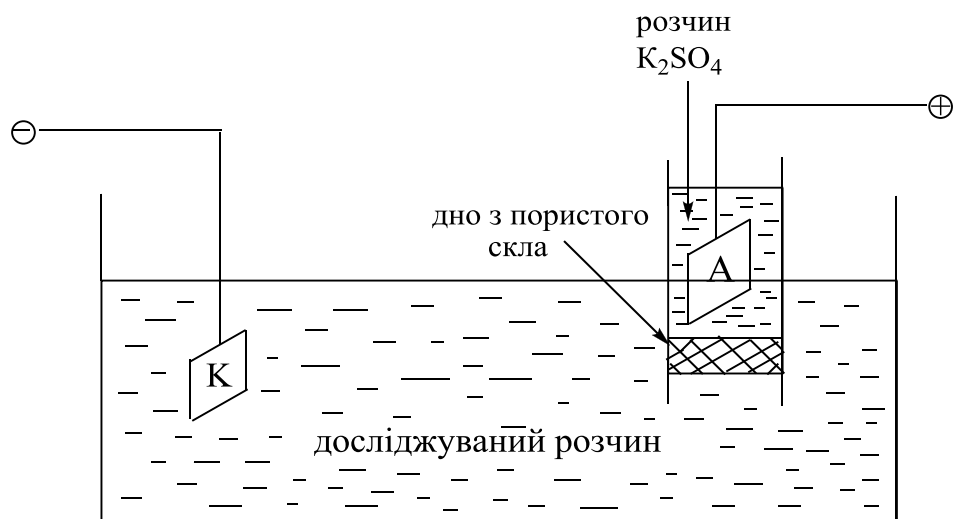


Рис. 3. Схема електролізера

### Хід аналізу

У стакан для титрування вносять  $2-15 \text{ см}^3$  досліджуваного розчину калій дихромату ( $c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0,001 \text{ моль/дм}^3$ ),  $12 \text{ см}^3$  розчину сульфатної кислоти ( $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)=18,0 \text{ моль/дм}^3$ ),  $10 \text{ см}^3$  розчину фосфатної кислоти ( $w=85\%$ ),  $5 \text{ см}^3$  розчину залізоамонійного галууну

( $c(\frac{1}{2}\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2)=0,6\text{моль/дм}^3$ ) та 3-4 краплини розчину фенілант-ранілової кислоти ( $w=1\%$ ). Фіолетовий розчин у стакані розводять дистильованою водою так, щоб катод покритися розчином. Закріплюють у досліджуваному розчині посудину з пористим дном. Такою посудиною може бути, наприклад, фільтр Шотта з перетинкою з пористого скла. У цю посудину вносять розчин калій сульфату ( $w=5\%$ ) і опускають туди платиновий анод. Рівень розчину калій сульфату повинен бути вище рівня розчину в стакані. Пориста перетинка перешкоджає змішуванню катодного і анодного розчинів та попереджає можливе окиснення генерованих іонів  $\text{Fe}^{2+}$  киснем, що виділяється на аноді у процесі електролізу. Стакан встановлюють на магнітну мішалку. Вмикають струм і одночасно включають секундомір. Відмічають силу струму на міліамперметрі при заданому значенні прикладеної напруги.

Електроліз ведуть до зникнення фіолетового забарвлення розчину і одразу ж зупиняють секундомір та повторно записують показання міліамперметра.

Результати аналізу розраховують за формулою:

$$m(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{M(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot I \cdot t}{2 \cdot 3 \cdot 96500} \text{ г.}$$

#### 4.4. Хроматографічні методи аналізу

Групу речовин, що мають подібні хімічні властивості, практично не можливо 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 інші.

Хроматографія була впроваджена російським ботаніком М.С.Цветом у 1903 році для розділення суміші рослинних пігментів. Цвет застосував 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, пропускаючи крізь неї деяку кількість розчинника, як правило, того ж, у якому були розчинені досліджувані речовини. Для кожного компонента суміші у цій двофазній системі характерна рівновага, завдяки чому на стовбці адсорбенту утворюються горизонтальні зони певної висоти, які переміщуються вниз, вздовж колонки, по шляху руху проявляючої рідини зі швидкістю, як 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.

Є багато видів хроматографії. За принципом фракціонування та фізико-хімічної взаємодії адсорбенту та речовин розрізняють адсорбційну хроматографію на колонці чи в тонкому шарі, розподільну хроматографію на папері чи в тонкому шарі, газорідинну хроматографію, молекулярно-ситову хроматографію, йонообмінну хроматографію на колонці та на папері та інші.

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 чи поглинається твердим носієм. Компоненти, що розділяються, разом з рухомою фазою (рідиною або газом) проходять крізь нерухому.

Речовини в суміші можуть розділятися 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 (рухома фаза) (йонообмінна хроматографія); рівноваги між рідкими фазами на внутрішній та зовнішній поверхні пористої структури (гель) (молекулярно-ситова хроматографія).

Як вже зазначалось, у методі адсорбційної хроматографії розділення речовин базується на різниці ступеня адсорбції певних речовин адсорбентом та розчинності їх у відповідному розчиннику.

При адсорбції взаємне протягування 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. Такі центри зв'язування здатні фіксувати молекули розчинених речовин, причому кожна активна ділянка може взаємодіяти тільки з однією молекулою речовини чи йоном, які адсорбуються. 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.

Чим міцніше зв'язування речовини на поверхні адсорбенту, тим повільніше рухається речовина вздовж колонки, наповненої адсорбентом. Ізотерма адсорбції характерна для молекул конкретної речовини, що адсорбується, і адсорбенту.

В адсорбційній хроматографії як адсорбенти використовуються полярні речовини – оксиди Алюмінію, Магнію, Кальцію, Феруму(III), магній сульфат та карбонат, кальцій гідроксид, вуглеводи та інші, 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.

Суміш полярних речовин, що розділяються, краще вносити в малополярний розчинник, а промивати колонку розчинником з високою полярністю.

Розчинник повинен добре розчиняти всі компоненти суміші, які треба розділити, мінімально адсорбуватися на поверхні адсорбенту, не вступати у хімічні реакції з речовинами, які розділяються, а також з адсорбентом.

Колонка для адсорбційної хроматографії являє собою скляну трубку з відтягнутим нижнім кінцем або бюретку завдовжки 20-30см та діаметром 8-12мм. Для попередження висипання адсорбенту у нижню частину колонки вміщують невеликий тампон із скловати. Колонка заповнюється суспензією адсорбенту у тому розчиннику, який буде використаний для хроматографування. Після заповнення колонки адсорбентом зверху твердої фази вміщують невеликий 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 по колонці 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. Потім кожна фракція досліджується хімічними, фізико-хімічними методами для виявлення її якісного та кількісного складу.

Розподільна хроматографія базується 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 ґрунтується на законі розподілення Нернста, згідно з яким *відношення концентрацій речовини у двох рідких фазах, які взаємно не змішуються, є величиною сталою для даної речовини і даної системи рідких фаз:*

$$K = \frac{c_1}{c_2},$$

де  $c_1$  і  $c_2$  – концентрації речовини в першій і другій фазах.

Для закріплення одної з рідких фаз у розподільній хроматографії застосовують різні носії: крохмаль, алюміній оксид, силікагель, целюлозу, спеціальний хроматографічний папір. Розподільна хроматографія може бути колонковою, якщо носій вміщується в колонку, зверху наноситься суміш речовин, які потрібно розділити, і проявлення хроматограми здійснюється відповідним розчинником зверху вниз; 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. Зануримо кінець смужки хроматографічного паперу в систему, наприклад «бутанол-вода». Бутанол погано розчиняється у воді, а вода в бутанолі. Отже, це система з двох рідких фаз, які взаємно не змішуються. 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 водою паперу. Нанесемо на папір в одній точці суміш речовин 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 міститься суміш речовин, які треба розділити. У цій точці відбувається акт розподілення речовин між водою і бутанолом відповідно до закону розподілення Нернста. Далі бутанольна крапля переміщується по хроматограмі вгору і відбувається розподілення між бутанольною краплею і новою нерухомою краплею чистої води, у яку переходять суміш речовин, перенесених бутанольною краплею. Бутанольна крапля переміщується ще вище і відбувається розподілення між бутанольною краплею, що переносить суміш речовин, і новою чистою нерухомою краплею води.



Отже, рухаючись уздовж хроматограми (проявлення хроматограми), бутанольна крапля переносить речовини. При цьому бутанольна фаза відносно збагачується тими речовинами, які мають більшу спорідненість до бутанолу, а ті, що мають меншу спорідненість, переходять у точки 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 речовин.

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, тобто шлях, пройдений на хроматограмі розчинником. Якщо б речовина не мала зовсім спорідненості до води (тобто розчинялася б тільки в бутанолі), то на хроматограмі вона йшла б з фронтом розчинника, а якщо б мала спорідненість тільки до води, то лишалася б на старті. Отже, суміш речовин, які розчиняються тільки в одній фазі, розділити хроматографією 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 рідких фаз. Значення  $R_f$  для різних речовин і різних систем рідких фаз зведені у довідниках у таблиці.

Величина  $R_f$  хоча і є сталою для даної речовини в даній системі рідких фаз, малоприсадатна 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. На величину  $R_f$  впливає можлива хімічна взаємодія між рідкими фазами, між розчинником і речовинами, що розділяються, між речовинами і носієм. Змінюють значення  $R_f$  домішки, які містяться у речовинах, що розділяються, або на носієві. 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 інше.

Для ідентифікації речовин на хроматограмах краще користуватися паралельним із сумішшю проявленням хроматограми з однією речовиною. При цьому на всіх хроматограмах заважаючі фактори будуть однаковими. У даному випадку визначати величину  $R_f$  не потрібно. Необхідно прикласти хроматограму з індивідуальною речовиною до хроматограми із сумішшю речовин і за положенням плям визначити речовину.

За технікою виконання паперова хроматографія може бути висхідною, коли проявлення хроматограми відбувається знизу вгору, і нисхідною, коли розчинник рухається згори вниз. В останньому випадку не можна допускати стікання розчинника по хроматограмі, він, як і при висхідному способі проявлення, повинен рухатися по капілярах носія.

---

### Лабораторна робота 33

---

#### *Розділення суміші барвників кристалічного фіолетового і метиленового синього методом адсорбційної хроматографії на колонці*

Хроматографічна колонка являє собою скляну трубку, що має звуження у нижній частині і розширення у вигляді кулі у верхній

частині. У звужену частину вміщують невеликий тампон із скловати, щоб носій не висипався з колонки. Запираючий шар не повинен бути високим, інакше затримується проходження рідини з колонки, а крім того деякі барвники сильно адсорбуються скловатою, внаслідок чого ускладнюється розділення речовин.

Для заповнення трубки зважують на технічних терезах 7-10г алюміній оксиду марки «Для хроматографії», переносять у фарфорову ступку і заливають 10-20см<sup>3</sup> дистильованої води. Після ретельного розтирання і перемішування суспензію переносять у трубку. Вода з колонки стікає повільно і над твердою фазою може бути шар зайвої води. Цю воду можна відсмоктати піпеткою. Невелика кількість алюміній оксиду, що залишається на стінках трубки у верхній частині не впливає на подальший хід роботи. Висота шару алюміній оксиду в колонці не повинна бути меншою, ніж 5см.

Кількість кожного з барвників, взятих для розділення, повинна бути невеликою, але достатньою для колориметричного визначення. Приблизно це відповідає 10-50мкг барвника в 50-100см<sup>3</sup> кінцевого об'єму елюата. Але пробу для аналізу треба брати у вигляді малої кількості більш концентрованого розчину, а саме 10-50мкг барвника в об'ємі близько 0,3-0,5см<sup>3</sup>. Якщо внести в колонку великий об'єм розведеного досліджуваного розчину, то розділення затрудняється.

Вносити досліджуваний розчин у колонку можна тільки після повного стікання води з верхньої частини стовпця алюміній оксиду. Досліджуваний розчин являє собою суміш барвників кристалічного фіолетового і метиленового синього, масова частка у розчині кожного барвника приблизно 0,002-0,05%. Для аналізу відбирають піпеткою пробу об'ємом 0,3-0,5см<sup>3</sup> і обережно вносять її в колонку, стараючись не змучувати верхній шар стовпця алюміній оксиду (завантаження колонки). Після повного всмоктування досліджуваного розчину верхнім шаром алюміній оксиду обережно, не змучуючи верхнього шару, вносять 0,5-1см<sup>3</sup> дистильованої води. Через 10-20 хвилин обережно, не змучуючи верхній шар алюміній оксиду наповнюють всю колонку водою. Вже через 30-40 хвилин добре видно розділення барвників. Коли забарвлений шар барвника, що йде попереду, наблизиться до нижнього краю колонки, підставляють стакан і збирають в нього розчин, що витікає, до тих пір, доки почне стікати майже безбарвний розчин, а нижній шар у колонці також стане майже безбарвним.

Зібраний елюат барвника переносять у мірну колбу на 25 або 50см<sup>3</sup>,

доводять водою до риски, перемішують і визначають оптичну густину цього розчину із світлофільтром необхідної довжини хвилі у відповідній до інтенсивності забарвлення кюветі з необхідною довжиною оптичного шляху.

Другий компонент суміші барвників проходить на хроматограмі повільно.

Після видалення з колонки першого компонента вносять у колонку спирт або ацетон. Ці розчинники значно краще розчиняють барвники, тому другий компонент суміші вимивається швидше, ніж при промиванні водою.

Збирають у стакан елюат другого компонента суміші, переносять у мірну колбу на 25-50 см<sup>3</sup>, доводять відповідним розчинником до риски, перемішують і визначають оптичну густину цього розчину у відповідній кюветі із світлофільтром відповідної довжини хвилі.

Будують калібрувальні графіки для кожного компонента суміші в координатах: оптична густина розчину D – концентрація барвника в розчині.

Для цього готують серії стандартних розчинів кожного компонента суміші, визначають їх оптичні густини. За отриманими точками будують калібрувальні графіки.

За калібрувальними графіками визначають концентрацію кожного барвника в елюатах і розраховують їх маси у розчині, нанесеному на колонку.

---

## Лабораторна робота 34

---

### *Розділення суміші амінокислот методом паперової хроматографії*

Вирізають смужку хроматографічного паперу довжиною близько 50см і шириною 2,5-3см. Довжина хроматограми залежить від висоти хроматографічної камери. При малій довжині хроматограми відстань між плямами речовин буде незначною і це ускладнює ідентифікацію речовин на хроматограмі, а при великій довжині значно зростає час проявлення хроматограми.

Слід звернути увагу на те, щоб целюлозні волокна були спрямовані вздовж смужки хроматографічного паперу. Якщо капіляри будуть розташовані поперек руху розчинника на хроматограмі, то це погіршить розділення речовин. Речовини, що вже розділилися, знову зійдуться в одному місці.

На відстані близько 7см від краю смужки наносять графітовим олівцем стартову точку. За допомогою мікропіпетки у цю точку в декілька прийомів вносять досліджуваний розчин суміші амінокислот об'ємом  $0,01\text{см}^3$ . Після кожного нанесення пляму підсушують. Діаметр стартової плями не повинен перевищувати 5мм. У протилежному разі під час руху по хроматограмі пляма збільшується до таких розмірів, що може не вміститися на смужці. Щоб нанести на старт достатню кількість амінокислот і при цьому діаметр нанесеної плями був незначний, слід зробити 4-5 нанесень.

Після останнього нанесення стартову пляму остаточно висушують. У кінці смужки роблять виріз ножицями, і через цей виріз нанижують хроматограму на скляну паличку.

Хроматографування проводять за низхідним методом, за яким проявлення хроматограми відбувається значно швидше, ніж при висхідному варіанті.

У човник хроматографічної камери наливають систему розчинників «н-бутанол-концентрована оцтова кислота-вода» у співвідношенні 4:1:5, занурюють скляну паличку з нанизаною на неї хроматограмою, камеру закривають притертою кришкою. Відносна герметизація потрібна для того, щоб камера була насичена паром розчинника. Інакше розчинник у процесі проявлення випаровуватиметься з поверхні хроматограми, а не рухатиметься вздовж хроматограми.

Залишають хроматограму в камері на проявлення протягом близько 10-12 годин. Необхідно стежити за тим, щоб розчинник не дійшов кінця хроматограми і не стікав з неї. Коли розчинник буде на відстані 1-2см від краю хроматограми, проявлення припиняють, графітовим олівцем відмічають по краях мокрої хроматограми фронт розчинника і поміщають хроматограму у витяжну шафу для повітряного висушування. Після повного висушування хроматограму обробляють ацетоновим розчином нінгідрину ( $w=1\%$ ), дають ацетону випаруватися, потім хроматограму нагрівають при  $70-80^\circ\text{C}$  у сушильній шафі. На місці розташування амінокислот на хроматограмі з'являються червоно-фіолетові плями продукту взаємодії амінокислот з нінгідрином-барвника Руемана. При реакції з нінгідрином майже всі амінокислоти дають однаково забарвлені сполуки. Тому при розрахунку молярних концентрацій амінокислот стандартом може бути будь-яка амінокислота.

Розраховують величини  $R_f$  для кожної плями, вимірюючи відстань від стартової точки до переднього краю плями і роблять попередню

ідентифікацію амінокислот.

Значення  $R_f$  для деяких амінокислот у системі «н-бутанол-концентрована оцтова кислота-вода» у співвідношенні 4:1:5 представлені у таблиці:

| Амінокислота | $R_f$ | Амінокислота | $R_f$ |
|--------------|-------|--------------|-------|
| Аланін       | 0,28  | Валін        | 0,45  |
| Аргінін      | 0,10  | Лейцин       | 0,61  |
| Аспарагінова | 0,16  | Метіонін     | 0,44  |
| Гістидин     | 0,10  | Треонін      | 0,17  |
| Лізін        | 0,08  | Триптофан    | 0,43  |
| Гліцин       | 0,17  | Фенілаланін  | 0,53  |
| Глутамінова  | 0,17  | Цистеїн      | 0,05  |
| Серин        | 0,16  |              |       |

Як видно з наведених значень  $R_f$ , у даній системі розчинників кілька амінокислот мають однакові або майже однакові значення  $R_f$ . Отже, на хроматограмі вони знаходитимуться в одній плямі або в дуже близько розташованих плямах, які накладатимуться одна на одну. Тому для розділення таких речовин слід взяти іншу систему рідких фаз, у якій вони мали б різні значення  $R_f$ . Чим більше відрізняються значення  $R_f$ , тим краще розділяються речовини.

Для кількісного визначення амінокислот вирізають забарвлені плями і переносять їх в окремі пробірки. У кожену пробірку додають по 4см<sup>3</sup> спиртового розчину нінгідрину (1-3% розчин нінгідрину в 50%-ному етанолі). Пробірки опускають на 10-15 хвилин у стакан з теплою водою. Після вимивання забарвленої сполуки визначають оптичну густину отриманого розчину у кюветах з  $t=10$ мм і світлофільтром з  $\lambda=460$  нм. Стандартний розчин готують з одної амінокислоти, вносячи певний об'єм його, що містить 0,05мг амінокислоти, у пробірку і нагріваючи із спиртовим розчином нінгідрину. Визначають оптичну густину стандартного розчину після обробки нінгідрином. Розраховують за формулою:

$$X = \frac{D}{D_{ст.}} \cdot a,$$

де  $X$  – маса амінокислоти на хроматограмі, мг;

$D$  – оптична густина досліджуваного спиртового розчину барвника Руемана;

$D_{ст.}$  – оптична густина стандартного спиртового розчину барвника Руемана;

$a$  – маса амінокислоти в стандартному розчині, мг.

***Кількісні визначення катіонів Ni<sup>2+</sup> та Co<sup>2+</sup>  
при їх сумісній присутності у розчині***

Для кількісного визначення у розчинах катіонів Ni<sup>2+</sup> та Co<sup>2+</sup> необхідно спочатку їх розділити. Це можна зробити методом йонообмінної хроматографії. В основі такого розділення є відмінності цих йонів у комплексоутворенні. Кобальт більш схильний до утворення різноманітних комплексних сполук, ніж Нікол. По-різному відносяться катіони Ni<sup>2+</sup> та Co<sup>2+</sup> до хлоридної кислоти. Так, йон Co<sup>2+</sup> у розчині хлоридної кислоти з  $c(\frac{1}{1} \text{HCl})=9,0 \text{ моль/дм}^3$  утворює комплексний аніон  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ , а Ni<sup>2+</sup> за цих умов залишається у вигляді простого катіона. Тому при пропусканні такого розчину крізь аніоніт у СГ-формі аніон  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  обмінюється з аніонами СГ і поглинається на аніоніті, а катіони Ni<sup>2+</sup> проходять без затримки. Для видалення катіонів Ni<sup>2+</sup> з простору між зернами аніоніту, йонообмінну колонку промивають декілька разів тим же електролітом, тобто розчином хлоридної кислоти з  $c(\frac{1}{1} \text{HCl})=9,0 \text{ моль/дм}^3$ , в об'єднаних елюатах визначають Ni<sup>2+</sup>.

Для визначення вмісту Кобальту колонку промивають розчином хлоридної кислоти з  $c(\frac{1}{1} \text{HCl})=0,1 \text{ моль/дм}^3$ . При цьому Кобальт переходить у катіонну форму Co<sup>2+</sup>, а також і Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup> та інші катіони; при цьому досягається відділення від йонів металів, які не утворюють хлоридних комплексів, наприклад, Al<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> та ін. Йони металів, які поглинуті на аніоніті, можна вимити розведеним розчином хлоридної кислоти і далі визначати звичайними методами.

У деяких випадках часткове розділення йонів, що були затримані на аніоніті, можна виконати, пропускаючи крізь колонку розчини хлоридної кислоти різної концентрації. Так, якщо на аніоніті були поглинуті Кобальт і Купрум у вигляді аніонів  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  та  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ , то при промиванні колонки розчином хлоридної кислоти з  $c(\frac{1}{1} \text{HCl})=4,0 \text{ моль/дм}^3$  Кобальт у вигляді Co<sup>2+</sup> переходить в елюат, а Купрум залишається; Купрум у вигляді Cu<sup>2+</sup> можна потім вимити з колонки розчином хлоридної кислоти з  $c(\frac{1}{1} \text{HCl})=2,5 \text{ моль/дм}^3$ .

**Підготовка колонки з аніонітом**

Приблизно 10г сухого аніоніту заливають розчином натрій гідроксиду (w=5%). Через добу зливають розчин лугу і ретельно

промивають іоніт дистильованою водою.

Як колонку використовують бюретку на  $50\text{см}^3$  чи іншу скляну трубку відповідної довжини і діаметра. На дно вміщують невеликий тампон із скловати. Наповнюють трубку суспензією іоніту, додаючи її невеликими порціями до заповнення її висоти близько  $20\text{см}$ . Зерна іоніту повільно осідають у трубці, утворюючи рівномірний щільний шар. При заповненні колонки іонітом слід уникати утворення бульбашок повітря при внесенні суспензії іоніту. Після заповнення колонки іонітом на необхідну висоту поверх верхнього шару іоніту вносять невеликий тампон із скловати для попередження скаламучення іоніту при внесенні в колонку досліджуваного розчину.

При роботі з іонітами не слід зливати воду або розчин нижче рівня зерен іоніту в колонці, інакше в колонці можуть утворюватись повітряні бульбашки, що зменшить її ємність; крім того, при переміщенні цих бульбашок уздовж колонки можливе проскакування розчину мимо зерен іоніту.

Для отримання сольової  $\text{Cl}^-$ -форми аніоніту колонку промивають розчином хлоридної кислоти ( $w=5\%$ ) до вирівнювання концентрацій кислоти на вході і на виході. Потім промивають колонку дистильованою водою до нейтральної реакції.

### Хід аналізу

Колонку з аніонітом у  $\text{Cl}^-$ -формі перед роботою промивають декілька разів розчином хлоридної кислоти  $c(\frac{1}{1}\text{HCl})=9,0$  моль/дм<sup>3</sup>.

Досліджуваний розчин повинен містити від 1 до 10мг кожного з елементів у вигляді  $\text{NiSO}_4$  та  $\text{CoSO}_4$  чи  $\text{NiCl}_2$  та  $\text{CoCl}_2$ . При більш високих концентраціях цих солей через їх забарвлення та забарвлення комплексних солей буде погано видно перехід забарвлення металохромного індикатора при комплексометричному визначенні йонів  $\text{Ni}^{2+}$  та  $\text{Co}^{2+}$ .

Досліджуваний розчин випаровують майже досуха, залишок розчиняють у  $20\text{-}25\text{см}^3$  розчину хлоридної кислоти ( $c(\frac{1}{1}\text{HCl})=9,0$  моль/дм<sup>3</sup>) і пропускають крізь колонку з аніонітом зі швидкістю  $20\text{см}^3/\text{хв.}$ , потім промивають колонку три рази порціями по  $10\text{см}^3$  тим же розчином хлоридної кислоти ( $c(\frac{1}{1}\text{HCl})=9,0$  моль/дм<sup>3</sup>). Отриманий елюат солі Ніколу містить велику кількість кислоти. Нейтралізувати такий розчин лугом незручно, оскільки при цьому накопичується велика кількість солей лужних металів, що при титруванні цього розчину трилоном Б призведе до менш чіткого переходу забарвлення



металохромного індикатора. Тому краще випарити елюат, що містить йони  $\text{Ni}^{2+}$ , до малого об'єму.

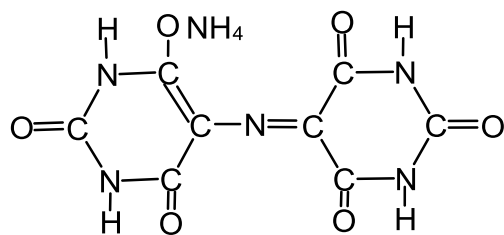
Для виділення йонів  $\text{Co}^{2+}$  колонку промивають один-два рази дистильованою водою порціями по  $10\text{см}^3$ , а потім декілька разів промивають розчином хлоридної кислоти з  $c(\frac{1}{1}\text{HCl})=0,1$  моль/ $\text{дм}^3$  зі швидкістю  $20\text{см}^3/\text{хв}$ . Гідрогенхлоридний елюат з'єднують в один об'єм.

В елюатах, що містять йони  $\text{Ni}^{2+}$  та  $\text{Co}^{2+}$ , визначають вміст йонів комплексонометричним титруванням.

Об'єми елюатів йонів  $\text{Ni}^{2+}$  та  $\text{Co}^{2+}$  доводять дистильованою водою до  $100\text{см}^3$ , додають  $10\text{см}^3$  амоніачного буферного розчину  $\text{pH}=9,0$ . Надлишку амоніаку слід уникати, інакше титрування буде неповним через те, що  $\text{Ni}^{2+}$  та  $\text{Co}^{2+}$  утворюють стійкі комплекси з амоніаком.

До розчинів додають металохромний індикатор і титрують робочим розчином комплексону III (трилону Б) з  $c(\frac{1}{1}\text{трилону Б})=0,01$  моль/ $\text{дм}^3$  до чіткої зміни забарвлення розчину.

Комплексонометричне титрування йонів  $\text{Ni}^{2+}$  та  $\text{Co}^{2+}$  можна виконувати з різними металохромними індикаторами, наприклад, з мурексидом, ксиленоловим оранжевим, пірокатехіновим фіолетовим і іншими. Мурексид є амонійною сіллю пурпурової кислоти



Індикатор зберігають у сухому вигляді, оскільки в розчинах, особливо кислих, він не стійкий. Мурексид в кислих і нейтральних розчинах має червоно-фіолетове забарвлення, а при  $\text{pH}\approx 9$  забарвлення переходить у фіолетове, обумовлене аніоном мурексиду. З  $\text{Ni}^{2+}$  та  $\text{Co}^{2+}$  мурексид утворює декілька комплексів, що мають близьке забарвлення. При  $\text{pH}<7$  утворюється оранжево-жовтий комплекс, а при  $\text{pH}>7$  – жовтий комплекс.

Повне зв'язування йонів  $\text{Ni}^{2+}$  та  $\text{Co}^{2+}$  розчином трилону Б відбувається при  $\text{pH}=7-9$ . У сильно лужному середовищі йон  $\text{Co}^{2+}$  швидко окиснюється киснем повітря у  $\text{Co}^{3+}$ , а реакція  $\text{Co}^{3+}$  з трилоном Б значно ускладнює титрування. Таким чином, титрування слід проводити при  $\text{pH}=7-9$ . При цьому перед точкою еквівалентності розчин буде мати жовте забарвлення відповідно утворенню в розчині другого комплексу  $\text{Co}^{2+}$  чи  $\text{Ni}^{2+}$  з мурексидом. Після досягнення точки

еквівалентності  $\text{Co}^{2+}$  і  $\text{Ni}^{2+}$  будуть зв'язані з ЕДТА і розчин набуде забарвлення аніона мурексиду, тобто стане фіолетовим.

Інколи буферна ємність розчину буває незначною і у процесі титрування розчин стає кислим через звільнення гідроген-іонів з трилону Б у процесі утворення комплексу Me-ЕДТА. Це помітно по утворенню комплексу  $\text{Ni}^{2+}$  та  $\text{Co}^{2+}$  оранжевого забарвлення. У такому разі додають до розчину декілька крапель розведеного розчину амоніаку до відновлення жовтого забарвлення і титрують розчином трилону Б до переходу до фіолетового забарвлення розчину.

Замість мурексиду можна застосовувати індикатор пірокатехіновий фіолетовий. Титрують при  $\text{pH}=9$  до переходу від синього забарвлення розчину (забарвлення комплексу Me-Ind) до фіолетового (забарвлення аніона індикатора).

### Розрахунки за результатами титрування

$$c(\frac{1}{1} \text{Ni}^{2+}) \cdot V(\text{Ni}^{2+}(\text{p})) = c(\frac{1}{1} \text{ трилону Б}) \cdot V(\text{ трилону Б}(\text{p}))$$

$$c(\frac{1}{1} \text{Ni}^{2+}) = \frac{c(\frac{1}{1} \text{ трилону Б}) \cdot V(\text{ трилону Б}(\text{p}))}{V(\text{Ni}^{2+}(\text{p}))} \text{ моль / дм}^3$$

$$m(\text{Ni}^{2+}) = \frac{c(\frac{1}{1} \text{Ni}^{2+}) \cdot V(\text{Ni}^{2+}(\text{p}))_{\text{заг}} \cdot M(\frac{1}{1} \text{Ni}^{2+})}{1000}$$

$$c(\frac{1}{1} \text{Co}^{2+}) \cdot V(\text{Co}^{2+}(\text{p})) = c(\frac{1}{1} \text{ трилону Б}) \cdot V(\text{ трилону Б}(\text{p}))$$

$$c(\frac{1}{1} \text{Co}^{2+}) = \frac{c(\frac{1}{1} \text{ трилону Б}) \cdot V(\text{ трилону Б}(\text{p}))}{V(\text{Co}^{2+}(\text{p}))} \text{ моль / дм}^3$$

$$m(\text{Co}^{2+}) = \frac{c(\frac{1}{1} \text{Co}^{2+}) \cdot V(\text{Co}^{2+}(\text{p}))_{\text{заг}} \cdot M(\frac{1}{1} \text{Co}^{2+})}{1000}$$

## 5. ЗАПИТАННЯ ТА ВПРАВИ

### 5.1. Запитання та вправи з гравіметричного аналізу

1. Що називають осаджуваною і гравіметричною формами досліджуваної речовини?
2. Які вимоги ставляться до осаджуваної форми у гравіметричному аналізі?
3. Які вимоги ставляться до гравіметричної форми?
4. Як проводяться розрахунки кількості осаджувача для досягнення повноти осадження того чи іншого йона?
5. Чи повинна бути відома точна концентрація осаджувача у гравіметричному аналізі?
6. Чому осади інколи промивають не чистою водою, а розведеними розчинами солей, що мають однойменний з осадом йон?
7. У яких випадках фільтри спалюють і прожарюють разом з осадом, а в яких окремо від нього?
8. Що називається аналітичним множником або фактором перерахунку?
9. Як впливають на повноту осадження  $\text{BaSO}_4$  температура розчину, концентрація і об'єм розчину осаджувача, наявність сторонніх електролітів?
10. Яку сіль –  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{BaBr}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$  доцільно використати як осаджувач для отримання найбільш чистого осаду  $\text{BaSO}_4$ ?
11. Яку сполуку –  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  чи  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  доцільно використовувати як осаджувач для осадження йонів  $\text{Ca}^{2+}$ ?
12. Чому осадження барій сульфату проводиться з розведених розчинів, у кислому середовищі, при нагріванні розчинів, у присутності солей амонію?
13. Які умови осадження аморфних осадів? Чому їх осадження проводять з концентрованих розчинів?
14. У якому випадку втрати при промиванні осаду  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  будуть найменшими: а) водою; б) розчином  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; в) розчином  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_3$ ?
15. Які йони будуть адсорбуватися на поверхні осаду на початку осадження  $\text{BaCl}_2$  розчином  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  і  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  розчином  $\text{BaCl}_2$ ?

16. Які йони будуть адсорбуватися на поверхні осаду при додаванні надлишку осаджувача після осадження  $\text{BaCl}_2$  розчином  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  і  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  розчином  $\text{BaCl}_2$ ?
17. Які процеси відбуваються при дозріванні кристалічних осадів?
18. Із наважки сплаву масою  $2,700\text{г}$  отримали  $0,2000\text{г}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $0,0518\text{г}$   $\text{SiO}_2$ . Розрахувати масові частки Al і Si у сплаві.
19. Обчислити об'єм хлоридної кислоти ( $\rho=1,17\text{ г/см}^3$ ), який треба взяти для осадження йонів  $\text{Ag}^+$  у вигляді  $\text{AgCl}$  з  $2,00\text{г}$  сплаву, що містить Ag масовою часткою 22% за умови використання півторакратною кількості осаджувача.
20. Обчислити число молекул води в молекулі залізоамонійного галуноу, якщо з наважки галуноу масою  $0,5020\text{г}$  отримали  $0,0891\text{г}$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

## 5.2. Запитання та вправи з титриметричних методів аналізу

1. Стандартизувати розчин хлоридної кислоти можна за титрованими розчинами натрій гідроксиду і бури. Який з цих способів забезпечить більш високу точність і чому?
2. Який з індикаторів (метиловий оранжевий, фенолфталеїн, лакмус) можна застосовувати для визначення кінця титрування оцтової кислоти розчином натрій гідроксиду?
3. Який склад буферного розчину буде при титруванні розчином натрій гідроксиду розчину  $\text{H}_3\text{PO}_4$  у присутності індикатора метилового оранжевого?
4. Визначити молярну масу еквівалента  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при взаємодії з надлишком  $\text{HCl}$ .
5. Визначити фактори еквівалентності учасників реакції:
$$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ca}(\text{HSO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}.$$
6. Як впливає константа дисоціації, температура, концентрація розчинів, об'єм розчину, що титрується, швидкість титрування на величину і положення стрибка титрування?
7. Розрахувати молярну масу еквівалента  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  у реакції з хлоридною кислотою.
8. Розрахувати молярні маси еквівалента  $\text{KAl}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  у реакціях осадження іонів  $\text{K}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .
9. Що таке титр розчину і титр розчину за речовиною, що визначається?
10. Які розчини називаються титрованими?
11. Як розрахувати титр розчину, коли відома його молярна концентрація і молярна концентрація еквівалента?
12. У яких об'ємних співвідношеннях реагують між собою розчини з однаковими молярними концентраціями еквівалентів?
13. У яких об'ємних співвідношеннях реагують між собою розчини з різними молярними концентраціями еквівалентів?
14. Що таке показник титрування індикатора кислотно-основного титрування?
15. Що таке інтервал переходу забарвлення кислотно-основного індикатора?
16. Які робочі розчини і індикатори застосовують в методі кислотно-основного титрування?
17. Як визначити молярну концентрацію розчину за масовою часткою речовин в ньому і густиною розчину?

18. Що таке первинні і вторинні стандартні розчини?
19. Які вимоги пред'являються до первинних стандартів?
20. Написати формулу для розрахунку титру розчину HCl при титруванні розчину  $K_2HPO_4$  з метиловим оранжевим.
21. 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.
22. Який з методів – пряме чи обернене кислотно-основне титрування використовується при визначенні вмісту  $NH_4Cl$ ,  $CaCO_3$ ?
23. Який об'єм хлоридної кислоти ( $c(\frac{1}{1} HCl)=0,1$  моль/дм<sup>3</sup>) необхідний для нейтралізації розчину, що містить 0,2650г  $Na_2CO_3$ , у присутності фенолфталеїну і в присутності метилового оранжевого?
24. Суміш NaOH і  $Na_2CO_3$  масою 6,0000г розчинили у воді і довели об'єм розчину до 250см<sup>3</sup>. На нейтралізацію 25см<sup>3</sup> отриманого розчину у присутності фенолфталеїну використали 18,0см<sup>3</sup> розчину хлоридної кислоти ( $c(\frac{1}{1} HCl)=0,5$  моль/дм<sup>3</sup>), а в присутності метилового оранжевого – 25,0см<sup>3</sup>. Визначити масові частки NaOH і  $Na_2CO_3$  в суміші.
25. Як залежить величина стрибка титрування від константи стійкості комплексної сполуки, температури, концентрації і рН середовища?
26. Чому комплексометричне визначення йонів  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  проводять у середовищі амоніачного буфера?
27. Що таке постійна і карбонатна жорсткість води?
28. Як залежить величина стрибка титрування в методах осаджувального титрування від добутку розчинності малорозчинного електроліту, температури і концентрації розчину?
29. Які робочі розчини і індикатори застосовують при титруванні аргентометричним методом?
30. Які речовини можна аналізувати аргентометричним методом?
31. У яких випадках вміст хлоридів не можна визначати аргентометричним методом?
32. Як проводиться стандартизація робочого розчину  $AgNO_3$ ?
33. У якій послідовності будуть випадати осадки при аргентометричному визначенні суміші, що містить йони  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  при однаковій молярній концентрації?
34. При титруванні розчину якого галогеніду ( $NaCl$  чи  $NaBr$ ) однакової концентрації точність тіоціанометричного визначення буде вища?
35. Який робочий розчин і який індикатор застосовують при титруванні методом перманганатометрії?

36. Для яких визначень користуються методом перманганатометрії?
37. Як аналізують відновники і як окисники методом перманганатометрії?
38. Як визначається молярна маса еквівалента окисника чи відновника?
39. Чому дорівнює молярна маса еквівалента:  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$  в кислому і лужному середовищах?
40. Молярна концентрація еквівалента розчину  $\text{KMnO}_4$  при застосуванні його для титрування в кислому середовищі становить  $0,05$  моль/дм<sup>3</sup>. Яка буде молярна концентрація еквівалента цього розчину при титруванні ним у лужному середовищі?
41. Яка установочна речовина застосовується у більшості випадків для стандартизації розчину калій перманганату?
42. Визначити молярну масу еквівалента окисника і відновника в реакції:  

$$5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}.$$
43. Як залежить величина стрибка титрування в редокс-методах від концентрації вихідних розчинів, рН розчину, різниці стандартних потенціалів окисника і відновника?
44. Чому для встановлення титру розчину калій перманганату краще взяти натрій оксалат, ніж щавлеву кислоту?
45. Які умови (температура, рН розчину, швидкість додавання титранту) необхідно дотримувати при прямому перманганатометричному визначенні відновників?
46. Які робочі розчини і який індикатор застосовують у йодометрії?
47. Яка молярна маса еквівалента  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  у його реакції з йодом?
48. Як проводять стандартизацію робочого розчину натрій тіосульфату?
49. Як готують і стандартизують робочий розчин йоду?
50. Як визначають вміст окисників йодометричним методом?
51. Як визначають вміст відновників йодометричним методом?
52. Чому при йодометричному визначенні окисників  $\text{KI}$  додають у надлишку?
53. Чому перед титруванням натрій тіосульфатом кислих розчинів необхідно розбавляти їх великою кількістю води?
54. Які умови (температура, рН розчину, тривалість титрування, застосування індикатора) потрібно виконувати при йодометричному титруванні?
55. Чому при визначенні йонів  $\text{SO}_3^{2-}$  йодометричним методом переважно застосовують обернене титрування?
56. До  $30,0$  см<sup>3</sup> розчину  $\text{KMnO}_4$  з молярною концентрацією  $0,1070$  моль/дм<sup>3</sup> додали розведений розчин  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і надлишок  $\text{KI}$ . На титрування йоду, що при цьому виділився, витрачено  $33,27$  см<sup>3</sup> розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Визначити молярну концентрацію еквівалента розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  і його титр за йодом.

### 5.3. Запитання та вправи з фізико-хімічних методів аналізу

1. Наведіть класифікацію оптичних методів аналізу в залежності від характеру взаємодії речовини з випромінюванням.
2. Наведіть класифікацію методів аналізу, що ґрунтуються на взаємодії світлового потоку із суспензіями.
3. На якому законі ґрунтуються абсорбційні оптичні методи аналізу? Навести математичне вираження цього закону.
4. Що таке молярний коефіцієнт екстинкції і який його фізичний зміст?
5. Що таке спектр поглинання і як він виражається?
6. Чому закон Бугера – Ламберта – Бера виконується тільки у випадках монохроматичного випромінювання?
7. З яких причин закон Бугера – Ламберта – Бера має обмежене застосування у фотоколориметрії?
8. Чому закон Бугера – Ламберта – Бера можна застосувати тільки для розведених розчинів?
9. Які хімічні причини відхилень від закону Бугера – Ламберта – Бера?
10. У чому сутність фотоколориметрії?
11. Які співвідношення характеризує коефіцієнт світлопропускання  $T$ ?
12. За яким принципом вибирають світлофільтри при фотоколориметричних визначеннях?
13. Чим відрізняється спектрофотометрія від фотоколориметрії?
14. Яким способом досягається монохроматичне випромінювання у спектрофотометрії?
15. Які пред'являються вимоги до розчинників у спектрофотометрії?
16. Дайте визначення явища люмінесценції. Які є види люмінесценції?
17. У чому сутність флуоресценції?
18. Яка сутність закону Стокса – Ломмеля? Яке практичне значення має величина стотксового зсуву?
19. Яка математична залежність між інтенсивністю флуоресценції розчину та концентрацією в ньому флуоресціюючої речовини?
20. Яка область застосування флуорометричного аналізу в аналітичній хімії?
21. У чому сутність потенціометричних методів аналізу?
22. Як математично виражається величина потенціалу індикаторного електрода?
23. Що таке електрод порівняння? Яких типів бувають електроди порівняння?



24. Яка будова і принцип дії скляного електрода для визначення рН розчинів?
25. Яка будова каломельного та хлоросрібного електродів порівняння?
26. Який принцип застосування хінгідронного електрода?
27. Що таке кулонометричний аналіз?
28. Які умови проведення аналізу кулонометричним методом?
29. Якими методами визначається точка еквівалентності кулонометричного титрування?
30. Які є методи хроматографії за принципом фракціонування та фізико-хімічної взаємодії адсорбенту та речовин?
31. У чому суть адсорбційної хроматографії?
32. Які речовини як адсорбенти використовуються в адсорбційній хроматографії в середовищах з різним значенням рН?
33. Покажіть особливості техніки адсорбційної хроматографії на колонках, в тонкому шарі, на папері.
34. Який фізичний зміст величини  $R_f$  у хроматографії? Які фактори впливають на значення цієї величини?
35. У чому суть двомірної хроматографії на папері?
36. На якому законі базується розподільна хроматографія?
37. Що є спільного між розподільною хроматографією та екстракцією?
38. У чому суть розподільної хроматографії в тонкому шарі та на папері?
39. Які є методи виявлення речовин на хроматограмах в паперовій та тонкошаровій хроматографіях?
40. Які речовини у якості носіїв застосовуються в розподільній хроматографії?
41. У чому сутність йонообмінної хроматографії?
42. Які типи іонітів застосовуються в йонообмінній хроматографії? Навести характеристики типів іонітів.
43. Дайте характеристики колонок йонообмінної хроматографії.
44. Що таке обмінна ємність іоніту?
45. На чому ґрунтується вибір йонообмінника для конкретного хроматографування?
46. Якими величинами характеризуються розміри зерен іонітів?
47. Наведіть приклади застосування йонообмінної хроматографії в аналітичній хімії.

## ДОДАТКИ

*Таблиця 1*

### Густина та концентрації водних розчинів хлоридної кислоти

| Густина<br>за 20 °С,<br>(г/см <sup>3</sup> ) | Концентрація НСІ              |                      | Густина<br>за 20 °С,<br>(г/см <sup>3</sup> ) | Концентрація НСІ              |                      |
|--|-------------------------------|----------------------|--|-------------------------------|----------------------|
|  | г/100г<br>розчину<br>(мас. %) | моль/дм <sup>3</sup> |  | г/100г<br>розчину<br>(мас. %) | моль/дм <sup>3</sup> |
| 1,000  | 0,360                         | 0,09872              | 1,105  | 21,36                         | 6,472                |
| 1,005  | 1,360                         | 0,3748               | 1,110  | 22,33                         | 6,796                |
| 1,010  | 2,364                         | 0,6547               | 1,115  | 23,29                         | 7,122                |
| 1,015  | 3,374                         | 0,9391               | 1,120  | 24,25                         | 7,449                |
| 1,020  | 4,388                         | 1,227                | 1,125  | 25,22                         | 7,782                |
| 1,025  | 5,408                         | 1,520                | 1,130  | 26,20                         | 8,118                |
| 1,030  | 6,433                         | 1,817                | 1,135  | 27,18                         | 8,459                |
| 1,035  | 7,464                         | 2,118                | 1,140  | 28,18                         | 8,809                |
| 1,040  | 8,490                         | 2,421                | 1,145  | 29,17                         | 9,159                |
| 1,045  | 9,510                         | 2,725                | 1,150  | 30,14                         | 9,505                |
| 1,050  | 10,52                         | 3,029                | 1,155  | 31,14                         | 9,863                |
| 1,055  | 11,52                         | 3,333                | 1,160  | 32,14                         | 10,225               |
| 1,060  | 12,51                         | 3,638                | 1,165  | 33,16                         | 10,595               |
| 1,065  | 13,50                         | 3,944                | 1,170  | 34,18                         | 10,97                |
| 1,070  | 14,49                         | 4,253                | 1,175  | 35,20                         | 11,34                |
| 1,075  | 15,48                         | 4,565                | 1,180  | 36,23                         | 11,73                |
| 1,080  | 16,47                         | 4,878                | 1,185  | 37,27                         | 12,11                |
| 1,085  | 17,45                         | 5,192                | 1,190  | 38,32                         | 12,50                |
| 1,090  | 18,43                         | 5,5095               | 1,195  | 39,37                         | 12,90                |
| 1,095  | 19,41                         | 5,829                | 1,198  | 40,00                         | 13,14                |
| 1,100  | 20,39                         | 6,150                |  |                               |                      |

Таблиця 2

## Густини та концентрації водних розчинів натрій гідроксиду

| Густина<br>за 20 °С,<br>(г/см <sup>3</sup> ) | Концентрація NaOH             |                      | Густина<br>за 20 °С,<br>(г/см <sup>3</sup> ) | Концентрація NaOH             |                      |
|--|-------------------------------|----------------------|--|-------------------------------|----------------------|
|  | г/100г<br>розчину<br>(мас. %) | моль/дм <sup>3</sup> |  | г/100г<br>розчину<br>(мас. %) | моль/дм <sup>3</sup> |
| 1,000  | 0,159                         | 0,03898              | 1,135  | 12,370                        | 3,510                |
| 1,005  | 0,602                         | 0,151                | 1,140  | 12,830                        | 3,655                |
| 1,010  | 1,045                         | 0,264                | 1,145  | 13,280                        | 3,801                |
| 1,015  | 1,490                         | 0,378                | 1,150  | 13,730                        | 3,947                |
| 1,020  | 1,940                         | 0,494                | 1,155  | 14,180                        | 4,095                |
| 1,025  | 2,390                         | 0,611                | 1,160  | 14,640                        | 4,244                |
| 1,030  | 2,840                         | 0,731                | 1,165  | 15,090                        | 4,395                |
| 1,035  | 3,290                         | 0,851                | 1,170  | 15,540                        | 4,545                |
| 1,040  | 3,745                         | 0,971                | 1,175  | 15,990                        | 4,697                |
| 1,045  | 4,200                         | 1,097                | 1,180  | 16,440                        | 4,850                |
| 1,050  | 4,655                         | 1,222                | 1,185  | 16,890                        | 5,004                |
| 1,060  | 5,560                         | 1,474                | 1,190  | 17,345                        | 5,160                |
| 1,065  | 6,020                         | 1,602                | 1,195  | 17,800                        | 5,317                |
| 1,070  | 6,470                         | 1,731                | 1,200  | 18,255                        | 5,176                |
| 1,075  | 6,930                         | 1,862                | 1,205  | 18,710                        | 5,636                |
| 1,080  | 7,380                         | 1,992                | 1,210  | 19,160                        | 5,796                |
| 1,085  | 7,830                         | 2,123                | 1,215  | 19,620                        | 5,958                |
| 1,090  | 8,280                         | 2,257                | 1,220  | 20,070                        | 6,122                |
| 1,095  | 8,740                         | 2,391                | 1,225  | 20,530                        | 6,286                |
| 1,100  | 9,190                         | 2,527                | 1,230  | 20,980                        | 6,451                |
| 1,105  | 9,645                         | 2,664                | 1,235  | 21,440                        | 6,619                |
| 1,110  | 10,100                        | 2,802                | 1,240  | 21,900                        | 6,788                |
| 1,115  | 10,555                        | 2,942                | 1,245  | 22,360                        | 6,958                |
| 1,120  | 11,010                        | 3,082                | 1,250  | 22,820                        | 7,129                |
| 1,125  | 11,460                        | 3,224                | 1,255  | 23,275                        | 7,302                |
| 1,130  | 11,920                        | 3,367                | 1,260  | 23,730                        | 7,475                |

Провження таблиці 2

| Густина<br>за 20 °С,<br>(г/см <sup>3</sup> ) | Концентрація NaOH             |                      | Густина<br>за 20 °С,<br>(г/см <sup>3</sup> ) | Концентрація NaOH             |                      |
|--|-------------------------------|----------------------|--|-------------------------------|----------------------|
|  | г/100г<br>розчину<br>(мас. %) | моль/дм <sup>3</sup> |  | г/100г<br>розчину<br>(мас. %) | моль/дм <sup>3</sup> |
| 1,265  | 24,190                        | 7,650                | 1,410  | 37,990                        | 13,39                |
| 1,270  | 24,645                        | 7,824                | 1,415  | 38,490                        | 13,61                |
| 1,275  | 25,100                        | 8,000                | 1,420  | 38,990                        | 13,84                |
| 1,280  | 25,560                        | 8,178                | 1,425  | 39,495                        | 14,07                |
| 1,285  | 26,020                        | 8,357                | 1,430  | 40,000                        | 14,30                |
| 1,290  | 26,480                        | 8,539                | 1,435  | 40,515                        | 14,53                |
| 1,295  | 26,940                        | 8,722                | 1,440  | 41,030                        | 14,77                |
| 1,300  | 27,410                        | 8,906                | 1,445  | 41,550                        | 15,01                |
| 1,305  | 26,870                        | 9,092                | 1,450  | 42,070                        | 15,25                |
| 1,310  | 28,330                        | 9,278                | 1,455  | 42,590                        | 15,49                |
| 1,315  | 28,800                        | 9,466                | 1,460  | 43,120                        | 15,74                |
| 1,320  | 29,260                        | 9,656                | 1,465  | 43,640                        | 15,98                |
| 1,325  | 29,730                        | 9,847                | 1,470  | 44,170                        | 16,23                |
| 1,330  | 30,200                        | 10,04                | 1,475  | 44,695                        | 16,48                |
| 1,335  | 30,670                        | 10,23                | 1,480  | 45,220                        | 16,73                |
| 1,340  | 31,140                        | 10,43                | 1,485  | 45,750                        | 16,98                |
| 1,345  | 31,620                        | 10,63                | 1,490  | 46,270                        | 17,23                |
| 1,350  | 32,100                        | 10,83                | 1,495  | 46,800                        | 17,49                |
| 1,355  | 32,580                        | 11,03                | 1,500  | 47,330                        | 17,75                |
| 1,360  | 33,060                        | 11,24                | 1,505  | 47,850                        | 18,00                |
| 1,365  | 33,540                        | 11,45                | 1,510  | 48,380                        | 18,26                |
| 1,370  | 34,030                        | 11,65                | 1,520  | 49,440                        | 18,78                |
| 1,375  | 34,520                        | 11,86                | 1,525  | 49,970                        | 19,05                |
| 1,380  | 35,010                        | 12,08                | 1,530  | 50,500                        | 19,31                |
| 1,385  | 35,505                        | 12,29                |  |                               |                      |
| 1,390  | 36,000                        | 12,51                |  |                               |                      |
| 1,395  | 36,495                        | 12,73                |  |                               |                      |
| 1,400  | 36,990                        | 12,95                |  |                               |                      |
| 1,405  | 37,490                        | 13,17                |  |                               |                      |

## Значення стандартних окисно-відновних потенціалів у водних розчинах

| Елемент | Реакція  | $E^0$ , В  |
|---------|--|--|
| Ac      | $Ac^{3+} + 3e = Ac$  | -2,60  |
| Ag      | $Ag(CN)_2^- + e = Ag + 2CN^-$<br>$AgI + e = Ag + I^-$<br>$AgCl + e = Ag + Cl^-$<br>$Ag_2O + H_2O + 2e = 2Ag + 2OH^-$<br>$Ag(NH_3)_2^+ + e = Ag + 2NH_3$<br>$AgBr + e = Ag + Br^-$<br>$Ag^+ + e = Ag$ | -0,31<br>-0,15<br>0,22<br>0,34<br>0,37<br>0,55<br>0,80 |
| Al      | $AlO_2^- + 2H_2O + 3e = Al + 4OH^-$<br>$Al(OH)_3 + 3e = Al + 3OH^-$<br>$AlF_6^{3-} + 3e = Al + 6F^-$<br>$Al^{3+} + 3e = Al$  | -2,33<br>-2,30<br>-2,07<br>-1,66                       |
| As      | $AsO_4^{3-} + 2H_2O + 2e = AsO_2^- + 4OH^-$<br>$AsO_2^- + 2H_2O + 3e = As + 4OH^-$<br>$As + 3H^+ + 3e = AsH_3$<br>$HAsO_2 + 3H^+ + 3e = As + 2H_2O$<br>$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e = HAsO_2 + 2H_2O$       | -0,71<br>-0,68<br>-0,60<br>0,25<br>0,56                |
| At      | $At_2 + 2e = 2At^-$  | 0,20   |
| Au      | $Au(CN)_2^- + e = Au + 2CN^-$<br>$AuCl_4^- + 3e = Au + 4Cl^-$<br>$Au^{3+} + 2e = Au^+$<br>$Au^{3+} + 3e = Au$<br>$Au^+ + e = Au$   | -0,61<br>1,00<br>1,40<br>1,50<br>1,69                  |
| B       | $H_2BO_3^- + H_2O + 3e = B + 4OH^-$<br>$BF_4^- + 3e = B + 4F^-$<br>$H_3BO_3 + 3H^+ + 3e = B + 3H_2O$   | -1,79<br>-1,06<br>-0,87                                |
| Ba      | $Ba^{2+} + 2e = Ba$  | -2,90  |
| Be      | $BeO + H_2O + 2e = Be + 2OH^-$<br>$Be^{2+} + 2e = Be$<br>$BeO_2^{2-} + 4H^+ + 2e = Be + 2H_2O$   | -2,61<br>-1,85<br>-0,91                                |
| Bi      | $BiOOH + H_2O + 3e = Bi + 3OH^-$<br>$Bi^{3+} + 3e = Bi$<br>$BiO^+ + 2H^+ + 3e = Bi + H_2O$<br>$NaBiO_3 + 4H^+ + 2e = BiO^+ + Na^+ + 2H_2O$   | -0,46<br>0,21<br>0,32<br>1,80                          |
| Br      | $2BrO^- + 2H_2O + 2e = Br_2 + 4OH^-$<br>$2BrO_3^- + 6H_2O + 10e = Br_2 + 12OH^-$<br>$BrO_3^- + 2H_2O + 4e = BrO^- + 4OH^-$   | 0,45<br>0,50<br>0,54                                   |

| Елемент  | Реакція  | $E^0$ , В |
|--|--|-----------|
| 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      |
| 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      |
| 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   |           |

| Елемент   | Реакція  | $E^0$ , В |
|---|--|-----------|
| Co  | $\text{Co(CN)}_6^{3-} + e = \text{Co(CN)}_6^{4-}$  | -0,83     |
|   | $\text{Co(OH)}_2 + 2e = \text{Co} + 2\text{OH}^-$  | -0,73     |
|   | $\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$  | -0,28     |
|   | $\text{Co(NH}_3)_6^{3+} + e = \text{Co(NH}_3)_6^{2+}$                                    | 0,10      |
|   | $\text{Co(OH)}_3 + e = \text{Co(OH)}_2 + \text{OH}^-$                                    | 0,17      |
|   | $\text{Co}^{3+} + 3e = \text{Co}$  | 0,33      |
|   | $\text{Co}^{3+} + e = \text{Co}^{2+}$  | 1,81      |
| Cr  | $\text{Cr(OH)}_2 + 2e = \text{Cr} + 2\text{OH}^-$  | -1,40     |
|   | $\text{Cr(OH)}_3 + 3e = \text{Cr} + 3\text{OH}^-$  | -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     |
|   | $\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Cr(OH)}_3 + 5\text{OH}^-$          | -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      |
| 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     |
|   | $\text{Cu(CN)}_2^- + e = \text{Cu} + 2\text{CN}^-$                                       | -0,43     |
|   | $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$              | -0,36     |
|   | $\text{Cu(OH)}_2 + 2e = \text{Cu} + 2\text{OH}^-$  | -0,22     |
|   | $\text{CuI} + e = \text{Cu} + \text{I}^-$  | -0,19     |
|   | $\text{Cu(NH}_3)_4^{2+} + 2e = \text{Cu} + 4\text{NH}_3$                                 | -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      |
| $\text{Cu}^{2+} + 2\text{CN}^- + e = \text{Cu(CN)}_2^-$ | 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     |
|   | $\text{Fe(OH)}_3 + e = \text{Fe(OH)}_2 + \text{OH}^-$                                    | -0,55     |

| Елемент | Реакція  | $E^0$ , В |
|---------|--|-----------|
| 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      |
| H       | $\text{H}_2 + 2e = 2\text{H}^-$  | -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      |



| Елемент   | Реакція  | $E^0$ , В |
|---|--|-----------|
| 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      |
| 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   |           |
| 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      |

| 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      | $\text{PdO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Pd} + \text{H}_2\text{O}$                           | 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      |
| Sc      | $\text{Sc}^{3+} + 3e = \text{Sc}$  | -2,10     |

| Елемент | Реакція  | $E^0$ , В |
|---------|--|-----------|
| Si      | $\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{Si} + 6\text{OH}^-$                | -1,70     |
|         | $\text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$                      | -0,86     |
| Se      | $\text{Se} + 2e = \text{Se}^{2-}$  | -0,92     |
|         | $\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{Se}$                                     | -0,40     |
|         | $\text{SeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{Se} + 6\text{OH}^-$                | -0,37     |
|         | $\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$            | 0,74      |
|         | $\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$     | 1,15      |
| Sm      | $\text{Sm}^{3+} + 3e = \text{Sm}$  | -2,41     |
| Sn      | $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2e = \text{HSnO}_2^- + 3\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$ | -0,92     |
|         | $\text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Sn} + 3\text{OH}^-$                   | -0,91     |
|         | $\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$  | -0,14     |
|         | $\text{SnO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$                      | -0,11     |
|         | $\text{Sn}^{4+} + 4e = \text{Sn}$  | 0,01      |
|         | $\text{Sn}^{4+} + 2e = \text{Sn}^{2+}$   | 0,15      |
|         | $\text{HSnO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2e = \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$                   | 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      | $\text{Tc}^{2+} + 2e = \text{Tc}$  | 0,40      |
|         | $\text{TcO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Tc}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$               | 0,50      |
|         | $\text{TcO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e = \text{TcO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$                 | 0,74      |
| Te      | $\text{Te} + 2e = \text{Te}^{2-}$  | -1,14     |
|         | $\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{Te}$                                     | -0,74     |
|         | $\text{TeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{Te} + 6\text{OH}^-$                | -0,57     |
|         | $\text{TeO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{TeO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$          | 0,89      |
|         | $\text{H}_6\text{TeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{TeO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$         | 1,02      |
| Ti      | $\text{Ti}^{2+} + 2e = \text{Ti}$  | -1,63     |
|         | $\text{Ti}^{3+} + 3e = \text{Ti}$  | -1,23     |
|         | $\text{TiF}_6^{2-} + 4e = \text{Ti} + 6\text{F}^-$                                       | -1,19     |
|         | $\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + 4e = \text{Ti} + \text{H}_2\text{O}$                    | -0,89     |
|         | $\text{Ti}^{3+} + e = \text{Ti}^{2+}$  | -0,37     |
|         | $\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e = \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$                | 0,10      |
| Th      | $\text{Th}(\text{OH})_4 + 4e = \text{Th} + 4\text{OH}^-$                                 | -2,48     |
|         | $\text{Th}^{4+} + 4e = \text{Th}$  | -1,90     |
| Tl      | $\text{Tl}^+ + e = \text{Tl}$  | -0,34     |
|         | $\text{Tl}^{3+} + 3e = \text{Tl}$  | 1,25      |
| Tm      | $\text{Tm}^{3+} + 3e = \text{Tm}$  | -2,28     |

## Продовження таблиці 3

| Елемент | Реакція                                  | $E^0$ , В |
|---------|--|-----------|
| 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    |

## 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)  | $H_3AsO_3$             | $K_3$                    | $5,9 \cdot 10^{-10}$  |
| 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      | $H_2CO_3$              | $K_1$                    | $4,5 \cdot 10^{-7}$   |
|  | $CO_2 \cdot aq + H_2O$ | $K_2$                    | $4,8 \cdot 10^{-11}$  |
| 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                                    | $HC_3H_5O_3$           | $K$                      | $1,5 \cdot 10^{-4}$   |
| Форміатна                                  | $HCOOH$                | $K$                      | $1,8 \cdot 10^{-4}$   |
| 8-оксихінолін                              | $C_9H_7ON$             | $K$                      | $1,3 \cdot 10^{-10}$  |
| Ацетатна                                   | $CH_3COOH$             | $K$                      | $1,74 \cdot 10^{-5}$  |
| Саліцилова                                 | $C_6H_4(OH)COOH$       | $K_1$                    | $1,1 \cdot 10^{-3}$   |
|  |                        | $K_2$                    | $2,6 \cdot 10^{-14}$  |

Продовження таблиці 4

| Назва                                     | Формула   | Константа йонізації, К           |   |
|---|---|----------------------------------|---|
| Сульфанілова                              | $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$            | $K$                              | $6,3 \cdot 10^{-4}$   |
| Сульфосаліцилова                          | $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{COOH}\text{SO}_3\text{H}$ | $K_1$<br>$K_2$                   | $3,1 \cdot 10^{-2}$<br>$2,0 \cdot 10^{-12}$   |
| Трихлорацетатна                           | $\text{CCl}_3\text{COOH}$                                       | $K$                              | $2,0 \cdot 10^{-1}$   |
| Фенол                                     | $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$                                 | $K$                              | $1,0 \cdot 10^{-10}$  |
| Хлорацетатна                              | $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$                                      | $K$                              | $1,4 \cdot 10^{-3}$   |
| Оксалатна (щавлева)                       | $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$                                | $K_1$<br>$K_2$                   | $5,6 \cdot 10^{-2}$<br>$5,4 \cdot 10^{-5}$  |
| Етилендіамін тетраацетатна                | $\text{H}_4\text{Y (EDTA)}$                                     | $K_1$<br>$K_2$<br>$K_3$<br>$K_4$ | $1,0 \cdot 10^{-2}$<br>$2,1 \cdot 10^{-3}$<br>$6,9 \cdot 10^{-7}$<br>$5,5 \cdot 10^{-11}$ |
| Яблучна                                   | $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$                      | $K_1$<br>$K_2$                   | $5,6 \cdot 10^{-2}$<br>$5,4 \cdot 10^{-5}$  |
| Янтарна                                   | $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$                      | $K_1$<br>$K_2$                   | $1,6 \cdot 10^{-5}$<br>$2,3 \cdot 10^{-6}$  |
| Моногідроген оксохлорат Хлоратна (I)      | $\text{HClO}$   | $K$                              | $2,95 \cdot 10^{-3}$  |
| Моногідроген диоксохлорат Хлоратна (III)  | $\text{HClO}_2$   | $K$                              | $1,1 \cdot 10^{-2}$   |
| Дигідроген тетраоксохромат (Хроматна(VI)) | $\text{H}_2\text{CrO}_4$  | $K_1$<br>$K_2$                   | $1,6 \cdot 10^{-1}$<br>$3,2 \cdot 10^{-7}$  |
| Дихроматна (VI)                           | $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$                               | $K_2$                            | $2,3 \cdot 10^{-2}$   |
| Флуоридна                                 | $\text{HF}$   | $K$                              | $6,21 \cdot 10^{-4}$  |
| Тетрагідроген гексаціаноферат             | $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$                            | $K_3$<br>$K_4$                   | $5,6 \cdot 10^{-3}$<br>$6,0 \cdot 10^{-5}$  |
| Дигідроген пероксид                       | $\text{H}_2\text{O}_2$  | $K_2$                            | $2,0 \cdot 10^{-12}$  |
| Пентагідроген гексаоксоіодат              | $\text{H}_5\text{IO}_6$   | $K_1$<br>$K_2$<br>$K_3$          | $2,45 \cdot 10^{-2}$<br>$4,3 \cdot 10^{-9}$<br>$1,0 \cdot 10^{-15}$                       |
| Моногідроген триоксоіодат Іодатна (V)     | $\text{HIO}_3$  | $K$                              | $1,7 \cdot 10^{-1}$   |

## Продовження таблиці 4

| Назва   | Формула     | Константа<br>йонізації, K   |
|---|-------------|---|
| Моногідроген<br>оксоідат<br>Іодатна (I)                       | HIО         | $K$ $2,3 \cdot 10^{-11}$  |
| Дигідроген<br>тетраоксоманганат<br>Манганатна (VI)            | $H_2MnO_4$  | $K_1$ $1,1 \cdot 10^{-1}$<br>$K_2$ $7,12 \cdot 10^{-11}$  |
| Дигідроген<br>тетраоксомолібдат<br>Молібдатна (VI)            | $H_2MoO_4$  | $K_1$ $2,9 \cdot 10^{-3}$<br>$K_2$ $1,4 \cdot 10^{-4}$  |
| Азидна  | $HN_3$      | $K$ $2,0 \cdot 10^{-5}$   |
| Нітритна<br>Нітратна (III)                                    | $HNO_2$     | $K$ $5,1 \cdot 10^{-4}$   |
| Дигідроген<br>діоксодинітрат                                  | $H_2N_2O_2$ | $K_1$ $6,2 \cdot 10^{-8}$<br>$K_2$ $2,94 \cdot 10^{-12}$  |
| Дигідроген гідроген<br>триоксофосфат                          | $H_2PHO_3$  | $K_1$ $3,19 \cdot 10^{-2}$<br>$K_2$ $1,6 \cdot 10^{-7}$   |
| Гідроген<br>тетраоксофосфат (V)<br>Фосфатна (V)               | $H_3PO_4$   | $K_1$ $7,10 \cdot 10^{-3}$<br>$K_2$ $6,2 \cdot 10^{-8}$<br>$K_3$ $5,0 \cdot 10^{-13}$                             |
| Гідроген<br>гептаоксодифосфат (V)<br>Дифосфатна (V)           | $H_4P_2O_7$ | $K_1$ $1,2 \cdot 10^{-1}$<br>$K_2$ $7,9 \cdot 10^{-3}$<br>$K_3$ $2,0 \cdot 10^{-7}$<br>$K_4$ $4,8 \cdot 10^{-10}$ |
| Гідроген дигідроген<br>диоксофосфат                           | $HPH_2O_2$  | $K$ $5,9 \cdot 10^{-2}$   |
| Тетрагідроген<br>гексаоксодифосфат                            | $H_4P_2O_6$ | $K_1$ $6,3 \cdot 10^{-3}$<br>$K_2$ $1,6 \cdot 10^{-3}$<br>$K_3$ $5,4 \cdot 10^{-8}$<br>$K_4$ $9,3 \cdot 10^{-11}$ |
| Дигідроген сульфід<br>Сульфідна                               | $H_2S$      | $K_1$ $1,0 \cdot 10^{-7}$<br>$K_2$ $2,5 \cdot 10^{-13}$   |
| Дигідроген<br>триоксосульфат<br>Сульфатна (IV)<br>(сульфітна) | $H_2SO_3$   | $K_1$ $1,4 \cdot 10^{-2}$<br>$K_2$ $6,2 \cdot 10^{-8}$  |
| Дигідроген<br>тетраоксосульфат<br>Сульфатна (VI)              | $H_2SO_4$   | $K_2$ $1,15 \cdot 10^{-2}$  |
| Дигідроген<br>триоксотіосульфат                               | $H_2S_2O_3$ | $K_1$ $2,5 \cdot 10^{-1}$<br>$K_2$ $1,9 \cdot 10^{-2}$  |

## Продовження таблиці 4

| Назва   | Формула  | Константа йонізації, $K$ |  |
|---|--|--------------------------|--|
| Моногідроген гексагідроксистибат                | $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$                       | $K$                      | $4,0 \cdot 10^{-5}$  |
| Дигідроген триоксоселенат Селенатна (IV)        | $\text{H}_2\text{SeO}_3$                                 | $K_1$<br>$K_2$           | $1,8 \cdot 10^{-3}$<br>$3,2 \cdot 10^{-9}$                           |
| Дигідроген тетраоксоселенат Селенатна (VI)      | $\text{H}_2\text{SeO}_4$                                 | $K_2$                    | $1,2 \cdot 10^{-2}$  |
| Гідроген тетраоксосилікат (IV) Силікатна        | $\text{H}_4\text{SiO}_4$                                 | $K_1$<br>$K_2$<br>$K_3$  | $1,3 \cdot 10^{-10}$<br>$1,6 \cdot 10^{-12}$<br>$2,0 \cdot 10^{-14}$ |
| Телуридна                                       | $\text{H}_2\text{Te}$                                    | $K_1$<br>$K_2$           | $2,3 \cdot 10^{-3}$<br>$6,9 \cdot 10^{-13}$                          |
| Дигідроген триоксотелурат Телуратна (IV)        | $\text{H}_2\text{TeO}_3$                                 | $K_1$<br>$K_2$           | $2,7 \cdot 10^{-3}$<br>$1,8 \cdot 10^{-8}$                           |
| Гексагідроген гексаоксотелурат                  | $\text{H}_6\text{TeO}_6$                                 | $K_1$<br>$K_2$<br>$K_3$  | $2,45 \cdot 10^{-8}$<br>$1,1 \cdot 10^{-11}$<br>$1,0 \cdot 10^{-15}$ |
| Дигідроген тетраоксовольфрамат Волфраматна (VI) | $\text{H}_2\text{WO}_4$                                  | $K_1$<br>$K_2$           | $6,3 \cdot 10^{-3}$<br>$2,0 \cdot 10^{-4}$                           |
| ОСНОВИ  |  |                          |  |
| Амоній гідроксид                                | $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$                   | $K$                      | $1,76 \cdot 10^{-5}$   |
| Аргентум (I) гідроксид                          | $\text{AgOH}$  | $K$                      | $5,0 \cdot 10^{-3}$  |
| Барій дигідроксид                               | $\text{Ba}(\text{OH})_2$                                 | $K_2$                    | $2,3 \cdot 10^{-1}$  |
| Анілін  | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$   | $K$                      | $4,3 \cdot 10^{-10}$   |
| Гідразин  | $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$              | $K$                      | $9,3 \cdot 10^{-7}$  |
| Гідроксиламін                                   | $\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$              | $K$                      | $8,9 \cdot 10^{-9}$  |
| Дифеніламін                                     | $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O}$ | $K$                      | $6,2 \cdot 10^{-14}$   |
| Кальцій дигідроксид                             | $\text{Ca}(\text{OH})_2$                                 | $K_2$                    | $4,0 \cdot 10^{-2}$  |



## Продовження таблиці 4

| Назва                  | Формула  | Константа<br>йонізації, $K$                                     |
|------------------------|--|---|
| Літій гідроксид        | $\text{LiOH}$  | $K \quad 6,8 \cdot 10^{-1}$                                     |
| Плюмбум<br>дигідроксид | $\text{Pb(OH)}_2$                                    | $K_1 \quad 9,55 \cdot 10^{-4}$<br>$K_2 \quad 3,0 \cdot 10^{-8}$ |
| 8-оксихінолін          | $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON} + \text{H}_2\text{O}$ | $K \quad 1,1 \cdot 10^{-9}$                                     |

**Наближені значення коефіцієнтів активності  
при різній йонній силі розчинів**

| Йонна<br>сила | Коефіцієнт активності йонів, $f$ |                  |                  |                     |                    |
|---------------|----------------------------------|------------------|------------------|---------------------|--------------------|
|               | одно-<br>зарядних                | дво-<br>зарядних | три-<br>зарядних | чотири-<br>зарядних | п'яти-<br>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               |

## Йонний добуток води за температури від 0 до 100°C

| t, °C | $K_w$                 | $\sqrt{K_w}$         | t, °C | $K_w$                 | $\sqrt{K_w}$         |
|-------|-----------------------|----------------------|-------|-----------------------|----------------------|
| 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   |
|---|-------------------------|--|
| $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$   | Аргентум арсенат (V)    | $1,0 \cdot 10^{-22}$   |
| $\text{Ag}_3\text{AsO}_3$   | Аргентум арсенат (III)  | $1,0 \cdot 10^{-17}$   |
| $\text{AgBr}$   | Аргентум бромід         | $5,3 \cdot 10^{-13}$   |
| $\text{AgCH}_3\text{COO}$   | Аргентум ацетат         | $4,0 \cdot 10^{-3}$  |
| $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  | Аргентум карбонат       | $1,2 \cdot 10^{-12}$   |
| $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$   | Аргентум оксалат        | $3,5 \cdot 10^{-11}$   |
| $\text{AgCl}$   | Аргентум хлорид         | $1,78 \cdot 10^{-10}$  |
| $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$   | Аргентум хромат (VI)    | $1,1 \cdot 10^{-12}$   |
| $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  | Аргентум дихромат (VI)  | $1,0 \cdot 10^{-10}$   |
| $\text{AgI}$  | Аргентум йодид          | $8,3 \cdot 10^{-17}$   |
| $\text{AgMnO}_4$  | Аргентум манганат (VII) | $1,6 \cdot 10^{-3}$  |
| $\text{Ag}_2\text{O} (\text{Ag}^+, 2\text{OH}^-)$   | Диаргентум оксид        | $1,95 \cdot 10^{-8}$   |
| $\text{AgNO}_2$   | Аргентум нітрат (III)   | $6,0 \cdot 10^{-4}$  |
| $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  | Аргентум фосфат (V)     | $1,3 \cdot 10^{-20}$   |
| $\text{Ag}_2\text{S}$   | Диаргентум сульфід      | $6,3 \cdot 10^{-50}$   |
| $\text{AgSCN}$  | Аргентум тіоціанат      | $1,1 \cdot 10^{-12}$   |
| $\text{Ag}_2\text{SO}_3$  | Аргентум сульфат (IV)   | $1,5 \cdot 10^{-14}$   |
| $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  | Аргентум сульфат (VI)   | $1,6 \cdot 10^{-5}$  |
| $\text{Ag}_2\text{S}_3$   | Аргентум (III) сульфід  | $4,1 \cdot 10^{-29}$   |
| $\text{AlAsO}_4$  | Алюміній арсенат (V)    | $1,6 \cdot 10^{-16}$   |
| $\text{Al}(\text{OH})_3$<br>$(\text{Al}^{3+}, 3\text{OH}^-)$<br>$(\text{AlOH}^{2+}, 2\text{OH}^-)$<br>$(\text{H}^+, \text{AlO}^{2-})$ | Алюміній тригідроксид   | $3,2 \cdot 10^{-34}$<br>$3,2 \cdot 10^{-25}$<br>$1,6 \cdot 10^{-13}$ |
| $\text{AlPO}_4$   | 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 <sub>3</sub>  | Барій карбонат                  | $4,0 \cdot 10^{-10}$                        |
| BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>  | Барій оксалат                   | $1,1 \cdot 10^{-7}$                         |
| BaCrO <sub>4</sub>   | Барій хромат (VI)               | $1,2 \cdot 10^{-10}$                        |
| BaF <sub>2</sub>   | Барій дифлуорид                 | $1,1 \cdot 10^{-6}$                         |
| BaMnO <sub>4</sub>   | Барій тетраоксоманганат(VI)     | $2,5 \cdot 10^{-10}$                        |
| Ba <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]   | Барій гексаціаноферат(II)       | $3,0 \cdot 10^{-8}$                         |
| Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>  | Трибарій дифосфат               | $6,0 \cdot 10^{-39}$                        |
| Ba <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>  | Барій дифосфат (V)              | $3,0 \cdot 10^{-11}$                        |
| BaSO <sub>3</sub>  | Барій сульфат (IV)              | $8,0 \cdot 10^{-7}$                         |
| BaSO <sub>4</sub>  | Барій сульфат (VI)              | $1,1 \cdot 10^{-10}$                        |
| BiI <sub>3</sub>   | Бісмут (III) йодид              | $8,1 \cdot 10^{-19}$                        |
| BiOCl<br>(BiO <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> )<br>(BiOCl + H <sub>2</sub> O =<br>Bi <sup>3+</sup> + 2OH <sup>-</sup> + Cl <sup>-</sup> ) | Бісмут (III) оксид<br>хлорид    | $7,0 \cdot 10^{-9}$<br>$1,8 \cdot 10^{-31}$ |
| BiOОН<br>(BiO <sup>+</sup> , OH <sup>-</sup> )   | Бісмут (III) гідроксид<br>оксид | $4,0 \cdot 10^{-10}$                        |
| Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>   | Бісмут (III) сульфід            | $1,0 \cdot 10^{-9}$                         |
| BiPO <sub>4</sub>  | Бісмут (III) фосфат (V)         | $1,3 \cdot 10^{-23}$                        |
| CaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>   | Кальцій тартрат                 | $7,7 \cdot 10^{-7}$                         |
| CaCO <sub>3</sub>  | Кальцій карбонат                | $3,8 \cdot 10^{-9}$                         |
| CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>  | Кальцій оксалат                 | $2,3 \cdot 10^{-9}$                         |
| CaCrO <sub>4</sub>   | Кальцій хромат (VI)             | $7,1 \cdot 10^{-4}$                         |
| CaF <sub>2</sub>   | Кальцій дифлуорид               | $4,0 \cdot 10^{-11}$                        |
| CaHPO <sub>4</sub><br>(Ca <sup>2+</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )   | Кальцій гідрогенфосфат          | $2,7 \cdot 10^{-7}$                         |

| Сполука  | Назва сполуки               | ДР   |
|--|-----------------------------|--|
| $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)$<br>( $\text{Ca}^{2+}$ , $2\text{H}_2\text{PO}_4^-$ )                  | Кальцій<br>дигідрогенфосфат | $1,0 \cdot 10^{-3}$                          |
| $\text{Ca}(\text{OH})_2$<br>( $\text{Ca}^{2+}$ , $2\text{OH}^-$ )<br>( $\text{CaOH}^+$ , $\text{OH}^-$ ) | Кальцій дигідроксид         | $6,5 \cdot 10^{-6}$<br>$9,1 \cdot 10^{-5}$   |
| $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$   | Трикальцій дифосфат         | $2,0 \cdot 10^{-29}$                         |
| $\text{CaSO}_3$  | Кальцій сульфат (IV)        | $3,2 \cdot 10^{-7}$                          |
| $\text{CaSO}_4$  | Кальцій сульфат (VI)        | $2,5 \cdot 10^{-5}$                          |
| $\text{CdCO}_3$  | Кадмій карбонат             | $1,0 \cdot 10^{-12}$                         |
| $\text{CdC}_2\text{O}_4$   | Кадмій оксалат              | $1,5 \cdot 10^{-8}$                          |
| $\text{Cd}(\text{OH})_2$<br>( $\text{Cd}^{2+}$ , $2\text{OH}^-$ )<br>(свіжеосаджений)                    | Кадмій дигідроксид          | $2,2 \cdot 10^{-14}$                         |
| $\text{Cd}(\text{OH})_2$<br>( $\text{Cd}^{2+}$ , $2\text{OH}^-$ )<br>(після старіння)                    | Кадмій дигідроксид          | $5,9 \cdot 10^{-15}$                         |
| $\text{Cd}(\text{OH})_2$<br>( $\text{H}^+$ , $\text{HCdO}^{2-}$ )  | Кадмій дигідроксид          | $2,0 \cdot 10^{-19}$                         |
| $\text{CdS}$   | Кадмій сульфід              | $1,6 \cdot 10^{-28}$                         |
| $\text{CoCO}_3$  | Кобальт карбонат            | $1,05 \cdot 10^{-10}$                        |
| $\text{CoC}_2\text{O}_4$   | Кобальт оксалат             | $6,3 \cdot 10^{-8}$                          |
| $\text{Co}(\text{OH})_2$<br>(блакитний)<br>$\text{Co}(\text{OH})_2$<br>(рожевий,<br>свіжеосаджений)      | Кобальт дигідроксид         | $6,3 \cdot 10^{-15}$<br>$1,6 \cdot 10^{-15}$ |
| $\text{Co}(\text{OH})_3$   | Кобальт тригідроксид        | $4,0 \cdot 10^{-45}$                         |
| $\text{Cr}(\text{OH})_2$   | Хром дигідроксид            | $1,0 \cdot 10^{-17}$                         |

## Продовження таблиці 7

| Сполука   | Назва сполуки                       | ДР  |
|---|-------------------------------------|---|
| Cr(OH) <sub>3</sub><br>(Cr <sup>3+</sup> , 3OH <sup>-</sup> )   | Хром тригідроксид                   | 6,3 · 10 <sup>-31</sup>   |
| (CrOH <sup>2+</sup> , 2OH <sup>-</sup> )<br>(H <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> CrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )  |                                     | 7,9 · 10 <sup>-21</sup><br>4,0 · 10 <sup>-15</sup>                            |
| CrPO <sub>4</sub><br>(фіолетовий)<br>CrPO <sub>4</sub> (зелений)  | Хром (III) фосфат                   | 1,0 · 10 <sup>-17</sup><br>2,4 · 10 <sup>-23</sup>                            |
| CuBr  | Купрум (I) бромід                   | 5,25 · 10 <sup>-9</sup>   |
| CuCO <sub>3</sub>   | Купрум (II) карбонат                | 2,5 · 10 <sup>-10</sup>   |
| CuC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>   | Купрум (II) оксалат                 | 3,0 · 10 <sup>-9</sup>  |
| CuCl  | Купрум (I) хлорид                   | 1,2 · 10 <sup>-6</sup>  |
| CuCrO <sub>4</sub>  | Купрум(II) хромат(VI)               | 3,6 · 10 <sup>-6</sup>  |
| Cu <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]  | Купрум (II)<br>гексаціаноферат (II) | 1,3 · 10 <sup>-16</sup>   |
| CuI   | Купрум (I) йодид                    | 1,1 · 10 <sup>-12</sup>   |
| Cu <sub>2</sub> O (Cu <sup>+</sup> , 2OH <sup>-</sup> )   | Купрум (I) оксид                    | 1,0 · 10 <sup>-14</sup>   |
| Cu(OH) <sub>2</sub><br>(Cu <sup>2+</sup> , 2OH <sup>-</sup> )<br>(CuOH <sup>+</sup> , OH <sup>-</sup> )<br>(H <sup>+</sup> , HCuO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) | Купрум дигідрооксид                 | 8,3 · 10 <sup>-20</sup><br>8,3 · 10 <sup>-12</sup><br>1,0 · 10 <sup>-19</sup> |
| Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>   | Дикупрум<br>дигідрооксид карбонат   | 1,7 · 10 <sup>-34</sup>   |
| Cu <sub>2</sub> S   | Дикупрум сульфід                    | 2,5 · 10 <sup>-48</sup>   |
| CuSCN   | Купрум (I) тіоціанат                | 4,8 · 10 <sup>-15</sup>   |
| CuS   | Купрум (II) сульфід                 | 6,3 · 10 <sup>-36</sup>   |
| FeCO <sub>3</sub>   | Ферум (II) карбонат                 | 3,5 · 10 <sup>-11</sup>   |
| FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>   | Ферум (II) оксалат                  | 2,0 · 10 <sup>-7</sup>  |

| Сполука  | Назва сполуки         | ДР   |
|--|-----------------------|--|
| $\text{Fe(OH)}_2$<br>$(\text{Fe}^{2+}, 2\text{OH}^-)$<br>$(\text{FeOH}^+, \text{OH}^-)$<br>$(\text{H}^+, \text{HFeO}_2^-)$ | Ферум дигідроксид     | $7,2 \cdot 10^{-16}$<br>$2,2 \cdot 10^{-11}$<br>$8,0 \cdot 10^{-20}$ |
| $\text{Fe(OH)}_3$<br>$(\text{Fe}^{3+}, 3\text{OH}^-)$<br>$\text{Fe(OH)}_3$<br>$(\text{Fe}^{3+}, 3\text{OH}^-)$             | Ферум тригідроксид    | $6,3 \cdot 10^{-38}$<br>$3,2 \cdot 10^{-40}$                         |
| $\text{Fe(OH)}_3$<br>$(\text{Fe(OH)}_2^+, \text{OH}^-)$<br>$(\text{Fe(OH)}^{2+}, 2\text{OH}^-)$                            | Ферум тригідроксид    | $6,8 \cdot 10^{-18}$<br>$2,0 \cdot 10^{-28}$                         |
| $\text{FePO}_4$  | Ферум (III) фосфат    | $1,3 \cdot 10^{-22}$   |
| $\text{FeS}$   | Ферум (II) сульфід    | $5,0 \cdot 10^{-18}$   |
| $\text{FeS}_2$<br>$(\text{Fe}^{2+}, \text{S}_2^{2-})$  | Ферум (II) дисульфід  | $6,3 \cdot 10^{-31}$   |
| $\text{Hg}_2\text{Br}_2$<br>$(\text{Hg}_2^{2+}, 2\text{Br}^-)$   | Димеркурій дибромід   | $5,8 \cdot 10^{-23}$   |
| $\text{Hg}_2\text{CO}_3$<br>$(\text{Hg}_2^{2+}, \text{CO}_3^{2-})$   | Димеркурій карбонат   | $8,9 \cdot 10^{-17}$   |
| $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$<br>$(\text{Hg}_2^{2+}, \text{C}_2\text{O}_4^{2-})$                                       | Димеркурій оксалат    | $1,0 \cdot 10^{-13}$   |
| $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$<br>$(\text{Hg}_2^{2+}, 2\text{Cl}^-)$   | Димеркурій дихлорид   | $1,3 \cdot 10^{-18}$   |
| $\text{Hg}_2\text{CrO}_4$<br>$(\text{Hg}_2^{2+}, \text{CrO}_4^{2-})$   | Димеркурій хромат(VI) | $5,0 \cdot 10^{-9}$  |
| $\text{Hg}_2\text{I}_2$<br>$(\text{Hg}_2^{2+}, 2\text{I}^-)$   | Димеркурій дийодид    | $4,5 \cdot 10^{-29}$   |



## Продовження таблиці 7

| Сполука   | Назва сполуки                              | ДР   |
|---|--|--|
| $\text{Hg}_2\text{O}$<br>( $\text{Hg}_2^{2+}$ , $2\text{OH}^-$ )  | Димеркурій оксид                           | $1,6 \cdot 10^{-23}$                         |
| $\text{HgO}$<br>( $\text{Hg}^{2+}$ , $2\text{OH}^-$ )   | Меркурій (II) оксид                        | $3,0 \cdot 10^{-26}$                         |
| $\text{HgS}$ (чорний)<br>$\text{HgS}$ (червоний)  | Меркурій (II) сульфід                      | $1,6 \cdot 10^{-52}$<br>$4,0 \cdot 10^{-53}$ |
| $\text{Hg}_2\text{S}$<br>( $\text{Hg}_2^{2+}$ , $\text{S}^{2-}$ )   | Димеркурій сульфід                         | $1,0 \cdot 10^{-47}$                         |
| $\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$<br>( $\text{Hg}_2^{2+}$ , $2\text{SCN}^-$ )   | Димеркурій дитіоціанат                     | $3,0 \cdot 10^{-20}$                         |
| $\text{Hg}_2\text{SO}_4$<br>( $\text{Hg}_2^{2+}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ )   | Димеркурій сульфат(VI)                     | $6,8 \cdot 10^{-7}$                          |
| $\text{K}_3[\text{AlF}_6]$ ( $3\text{K}^+$ , $\text{AlF}_6^{3-}$ )  | Калій<br>гексафлуороалюмінат               | $1,6 \cdot 10^{-9}$                          |
| $\text{KClO}_4$   | Калій тетраоксохло-<br>рат (VII)           | $1,1 \cdot 10^{-2}$                          |
| $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$<br>( $3\text{K}^+$ , $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ )                             | Калій гексанітрокобаль-<br>тат (III)       | $4,3 \cdot 10^{-10}$                         |
| $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$<br>( $2\text{K}^+$ , $\text{Na}^+$ ,<br>$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ ) | Дикалій натрій<br>гексанітрокобальтат(III) | $2,2 \cdot 10^{-11}$                         |
| $\text{KIO}_4$  | Калій<br>тетраоксоіодат(VII)               | $8,3 \cdot 10^{-4}$                          |
| $\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$<br>( $2\text{K}^+$ , $[\text{PdCl}_6]^{2-}$ )   | Калій гексахлоропала-<br>дат (IV)          | $6,0 \cdot 10^{-6}$                          |

| Сполука   | Назва сполуки                        | ДР                   |
|---|--------------------------------------|----------------------|
| $K_2[PtCl_4]$<br>( $2K^+$ , $[PtCl_4]^{2-}$ )                 | Калій<br>тетрахлороплати-<br>нат(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<br>(V)          | $2,5 \cdot 10^{-13}$ |
| $Mg(OH)_2$ (свіжоосаджений)<br>$Mg(OH)_2$                     | Магній дигідроксид                   | $6,0 \cdot 10^{-10}$ |
| ( $Mg^{2+}$ , $2OH^-$ )                                       |                                      | $7,1 \cdot 10^{-12}$ |
| ( $MgOH^+$ , $OH^-$ ) (після<br>старіння)                     |                                      | $2,6 \cdot 10^{-9}$  |
| $Mg_3(PO_4)_2$  | 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                       | $5,0 \cdot 10^{-5}$  |
| $MnNH_4PO_4$  | 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<br>тетрагідроксид             | $1,0 \cdot 10^{-56}$ |
| $MnS$ (тілесного кольору)                                     | Манган (II) сульфід                  | $2,5 \cdot 10^{-10}$ |
| $MnS$ (зелений)   |                                      | $2,5 \cdot 10^{-13}$ |
| $(NH_4)_3[Co(NO_2)_6]$<br>( $3NH_4^+$ , $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ ) | Амоній<br>гексанітрокобальтат (III)  | $7,6 \cdot 10^{-6}$  |

## Продовження таблиці 7

| Сполука  | Назва сполуки                           | ДР   |
|--|---|--|
| $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$   | Амоній<br>гексахлоропаладат (IV)        | $9,0 \cdot 10^{-6}$  |
| $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$<br>$(\text{Na}^+, [\text{Sb}(\text{OH})_6]^-)$     | Натрій<br>гексагідроксостибат (V)       | $4,8 \cdot 10^{-8}$  |
| $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2$                                | Нікол (II)<br>диметилгліоксимат         | $2,3 \cdot 10^{-25}$   |
| $\text{NiCO}_3$  | Нікол (II) карбонат                     | $1,3 \cdot 10^{-7}$  |
| $\text{NiC}_2\text{O}_4$   | Нікол (II) оксалат                      | $4,0 \cdot 10^{-10}$   |
| $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (свіжоосаджений)<br>$\text{Ni}(\text{OH})_2$ (після старіння) | Нікол дигідроксид                       | $2,0 \cdot 10^{-15}$<br>$6,3 \cdot 10^{-18}$                         |
| $\text{NiP}_2\text{O}_7$   | Нікол(II) дифосфат(V)                   | $1,7 \cdot 10^{-13}$   |
| $\text{NiS}$ альфа<br>$\text{NiS}$ бета<br>$\text{NiS}$ гама                           | Нікол (II) сульфід                      | $3,2 \cdot 10^{-19}$<br>$1,0 \cdot 10^{-24}$<br>$2,0 \cdot 10^{-26}$ |
| $\text{PbCO}_3$  | Плюмбум (II) карбонат                   | $7,5 \cdot 10^{-15}$   |
| $\text{PbC}_2\text{O}_4$   | Плюмбум (II) оксалат                    | $4,8 \cdot 10^{-10}$   |
| $\text{PbCl}_2$  | Плюмбум дихлорид                        | $1,6 \cdot 10^{-5}$  |
| $\text{PbCrO}_4$   | Плюмбум(II) хромат(VI)                  | $1,8 \cdot 10^{-14}$   |
| $\text{PbF}_2$   | Плюмбум дифлуорид                       | $2,7 \cdot 10^{-8}$  |
| $\text{PbI}_2$   | Плюмбум дийодид                         | $1,1 \cdot 10^{-9}$  |
| $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  | Плюмбум<br>(II)гексаціаноферрат<br>(II) | $9,55 \cdot 10^{-19}$  |
| $\text{PbO}_2$<br>$(\text{Pb}^{4+}, 4\text{OH}^-)$                                     | Плюмбум диоксид                         | $3,0 \cdot 10^{-6}$  |
| $\text{Pb}(\text{OH})_2$<br>$(\text{Pb}^{2+}, 2\text{OH}^-)$ (жовтий)                  | Плюмбум дигідроксид                     | $7,9 \cdot 10^{-16}$   |

| Сполука   | Назва сполуки                     | ДР  |
|---|-----------------------------------|---|
| Pb(OH) <sub>2</sub><br>(Pb <sup>2+</sup> , 2OH <sup>-</sup> )<br>(червоний)<br>(PbOH <sup>+</sup> , OH <sup>-</sup> )<br>(H <sup>+</sup> , HPbO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) | Плюмбум дигідроксид               | 5,0 · 10 <sup>-16</sup><br>1,0 · 10 <sup>-9</sup><br>3,2 · 10 <sup>-16</sup>  |
| Pb <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>   | Диплюмбум<br>дигідроксид карбонат | 3,5 · 10 <sup>-46</sup>   |
| Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>   | Триплюмбум дифосфат               | 7,9 · 10 <sup>-43</sup>   |
| PbS   | Плюмбум (II) сульфід              | 2,5 · 10 <sup>-27</sup>   |
| Pb(SCN) <sub>2</sub>  | Плюмбум дитіоціанат               | 2,0 · 10 <sup>-5</sup>  |
| PbSO <sub>4</sub>   | Плюмбум(II) сульфат(VI)           | 1,6 · 10 <sup>-8</sup>  |
| PbS <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | Плюмбум (II)<br>триоксотіосульфат | 4,0 · 10 <sup>-7</sup>  |
| SnI <sub>2</sub>  | Станум дийодид                    | 8,3 · 10 <sup>-6</sup>  |
| Sn(OH) <sub>2</sub><br>(Sn <sup>2+</sup> , 2OH <sup>-</sup> )<br>(SnOH <sup>+</sup> , OH <sup>-</sup> )<br>(H <sup>+</sup> , HSnO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )               | Станум дигідроксид                | 6,3 · 10 <sup>-27</sup><br>2,5 · 10 <sup>-16</sup><br>1,3 · 10 <sup>-15</sup> |
| Sn(OH) <sub>4</sub>   | Станум тетрагідроксид             | 1,0 · 10 <sup>-57</sup>   |
| SnS   | Станум (II) сульфід               | 2,5 · 10 <sup>-27</sup>   |
| SrCO <sub>3</sub>   | Стронцій карбонат                 | 1,1 · 10 <sup>-10</sup>   |
| SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>   | Стронцій оксалат                  | 1,6 · 10 <sup>-7</sup>  |
| SrCrO <sub>4</sub>  | Стронцій хромат (VI)              | 3,6 · 10 <sup>-5</sup>  |
| SrF <sub>2</sub>  | Стронцій дифлуорид                | 2,5 · 10 <sup>-9</sup>  |
| Sr(OH) <sub>2</sub>   | Стронцій дигідроксид              | 3,2 · 10 <sup>-4</sup>  |
| Sr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>   | Тристронцій дифосфат              | 1,0 · 10 <sup>-31</sup>   |
| SrSO <sub>3</sub>   | Стронцій сульфат (IV)             | 4,0 · 10 <sup>-8</sup>  |
| SrSO <sub>4</sub>   | Стронцій сульфат (VI)             | 3,2 · 10 <sup>-7</sup>  |

## Продовження таблиці 7

| Сполука   | Назва сполуки                       | ДР   |
|---|-------------------------------------|--|
| ZnCO <sub>3</sub>   | Цинк карбонат                       | $1,45 \cdot 10^{-11}$                        |
| ZnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>   | Цинк оксалат                        | $2,75 \cdot 10^{-8}$                         |
| Zn <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]  | Цинк гексаціаноферат (II)           | $2,1 \cdot 10^{-16}$                         |
| Zn[Hg(SCN) <sub>4</sub> ]   | Цинк тетраціанато-<br>меркурят (II) |  |
| (Zn <sup>2+</sup> , [Hg(SCN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> )   |                                     | $2,2 \cdot 10^{-7}$                          |
| Zn(OH) <sub>2</sub><br>(Zn <sup>2+</sup> , 2OH <sup>-</sup> )<br>(ZnOH <sup>+</sup> , OH <sup>-</sup> ) | Цинк дигідроксид                    | $1,4 \cdot 10^{-17}$<br>$1,4 \cdot 10^{-11}$ |
| Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>   | Трицинк дифосфат                    | $9,1 \cdot 10^{-33}$                         |
| ZnS   | Цинк сульфід                        | $1,6 \cdot 10^{-24}$                         |
| ZnS   |                                     | $2,5 \cdot 10^{-22}$                         |

## Таблиця 8

## Значення констант нестійкості комплексних йонів за 20-25 °С

| Комплексо-<br>утворювачі | Йонізація комплексів  | Константа<br>нестійкості, $K_u$ |
|--------------------------|---|---------------------------------|
| Ag <sup>+</sup>          | $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$                              | $5,75 \cdot 10^{-8}$            |
|                          | $[\text{AgCl}_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{Cl}^-$   | $9,12 \cdot 10^{-6}$            |
|                          | $[\text{AgI}_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{I}^-$   | $5,50 \cdot 10^{-12}$           |
|                          | $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$    | $3,47 \cdot 10^{-14}$           |
|                          | $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$          | $1,00 \cdot 10^{-13}$           |
|                          | $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$                                | $1,41 \cdot 10^{-20}$           |
|                          | $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{SCN}^-$                              | $5,88 \cdot 10^{-9}$            |
|                          | $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NO}_2^-$                            | $1,80 \cdot 10^{-3}$            |
| Al <sup>3+</sup>         | $[\text{Al}(\text{OH})_4]^- \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 4\text{OH}^-$                             | $1,00 \cdot 10^{-33}$           |
|                          | $[\text{AlF}_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 6\text{F}^-$                                     | $2,14 \cdot 10^{-21}$           |
|                          | $[\text{Al}(\text{SO}_4)_2]^- \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-}$                      | $1,26 \cdot 10^{-6}$            |
|                          | $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ | $5,00 \cdot 10^{-17}$           |
|                          | $[\text{AlEDTA}]^- \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{EDTA}^{4-}$                                  | $7,41 \cdot 10^{-1}$            |
| Cd <sup>2+</sup>         | $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3$                        | $2,75 \cdot 10^{-7}$            |
|                          | $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^-$                          | $1,76 \cdot 10^{-18}$           |
|                          | $[\text{CdI}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{I}^-$                                     | $7,94 \cdot 10^{-7}$            |
|                          | $[\text{Cd}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ | $3,31 \cdot 10^{-7}$            |

|                                      |   |                       |
|--------------------------------------|---|-----------------------|
| Co <sup>2+</sup><br>Co <sup>3+</sup> | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3$  | $7,80 \cdot 10^{-6}$  |
|                                      | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3$  | $6,16 \cdot 10^{-36}$ |
|                                      | $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 6\text{CN}^-$  | $8,13 \cdot 10^{-20}$ |
|                                      | $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 6\text{CN}^-$  | $1,00 \cdot 10^{-64}$ |
|                                      | $[\text{CoEDTA}]^{2-} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{EDTA}^{4-}$   | $1,00 \cdot 10^{-17}$ |
|                                      | $[\text{CoEDTA}]^- \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + \text{EDTA}^{4-}$  | $1,00 \cdot 10^{-36}$ |
| Cu <sup>+</sup>                      | $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{NH}_3$  | $1,36 \cdot 10^{-11}$ |
|                                      | $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 4\text{CN}^-$   | $5,00 \cdot 10^{-31}$ |
| Cu <sup>2+</sup>                     | $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$  | $9,33 \cdot 10^{-13}$ |
| Cu <sup>2+</sup>                     | $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$   | $5,00 \cdot 10^{-11}$ |
|                                      | $[\text{CuCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{Cl}^-$   | $2,40 \cdot 10^{-6}$  |
|                                      | $[\text{CuEDTA}]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{EDTA}^{4-}$   | $1,58 \cdot 10^{-19}$ |
| Fe <sup>2+</sup><br>Fe <sup>3+</sup> | $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^-$  | $1,00 \cdot 10^{-24}$ |
|                                      | $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})\text{O}_2)_2]^{2-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})\text{O}_2]^{2-}$ | $5,62 \cdot 10^{-12}$ |
|                                      | $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^-$  | $1,00 \cdot 10^{-31}$ |
|                                      | $[\text{FeF}_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6\text{F}^-$   | $7,94 \cdot 10^{-17}$ |
|                                      | $[\text{FeEDTA}]^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{EDTA}^{4-}$  | $7,94 \cdot 10^{-26}$ |
|                                      | $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$   | $6,31 \cdot 10^{-21}$ |
| Hg <sup>2+</sup>                     | $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{NH}_3$  | $5,20 \cdot 10^{-20}$ |
|                                      | $[\text{HgCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^-$   | $8,50 \cdot 10^{-16}$ |
|                                      | $[\text{HgBr}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{Br}^-$   | $1,00 \cdot 10^{-21}$ |
|                                      | $[\text{HgI}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^-$   | $1,48 \cdot 10^{-30}$ |
|                                      | $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^-$  | $3,09 \cdot 10^{-42}$ |
|                                      | $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{SCN}^-$  | $1,70 \cdot 10^{-20}$ |
| Ni <sup>2+</sup>                     | $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3$  | $1,23 \cdot 10^{-8}$  |
|                                      | $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^-$  | $1,00 \cdot 10^{-31}$ |
|                                      | $[\text{NiEDTA}]^{2-} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{EDTA}^{4-}$   | $2,40 \cdot 10^{-19}$ |
| Pb <sup>2+</sup>                     | $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$   | $6,31 \cdot 10^{-8}$  |
|                                      | $[\text{PbEDTA}]^{2-} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{EDTA}^{4-}$   | $9,12 \cdot 10^{-19}$ |
| Zn <sup>2+</sup>                     | $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3$  | $2,00 \cdot 10^{-9}$  |
|                                      | $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^-$  | $2,19 \cdot 10^{-11}$ |
|                                      | $[\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$   | $7,08 \cdot 10^{-11}$ |
|                                      | $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{CN}^-$  | $1,00 \cdot 10^{-11}$ |
|                                      | $[\text{ZnEDTA}]^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{EDTA}^{4-}$   | $3,16 \cdot 10^{-11}$ |

## Найбільш вживані рН-індикатори

| № п/п | Індикатор                 | Характеристика | 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    | $\alpha$ -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

Таблиця 10

## 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-дисульфо кислота (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-дисульфо кислота, Na-сіль        | 8,0-10,6    | темно-синє → блакитне              |
| 21    | 1-Аміно-8-нафтол-2,4-дисульфо кислота, K-сіль | 10-12       | темно-коричнє → жовто-зелене       |
| 22    | Нафтіонова кислота, Na-сіль                   | 12-13       | синє → фіолетове                   |
| 23    | β-Нафтіламін-6,8-дисульфо кислота, Na-сіль    | 12-14       | синє → жовто-рожеве                |

Θ → не флуоресціює



Таблиця 11

**Еквівалентні електропровідності ( $\lambda_{\infty}$ ) деяких катіонів  
та аніонів у нескінченно розведених розчинах при 18°C  
(в  $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль-екв.}$ )**

| Катіон                      | $\lambda_{\infty}$ | Катіон                      | $\lambda_{\infty}$ | Аніон                                  | $\lambda_{\infty}$ |
|-----------------------------|--------------------|-----------------------------|--------------------|--|--------------------|
| $\text{H}^+$                | 315,0              | $\frac{1}{2}\text{Pb}^{2+}$ | 61,0               | $\text{OH}^-$                          | 174,0              |
| $\text{Li}^+$               | 32,6               | $\frac{1}{2}\text{Fe}^{2+}$ | 45,0               | $\text{F}^-$                           | 47,6               |
| $\text{Na}^+$               | 42,6               | $\frac{1}{3}\text{Fe}^{3+}$ | 61,0               | $\text{Cl}^-$                          | 66,3               |
| $\text{K}^+$                | 63,7               | $\frac{1}{2}\text{Mn}^{2+}$ | 44,5               | $\text{Br}^-$                          | 68,2               |
| $\text{Rb}^+$               | 66,3               | $\frac{1}{2}\text{Co}^{2+}$ | 45,0               | $\text{I}^-$                           | 66,8               |
| $\text{Cs}^+$               | 66,8               | $\frac{1}{2}\text{Ni}^{2+}$ | 40,5               | $\text{ClO}_3^-$                       | 55,8               |
| $\text{NH}_4^+$             | 63,6               | $\frac{1}{3}\text{Al}^{3+}$ | 40,0               | $\text{BrO}_3^-$                       | 49,0               |
| $\text{Ag}^+$               | 53,2               | $\frac{1}{3}\text{Cr}^{3+}$ | 45,0               | $\text{IO}_3^-$                        | 34,8               |
| $\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}$ | 45,3               | $\text{Tl}^+$               | 64,8               | $\text{NO}_3^-$                        | 62,6               |
| $\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}$ | 44,6               |                             |                    | $\text{CH}_3\text{COO}^-$              | 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               |                             |                    | $\text{ClO}_4^-$                       | 59,1               |

Таблиця 12

**Концентрації і густини деяких концентрованих кислот**

| Кислота   | Молярна<br>маса, $\text{г/моль}$ | Масова<br>частка, % | $c(\text{моль/дм}^3)$ | $\rho(\text{г/см}^3)$ |
|-----------|----------------------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|
| 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

| <b>Ацетатний буфер ( рН 3,6÷5,8 )</b>                                       |   |                        |     |
|---|---|------------------------|-----|
| Розчин натрій ацетату<br>$c=0,2 \text{ моль/дм}^3, \text{ см}^3$            | Розчин оцтової кислоти<br>$c=0,2 \text{ моль/дм}^3, \text{ см}^3$           | 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                    |     |
| <b>Фосфатний буфер ( рН 5,8÷8,0 )</b>                                       |   |                        |     |
| Розчин $\text{Na}_2\text{HPO}_4$<br>$c=0,2 \text{ моль/дм}^3, \text{ см}^3$ | Розчин $\text{NaH}_2\text{PO}_4$<br>$c=0,2 \text{ моль/дм}^3, \text{ см}^3$ | Вода,<br>$\text{см}^3$ | 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 |

| <b>Боратний буфер ( рН 8,1 ÷ 9,0 )</b>   |   |                              |   |
|--|---|------------------------------|---|
| Розчин $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$<br>$c=0,025\text{моль/дм}^3$ ,<br>$\text{см}^3$ | Розчин $\text{HCl}$<br>$c=0,1\text{моль/дм}^3$ ,<br>$\text{см}^3$     | рН при<br>$25^\circ\text{C}$ | Буферна<br>ємність,<br>$\text{кмоль/м}^3$ |
| 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 $100\text{ см}^3$                                      |   |                              |   |
| <b>Гідрокарбонатний буфер ( рН 9,7 ÷ 10,9 )</b>  |   |                              |   |
| Розчин $\text{NaHCO}_3$ ,<br>$c=0,05\text{моль/дм}^3$ , $\text{см}^3$                    | Розчин $\text{NaOH}$ ,<br>$c=0,1\text{ моль/дм}^3$ ,<br>$\text{см}^3$ | рН при<br>$25^\circ\text{C}$ | Буферна<br>ємність,<br>$\text{кмоль/м}^3$ |
| 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 $100\text{ см}^3$                                      |   |                              |   |

## 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 *1б*, *2б*, *3б* 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 „іон”, 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”:

$\text{Cl}^-$  – хлорид-іон, а не йон хлору;  $\text{S}^{2-}$  – сульфід-іон, а не йон сірки.

Назви аніонів, що містять хімічний елемент в оксигеновому оточенні, складають з кореня назви елемента, суфікса *-ат* та через дефіс слова „іон”. Якщо ж атом елемента знаходиться не в максимальному ступені окиснення, то після суфікса вказують його ступінь окиснення:

$\text{SO}_4^{2-}$  – сульфат-іон;  $\text{SO}_3^{2-}$  – сульфат(IV)-іон.

В окремих випадках назви складних аніонів складають з назв груп атомів з додаванням суфікса *-ид* (*-ід*) та слова „іон”:

$\text{OH}^-$  – гідроксид-іон;  $\text{CN}^-$  – ціанід-іон.

### Назви складних сполук

В назвах складних сполук спочатку вказується назва катіона, а потім аніона:  $\text{NO}_2$  – нітроген-оксид;  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  – ферум(II) гідроксид.

В назвах кислот замість назви катіона (гідроген) додається слово „кислота”:  $\text{HNO}_3$  – нітратна кислота;  $\text{HNO}_2$  – 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 *ди-* (*di-*) чи *три-*:

$\text{NaHCO}_3$  – натрій гідрогенкарбонат;  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  – кальцій дигідрогенортофосфат.

Те ж стосується основних солей:  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$  – дигідроксиалюміній хлорид.

## Правильні та неправильні вирази в хімічній лексиці

| Правильні вирази  | Неправильні вирази             |
|---|--------------------------------|
| алотро'пія  | алотропі'я                     |
| двовалентний (в словосполученнях „х” ставиться лише перед голосними: двоосновний, але тривалентний) | двохвалентний                  |
| 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  | постійна валентність, постійна |
| Авогадро  | 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              |

## РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

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. - 336 с.
3. Васильев В. П. Аналитическая химия. – М.: Высшая школа, 1989. – ч. I –320 с.; ч. II –384с.
4. Загальна та неорганічна хімія: Практикум / Слободяник М.С., Улько Н.В., Бойко К.М., Самійленко В.М. – К.: Либідь, 2004. – 336с.
5. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н. и др. Основы аналитической химии. – М.: Высшая школа, 1999. - 396с.
6. Лабораторная техника органической химии; пер. с чеш. В.А. Вавера; под. ред. Б. Кейла. – М.: Мир, 1966. – 751с.
7. Логинов Н.Я, Воскресенский А.Г., Солодкин И.С. Аналитическая химия. – М.: Просвещение, 1979. – 304с.
8. Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Калабіна Л.В. Аналітична хімія природного середовища. – К.: Либідь, 1996. – 304с.
9. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. – М.: Химия, 1990. – т. I – 480 с; т. II – 366с.
10. Повстяной М.В., Шевряков М.В., Яковенко Б.В. Аналітична хімія. Теоретичні основи якісного та кількісного аналізу. – Херсон: –ХНТУ, 2009.– 290с.
11. Практикум по неорганической химии: учеб. пособие для студентов пед. ин-тов / [Л.В. Бабич, С.А. Балезин, Ф.Б. Глинка и др.]. – [4-е изд.]. – М.: Просвещение, 1991. – 320с.
12. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Якісний і кількісний аналіз. – К.: ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2003. – 312с.
13. Шевряков М.В., Повстяной В.М. Лабораторні роботи з аналітичної хімії. Кількісний аналіз. – Херсон: ПП Вишемирський В.С., 2009. – 84с.
14. Шевряков М.В., Повстяний М.В., Яковенко Б.В., Попович Т.А. Аналітична хімія. Теоретичні основи якісного та кількісного аналізу. – Херсон: Айлант, 2011.– 404с.

Навчально-методичне видання

Шевряков Микола Вікторович  
Повстяной Михайло Васильович  
Рябініна Ганна Олександрівна

# ПРАКТИКУМ З АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ

Навчальний посібник

Підписано до друку 02.07.2012 р.  
Формат 60x84/16. Папір офсетний. Гарнітура Times New Roman.  
Ум. др. арк. 13. Наклад 300.

Видання та друк: ПП «Олді-плюс»  
e-mail: [oldi-ks@i.ua](mailto:oldi-ks@i.ua).  
73000, м.Херсон, а/с № 15  
Свід. сер. ХС №2 від 16.08.2000 р.