

## Лекція. 2.

Тема. Закон дії мас у гомогенних системах. Катіони I аналітичної групи.

Мета. Ознайомити студентів з рівновагами в розчинах слабких кислот та солей, реакціями катіонів I аналітичної групи, систематичним ходом аналізу катіонів I аналітичної групи.

Вступ. Відомі декілька аналітичних класифікацій катіонів. Історично першою була так звана сірководнева класифікація, запропонована М.О. Меншуткіним в 1871 р. Проте вона має один великий недолік, пов'язаний з необхідністю використовувати високотоксичний сірководень. Тому останнім часом все ширше використовують кислотно-основну класифікацію катіонів.

План.

1. Закон дії мас.
2. Рівноваги в розчинах слабких кислот та основ.
3. Рівноваги в розчинах солей, які гідролізують.
4. Катіони I аналітичної групи. Загальна характеристика.
5. Реакції катіонів I аналітичної групи.
6. Систематичний хід аналізу катіонів I аналітичної групи.

## Ключові слова і терміни

Закон дії мас	Константа гідролізу – $K_h$
Термодинамічна константа рівноваги – $K_a$	Ступінь гідролізу – $h$
Концентраційна константа рівноваги – $K_c$	Розрахунок $pH$ , $pOH$ , $[H^+]$ , $[OH^-]$ у водних розчинах солей, які гідролізують
Слабкі кислоти	I аналітична група катіонів
Слабкі основи	Реакції йонів калію
Константа йонізації – $K_i$	Реакції йонів натрію
Ступінь йонізації – $\alpha$	Реакції йонів амонію
Розрахунок $pH$ , $pOH$ , $[H^+]$ , $[OH^-]$ у водних розчинах слабких кислот та основ	Систематичний хід аналізу катіонів I аналітичної групи
Гідроліз солей	

Зміст лекції.

## 1. Закон діючих мас.

Закон діючих мас відкрили у 1884 р. норвезькі вчені К. Гульдберг і П. Вааге. Цей закон є одним з основних законів хімії і описує взаємозв'язок між концентрацією реагуючих речовин і швидкістю хімічної реакції. Припустимо, що в розчині перебігає оборотна реакція:



Швидкість прямої хімічної реакції  $v_1$ , між речовинами  $A$  і  $B$  прямо пропорційна добутку їх концентрацій:

$$v_1 = k_1[A] \cdot [B], \quad (2)$$

де  $k_1$  – коефіцієнт пропорційності, який є константою швидкості реакції і дорівнює швидкості реакції за концентрацій речовин  $A$  і  $B$  1 моль/дм<sup>3</sup>.

Швидкість зворотної реакції  $v_2$  можна записати:

$$v_2 = k_2[C] \cdot [D], \quad (3)$$

У міру перебігу реакції концентрації речовин  $A$  і  $B$  зменшуються, а концентрації речовин  $C$  і  $D$  зростають, тобто швидкість прямої реакції з часом зменшується, а швидкість зворотної реакції зростає. В якийсь момент часу швидкості прямої і зворотної реакції стануть рівними і настане хімічна рівновага:

$$v_1 = v_2. \quad (4)$$

Підставивши в це рівняння значення  $v_1$  і  $v_2$  з рівнянь (2) і (3), одержимо рівняння (5):

$$k_1[A] \cdot [B] = k_2[C] \cdot [D]. \quad (5)$$

Перенесемо постійні величини в одну частину рівняння (5), а концентрації в іншу:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}, \quad (6)$$

позначимо відношення  $k_1/k_2$  через  $K_c$ , одержимо:

$$K_c = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}, \quad (7)$$

де  $K_c$  – константа рівноваги реакції.

Для реакції:



рівняння (7) запишемо з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів:

$$K_c = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n}. \quad (9)$$

І це рівняння є математичним виразом закону діючих мас: за хімічної рівноваги відношення добутку концентрацій продуктів реакції у ступенях відповідних стехіометричних коефіцієнтів до добутку концентрацій реагуючих речовин у ступенях відповідних стехіометричних коефіцієнтів є величина постійна за даної температури, і називається константою хімічної рівноваги. Константа  $K_c$  у рівнянні (9) називається концентраційною константою рівноваги.

Константа хімічної рівноваги  $K_c$  не залежить від концентрації реагуючих речовин для розведених розчинів. Співвідношення (9) матиме за рівноваги одне і те ж значення за даної температури.

За величиною  $K_c$  можна судити про те, яка реакція переважає в системі: пряма чи зворотна. Якщо  $K_c > 1$  – переважає пряма реакція, якщо  $K_c < 1$  – зворотна.

Часто в аналітичній хімії користуються величиною  $pK_c = -\lg K_c$ . Тоді, якщо  $pK_c > 0$ , то переважає пряма реакція,  $pK_c < 0$  – зворотна.

Для реальних розчинів вводять константу рівноваги хімічної реакції, що враховує активності йонів і називається термодинамічною константою рівноваги. Відповідно до рівняння (9) запишемо:

$$K_a = \frac{a_C^p \cdot a_D^q}{a_A^m \cdot a_B^n} = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n} \cdot \frac{f_C^p \cdot f_D^q}{f_A^m \cdot f_B^n} = K_c \cdot \frac{f_C^p \cdot f_D^q}{f_A^m \cdot f_B^n}. \quad (a = f \cdot c) \quad (10)$$

Значення термодинамічних констант рівноваги використовують для точних розрахунків рівноважних станів у реальних системах.

## 2. Рівноваги в розчинах слабких кислот та основ.

Слабкі кислоти ( $HA$ ) і основи ( $BOH$ ) у водних розчинах йонізують не повністю (частково), наприклад:



Отже, йонізація в розчинах таких кислот і основ повинна підкорятися закону дії мас:

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]}, \quad (13)$$

$$K_b = \frac{[B^+] \cdot [OH^-]}{[BOH]}. \quad (14)$$

Таким чином, рівноважні стани в розчинах слабких кислот та основ характеризуються відповідними константами рівноваги, які називаються константами йонізації.

Рівняння (13) і (14) застосовують для розрахунку  $pH$  і  $pOH$  у розчинах слабких кислот та основ.

**Наприклад:** Обчислити  $[H^+]$ ,  $pH$  в 0,4 % розчині ціанідної (синильної) кислоти.

### Розв'язок:

Ціанідна кислота – слабка кислота і в розчині дисоціює не повністю:



Вираз для константи йонізації:

$$K_{HCN} = \frac{[H^+] \cdot [CN^-]}{[HCN]} \quad (16)$$

позначимо  $[H^+] = x$ , тоді за рівнянням йонізації:

$$[H^+] = [CN^-] = x,$$

отже, рівноважна молярна концентрація нейонізованої кислоти дорівнює різниці молярної початкової концентрації кислоти ( $c$ ) та молярної концентрації йонізованої частини ( $x$ ):

$$[HCN] = c - x.$$

Підставимо цей вираз у формулу для константи йонізації

$$K_{HCN} = \frac{x^2}{c-x}. \quad (17)$$

Оскільки ціанідна кислота слабо дисоціює на йони, то можна припустити, що  $x \ll c$ , тоді приймаємо  $c-x \approx c$  і рівняння (17) спрощується:

$$K_{HCN} = \frac{x^2}{c} \quad (18)$$

звідки:

$$[H^+] = x = \sqrt{K_{HA} \cdot c}. \quad (19)$$

Для переведення масової відсоткової частки  $HCN$  в молярну концентрацію скористаємося формулою:

$$c = \frac{10 \cdot \omega \cdot \rho}{M} = \frac{10 \cdot 0,4 \cdot 1}{27,02} = 1,48 \cdot 10^{-1} \text{ моль/дм}^3, \quad (20)$$

де  $\rho$  – густина розчину ціанідної кислоти [ $\text{г/см}^3$ ], прийнята рівною  $1 \text{ г/см}^3$  внаслідок малої концентрації розчину;

$\omega$  – концентрація ціанідної кислоти [%];

$M$  – молярна маса ціанідної кислоти [ $\text{г/моль}$ ].

Підставляючи у формулу (19) чисельні значення величин, одержимо:

$$[H^+] = x = \sqrt{1,48 \cdot 10^{-1} \cdot 5,0 \cdot 10^{-10}} = 8,06 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3.$$

Оскільки  $8,06 \cdot 10^{-6} \ll 1,48 \cdot 10^{-1}$ , тоді зроблене раніше спрощення ( $x \ll c$ ) правомірне.

Розрахуємо рН:

$$pH = -\lg [H^+] \\ pH = -\lg(8,06 \cdot 10^{-6}) = 5,06.$$

Відповідь:  $[H^+] = 8,06 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$ ,  $pH = 5,06$ .

Рівняння (13) можна записати в іншому вигляді, враховуючи, що кожна молекула  $HA$ , дисоціюючи, утворює в рівних кількостях  $H^+$  і  $A^-$ -йони. Тоді, якщо концентрація слабкої кислоти  $c$  (моль/дм<sup>3</sup>), а ступінь її дисоціації дорівнює  $\alpha$ , то число молекул  $HA$ , що йонізуються, дорівнює  $c \cdot \alpha$ . Концентрація нейонізованих молекул  $HA$  дорівнює:

$$[HA] = c - c\alpha = c(1 - \alpha)$$

Підставимо значення для  $[H^+]$ ,  $[A^-]$  і  $[HA]$  у рівняння (13), одержимо:

$$K_a = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}. \quad (21)$$

Це рівняння є математичним виразом закону розбавлення Оствальда. Якщо ступінь йонізації електроліту менше 0,05 (тобто 5%), то формула (21) спрощується:

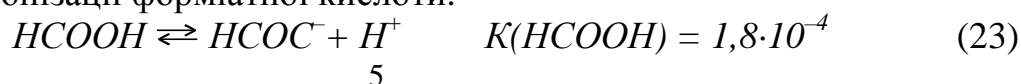
$$K_a = c\alpha^2; \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}. \quad (22)$$

Рівняння (21) і (22) застосовують для розрахунку  $\alpha$ .

**Наприклад**, обчислити ступінь йонізації (%) і частку нейонізованих молекул у 0,2 М розчині форміатної кислоти.

**Розв'язок:**

Рівняння йонізації форміатної кислоти:



Для обчислення ступеня йонізації скористаємося законом розбавлення Оствальда за рівнянням (22):

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{HCOOH}}}{c}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-4}}{0,2}} = 0,03.$$

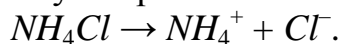
Виражаючи  $\alpha$  у відсотках,  $\alpha = 0,03 \cdot 100\% = 3\%$  Частка нейонізованої частини формиатної кислоти ( $a$ ) дорівнює:  $a = 1 - \alpha = 1 - 0,03 = 0,97$  або  $a = 100\% - 3\% = 97\%$  Відповідь:  $\alpha = 3\%$ ,  $a = 97\%$ .

3. Рівноваги в розчинах солей, які гідролізують.

Гідроліз – це взаємодія йонів розчиненої солі з водою, що призводить до порушення рівноваги води, і як наслідок – до виникнення кислої або лужної реакції розчину.

Гідролізу піддаються три типи солей: солі, утворені слабкою кислотою і сильною основою; солі, утворені слабкою основою і сильною кислотою, і солі, утворені слабкою кислотою і слабкою основою.

1. Гідроліз солей, які утворені сильною кислотою і слабкою основою. Наприклад: амоній хлорид йонізує за рівнянням:



Оскільки дана сіль утворена слабкою основою і сильною кислотою, то гідроліз відбувається за катіоном:



Отже, в розчині цієї солі середовище кисле.

$$K_c = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}, \quad K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}, \quad pK_{\text{NH}_4\text{OH}} = 4,76. \quad (25)$$

Концентрацію нейонізованих молекул води можна вважати практично постійною, тому, якщо помножити обидві частини рівняння (25) на  $[\text{H}_2\text{O}]$ , одержимо:

$$K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]} = K_h, \quad (26)$$

де  $K_h$  – константа гідролізу солі. З рівняння йонного добутку води:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w, \quad [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}, \quad (27)$$

підставимо значення для  $[\text{H}^+]$  в рівняння (26), одержимо:

$$K_h = \frac{K_w \cdot [\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{OH}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]} = \frac{K_w}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}}, \quad (28)$$

$$K_h = \frac{10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,68 \cdot 10^{-10}.$$

З рівняння (24) виходить, що  $[\text{H}^+] = [\text{NH}_4\text{OH}]$ , тому рівняння (26) має вигляд:

$$K_h = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_w}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}}, \quad (29)$$

отже:

$$[H^+]^2 = \frac{K_w}{K_{NH_4OH}} \cdot c_{NH_4Cl}, \quad (30)$$

де  $c_{NH_4Cl}$  – концентрація солі (моль/дм<sup>3</sup>).

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_{NH_4OH}} \cdot c_{NH_4Cl}}. \quad (31)$$

Прологарифмуємо рівняння (31) і змінимо знаки на протилежні:

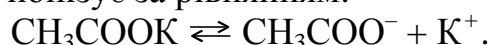
$$pH = \frac{1}{2} pK_w - \frac{1}{2} pK_{NH_4OH} + \frac{1}{2} pc_{NH_4Cl}. \quad (32)$$

Підставимо числові значення величин у рівняння (32):

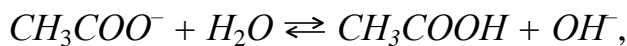
$$pH = 7,00 - 2,38 + 0,50 = 5,12.$$

Відповідь:  $pH = 5,12$ .

**2.** Гідроліз солей, які утворені слабкою кислотою і сильною основою. Наприклад, калій ацетат йонізує за рівнянням:



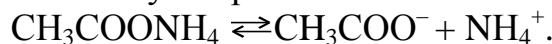
Оскільки дана сіль утворена слабкою кислотою і сильною основою, то гідроліз йде за аніоном:



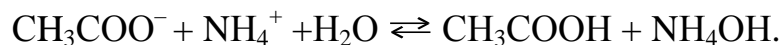
і середовище у розчині цієї солі лужне.

Виведення формул для розрахунку константи гідролізу,  $[H^+]$ ,  $[OH^-]$  і  $pH$  проводять аналогічно, як і у випадку 1. Розрахункові формули наведені у табл. 2.1.

**3.** Гідроліз солей, які утворені слабкою кислотою і слабкою основою. Наприклад, амоній ацетат йонізує за рівнянням:



Оскільки дана сіль утворена слабкою основою і слабкою кислотою, то гідроліз йде за катіоном і аніоном:



Оскільки  $K_{CH_3COOH} \approx K_{NH_4OH} = 1,76 \cdot 10^{-5}$  ( $K_{CH_3COOH} = 1,74 \cdot 10^{-5}$ ,  $K_{NH_4OH} = 1,76 \cdot 10^{-5}$ ), тоді з рівняння:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{CH_3COOH}}{K_{NH_4OH}}} \quad (33)$$

видно, що середовище у розчині цієї солі практично нейтральне.

Виведення формул для розрахунку  $K_h$ ,  $[OH^-]$  проводять аналогічно, як і у випадку 1. Розрахункові формули наведені у табл. 2.1.

Здатність солей вступати в реакції гідролізу описується ступенем гідролізу  $h$  – це відношення концентрації частини солі, яка гідролізує,  $c_h$  до її загальної концентрації  $c$ :

$$h = \frac{c_h}{c}. \quad (34)$$

Константа гідролізу і ступінь гідролізу пов'язані між собою:

$$K_h = \frac{ch^2}{1-h}, \quad (35)$$

за  $h \ll 5\%$

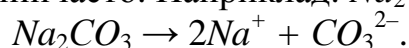
$$K_h = ch^2 \text{ і } h = \sqrt{\frac{K_h}{c}}. \quad (36)$$

З рівняння (36) видно, що ступінь гідролізу тим більший:

- чим більша константа гідролізу і відповідно менша  $K_i$  слабкої кислоти або слабкої основи, тобто чим слабша кислота або основа, якими утворена сіль, що піддається гідролізу;
- чим більша  $K_w$  тобто чим вища температура, тим гідроліз протікає краще;
- чим менша концентрація солі, тобто з розбавленням розчину ступінь гідролізу зростає.

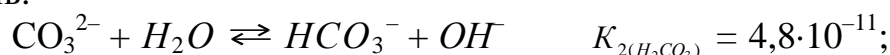
На рівновагу гідролізу впливає  $pH$  розчину. Таким чином, пригнічення або підсилення гідролізу може бути досягнуте регулюванням  $pH$  розчину. Наприклад, гідроліз солей слабких кислот, продуктом якого є  $OH^-$ -йони, пригнічують введенням у розчин  $OH^-$ -йонів. При цьому концентрація аніонів солі в розчині підвищується. Аналогічно, гідроліз солей слабких основ пригнічується введенням  $H^+$ -йонів.

У разі солей дво- і багатоосновних кислот або дво- і багатокислотних основ гідроліз протікає ступінчасто. Наприклад:  $Na_2CO_3$  йонізує за рівнянням:

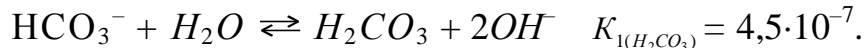


Оскільки дана сіль утворена сильною основою і слабкою кислотою, то гідроліз йде за аніоном:

I ступінь:

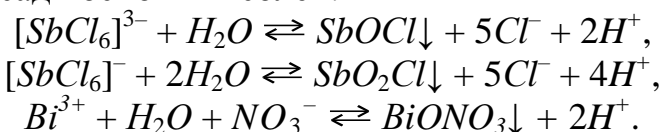


II ступінь:

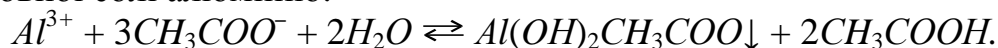


З наведених даних  $K_{1(H_2CO_3)}$  і  $K_{2(H_2CO_3)}$  видно, що аніони  $HCO_3^-$  йонізовані набагато менше, ніж молекули  $H_2CO_3$ , тому гідроліз йде переважно за першим ступенем.

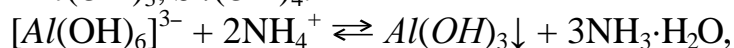
Реакції гідролізу широко застосовуються в аналітичній хімії під час аналізу окремих йонів. Наприклад, під час виконання попередніх випробувань використовують реакції гідролізу йонів  $Bi^{3+}$  і  $Sb(III)$ ;  $Sb(V)$ , в результаті яких утворюються білі осад основних солей:



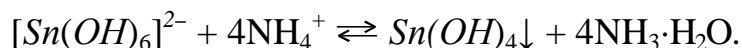
Під час виявлення катіонів  $Al^{3+}$  з натрій ацетатом проводять нагрівання розчину, що приводить до посилення гідролізу і як наслідок утворюється білий осад основної солі алюмінію:



У систематичному ході аналізу катіонів IV групи йони  $[Al(OH)_6]^{3-}$  і  $[Sn(OH)_6]^{2-}$  відділяють від інших йонів, використовуючи їх здатність до гідролізу. Для посилення гідролізу розчин нагрівають і додають кристали  $NH_4Cl$ , при цьому за рахунок взаємного посилення гідролізу (йонів  $NH_4^+$  і гідроксоаніонів  $[Al(OH)_6]^{3-}$ ) останній протікає необоротно (до кінця) з утворенням осадів  $Al(OH)_3$ ,  $Sn(OH)_4$ :







4. Катіони I аналітичної групи  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ . Загальна характеристика.

До першої аналітичної групи відносяться катіони лужних металів: калію, натрію, літію, а також комплексний йон амонію  $NH_4^+$ . Будова електронних оболонок  $K^+$  подібна будові електронних оболонок атомів інертних газів  $Ar$  і  $He$  відповідно. Поляризаційна здатність цих катіонів мала, бо вони мають великі йонні радіуси. Йон  $NH_4^+$  за хімічними властивостями близький до йонів калію, тому що їх йонні радіуси дуже близькі.  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$  – катіони, які утворюють сполуки з йонним типом хімічного зв'язку, і більшість із них добре розчиняються у воді. Тому катіони I аналітичної групи не мають групового реагенту. Йони  $Na^+$ ,  $K^+$  стійкі до дії окисників і відновників.

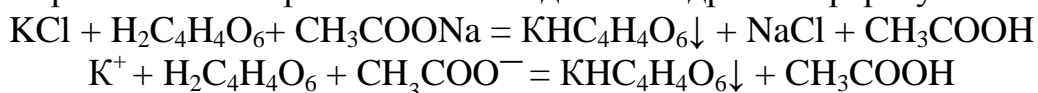
Гідратовані йони  $K^+$ ,  $Na^+$  і  $NH_4^+$  безбарвні; солі цих йонів мають колір, якщо до їх складу входять забарвлені аніони. Наприклад:  $Na_2CrO_4$  – жовтий,  $KMnO_4$  – фіолетовий.

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

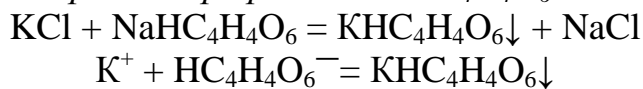
5. Реакції катіонів I аналітичної групи.

### Реакції калій-катіона

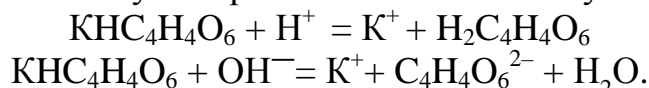
1. Дія суміші винної кислоти з ацетатом натрію (фармакопейна реакція). Йони калію утворюють білий кристалічний осад калій гідрогентартрату:



1-а. Реакція з натрій гідрогентартратом  $NaHC_4H_4O_6$ :

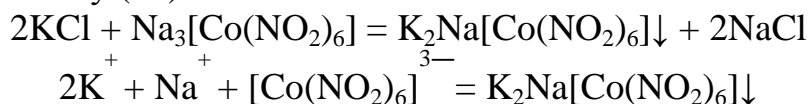


Осад  $KHC_4H_4O_6$  розчинний у мінеральних кислотах та лугах:

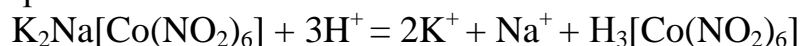


Реакцію виявлення йонів калію виконують у нейтральному середовищі. Розчинність осаду  $KHC_4H_4O_6$  збільшується з підвищенням температури. Тому для утворення цього осаду слід охолодити розчин холодною водою.

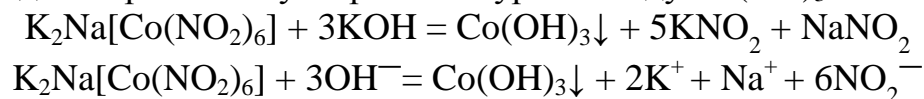
2. Реакція з натрій гексанітрокобальтатом (III)  $Na_3[Co(NO_2)_6]$ . Йони калію з цим реагентом утворюють жовтий кристалічний осад дикалій-натрій гексанітрокобальтату (III):



Осад розчинний у мінеральних кислотах з утворенням нестійкої кислоти  $H_3[Co(NO_2)_6]$  за  $pH < 4$ .



Луги розкладають реагент з утворенням бурого осаду  $Co(OH)_3$ :

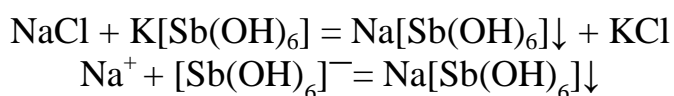


Йони амонію заважають знаходженню іонів калію, тому що реагують аналогічно.

3. *Реакція забарвлення полум'я (реакція фармакопейна).* Солі калію забарвлюють безбарвне полум'я пальника у фіолетовий колір. При наявності у розчині йонів натрію, які забарвлюють полум'я у жовтий колір і маскують фіолетове забарвлення йонів калію, спостереження полум'я слід вести через кобальтове синє скло. Жовте випромінювання натрію поглинає синє скло. Через синє скло випромінювання калію буде спостерігатись як пурпурно-червоне.

### **Реакції йонів натрію $\text{Na}^+$**

1. *Дія калій гексагідроксостибату(V)  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ .* Концентровані розчини солей натрію під час взаємодії з цим реагентом утворюють білий кристалічний осад:



$\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  — дрібний кристалічний осад, швидко осідає на дно пробірки, частково пристає до стінок. Осад добре видно, коли нахилити пробірку або вилити з неї розчин. Якщо осад відразу не випадає (пересичений розчин), слід потерти стінки пробірки скляною паличкою й охолодити розчин.

#### *Особливості умов виконання реакції*

1. У досліджуваному розчині повинна бути нейтральна або слабко-лужна реакція. У кислому середовищі реагент  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  розкладається, в результаті чого утворюється білий аморфний осад метастибатної кислоти  $\text{HSbO}_3$ :



Цей осад приймають за осад  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  і роблять помилковий висновок про наявність у розчині йонів натрію. Тому кислі розчини спочатку нейтралізують лугом  $\text{KOH}$ .

2. Сіль  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  помітно розчиняється у воді і здатна утворювати пересичені розчини, тому з розбавлених розчинів осад не випадає або випадає через тривалий час. Концентрація солі натрію в розчині повинна бути досить високою, розбавлені розчини спочатку концентрують випарюванням.

3. Реакцію необхідно проводити на холоді, бо розчинність  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  зростає з підвищенням температури.

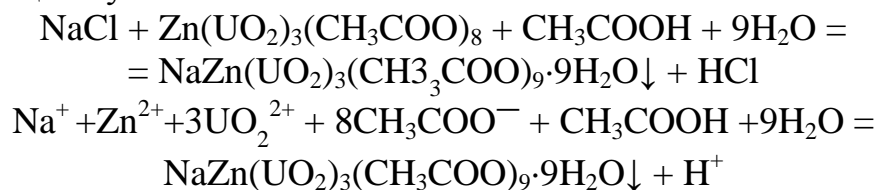
4. Солі амонію заважають реакції. Внаслідок гідролізу водні розчини солей амонію мають кислу реакцію, тому реактив  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  у присутності амонійних солей розкладається, як у випадку дії кислот. Йони  $\text{Mg}^{2+}$  також заважають виявленню йонів  $\text{Na}^+$ , бо вони з  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  утворюють кристалічний осад, який легко можна прийняти за кристалічний осад  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ .

Отже, під час виявлення йонів  $\text{Na}^+$  за допомогою  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  слід виконувати такі умови:

- у досліджуваному розчині не повинно бути йонів  $\text{NH}_4^+$  і  $\text{Mg}^{2+}$ ;
- розчин повинен бути нейтральним або слаболужним і досить концентрованим;

- реакцію необхідно проводити у холодному розчині.

2. Дія цинк-ураніл ацетату  $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$ . Йони натрію з цим реагентом у нейтральних або ацетатних розчинах утворюють блідо-жовтий осад натрій цинк-ураніл ацетату:

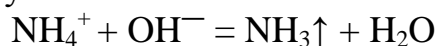


Під мікроскопом кристали  $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$  мають вигляд правильних октаедрів або тетраедрів. Знаходженню йонів  $Na^+$  в цьому випадку не заважають йони  $K^+$  та  $NH_4^+$ .

3. Реакція забарвлення полум'я. Солі натрію забарвлюють полум'я пальника в жовтий колір.

### Реакції йонів амонію $NH_4^+$

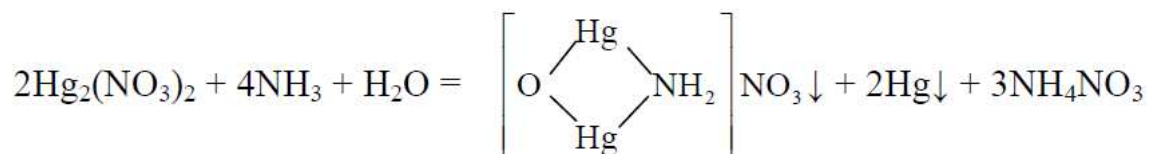
1. Дія лугу. Йони амонію реагують з розчинами лугів (KOH, NaOH). Під час нагрівання виділяється газуватий амоніак:



Це реакція специфічна, досить чутлива. Інші катіони не заважають знаходженню йонів амонію.

Газуватий амоніак може бути виявлений декількома способами:

- за запахом;
- за посинінням червоного лакмусового папірця, змоченого дистильованою водою;
- відповідними хімічними реакціями, наприклад, реакція між амоніаком та меркурій (I) нітратом відбувається за таким рівнянням:

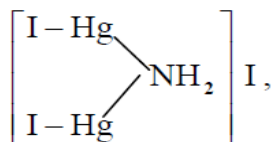


При цьому відбувається диспропорціювання меркурій(I) у меркурій(II) та металічну ртуть. (Диспропорціюванням називається реакція зміни ступеня окиснення атомів елемента в сполуці з утворенням двох речовин, в яких цей елемент виявляє вищий і нижчий ступінь окиснення порівняно з початковим ступенем окиснення елемента у вихідній сполуці). Фільтрувальний папір, змочений розчином меркурій(I) нітрату, чорніє. Почорніння фільтрувального паперу зумовлюється виділенням вільної металічної ртуті. При внесенні в газуватий амоніак скляної палички, змоченої концентрованою хлоридною кислотою, з'являється білий «дим» амоній хлориду  $NH_4Cl$  внаслідок такої хімічної реакції:

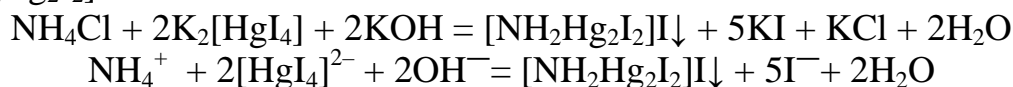


2. Дія реактиву Несслера  $K_2[HgI_4]$

Йони амонію з реактивом Несслера ( $K_2[HgI_4] + KOH$ ) утворюють червоно-бурий або жовто-бурий (за невеликих концентрацій йонів амонію) аморфний осад амідного комплексу меркурій(II) (основи Мілона):

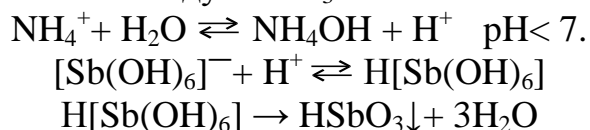


або  $[\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{I}_2]\text{I}$ .



Реакція дуже чутлива. При малих концентраціях йонів амонію осад не утворюється, а розчин забарвлюється у жовтий колір. У кислому розчині реагент  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  руйнується з утворенням червоного осаду  $\text{HgI}_2$ . Реакцію треба проводити в нейтральному або лужному середовищі. Реакції заважають йони важких металів, які утворюють з лугами забарвлені гідроксиди  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  тощо.

3. Дія калій гексагідроксостибату(V)  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  на розчин, що містить йони амонію. Водні розчини солей, утворені катіонами амонію та аніонами сильних кислот, внаслідок гідролізу мають рН менше 7, що призводить до руйнування реагенту та утворення білого осаду  $\text{HSbO}_3$ :



4. Реакція солей амонію під час нагрівання. Усі солі амонію за високої температури розкладаються. У залежності від природи аніону розрізняють декілька типів термічного розкладу солей амонію.

Солі летких кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HF}$  тощо) під час нагрівання розкладаються повністю (на газуватий амоніак і летку кислоту), наприклад,



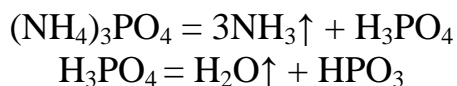
Але при виході із зони високої температури продукти розкладу знову сполучаються, утворюючи сіль амонію:



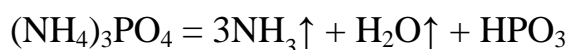
Солі нелетких кислот розкладаються частково:



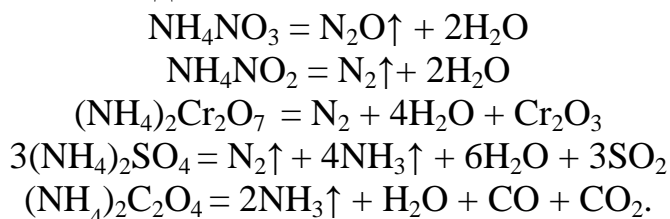
Деякі солі нелетких кислот (ортофосфатної, боратної) розкладаються на амоніак та кислоту:



або



Деякі солі амонію під час нагрівання піддаються реакції внутрішньо молекулярного окиснення-відновлення:



## 6. Систематичний хід аналізу катіонів I аналітичної групи.

Під час аналізу катіонів I аналітичної групи спочатку визначають йони амонію дробним методом в окремій пробі у процесі нагрівання розчину з лугом або дією реактиву Несслера (за відсутності катіонів II-VI аналітичних груп). Якщо йони амонію знайдені, їх необхідно видалити з розчину, бо вони заважають виявленню йонів калію та натрію.

Для виявлення йонів натрію до окремої порції розчину додають KOH або  $K_2CO_3$  і нагрівають до повного видалення амоніаку. Потім розчин нейтралізують ацетатною кислотою (за необхідності упарюють), охолоджують і виявляють йони  $Na^+$  дією розчину  $K[Sb(OH)_6]$  або  $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$ .

Для виявлення йонів  $K^+$  амоніак видаляють із досліджуваного розчину дією NaOH або  $Na_2CO_3$  під час нагрівання. Потім розчин нейтралізують  $CH_3COOH$  (за необхідності упарюють), охолоджують і виявляють йони  $K^+$  дією розчинів  $NaHC_4H_4O_6$  або  $Na_3[Co(NO_2)_6]$  або мікрокристалоскопічною реакцією з  $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ .

Таблиця 2.2

Якісні реакції на катіони I аналітичної групи

Катіон	Реагент	Продукт реакції та його властивості
$Na^+$	$K[Sb(OH)_6]$	$Na[Sb(OH)_6] \downarrow$ ; білий; р. к. л.
	$Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8 + CH_3COOH$	$NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O \downarrow$ ; зелено-жовтий;
	Полум'я	жовтий колір полум'я
$K^+$	$NaHC_4H_4O_6$	$KHC_4H_4O_6 \downarrow$ ; білий; р. к. л.
	$Na_3[Co(NO_2)_6]$	$K_2Na[Co(NO_2)_6] \downarrow$ ; жовтий; р. к. л.,
	Полум'я	фіолетовий колір полум'я
$NH_4^+$	NaOH	$NH_3 \rightarrow$ лакмусовий папірець синіє $4NH_3 + 2Hg_2(NO_3)_2 + H_2O \rightarrow [HgOHgNH_2]NO_3 \downarrow + Hg \downarrow$ , чорний $NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$ ; білий дим
	$K_2[HgI_4] + KOH$	$[NH_2Hg_2I_2] \downarrow$ ; бурий

*р.* – розчинний; *к.* – кислотах; *л.* – лугах.

Висновки. Для отримання оптимального сигналу за допомогою використаної методики (аналітичних властивостей речовин або результатів аналітичних реакцій) необхідно впливати на реакцію або процес, на глибину їхнього перебігу та швидкість. З цією метою необхідно використовувати закони термодинаміки і кінетики. Термодинаміка вказує на принципову можливість процесу, не враховуючи напрямки самого процесу або реакції та їхню швидкість. Кінетика, навпаки, розглядає механізм процесу, послідовність його стадій, їх швидкість, структуру і властивості проміжних сполук. У процесі розробки методик аналізу аналітик повинен враховувати обидва аспекти – термодинамічний та кінетичний.

У деяких випадках гідроліз заважає проведенню аналізу, а іноді, навпаки, потрібний, тому аналітику треба знати способи збільшення та зменшення гідролізу.

Всі катіони, представлені у лекції, згруповані за кислотно-основною класифікацією, і систематичний аналіз сумішей катіонів представлений відповідно до названої класифікації. Наведено реакції ідентифікації окремих катіонів відповідно до вимог Державної Фармакопеї України.

#### Література.

1. Аналітична хімія: підручник для студентів напряму «Фармація» і «Біотехнологія» вищих навчальних закладів / Н.К. Федущак, Ю.І. Бідниченко, С.Ю. Крамаренко, В.О. Калібабчук [та ін.]. – Вінниця: Нова Книга, 2012. – 640 с.: іл. – ISBN 978-966-382-372-0.
2. Аналітична хімія: Якісний та кількісний аналіз. Навчальний конспект лекцій / В.В. Болотов, О.М. Свечнікова, М.Ю. Голік та ін.; за ред. проф. В.В. Болотова. – Вінниця: Нова Книга, 2011. – 424 с. – ISBN 978-966-382-354-6.
3. Аналітична хімія: підручник / Д.Д. Луцевич, А.С. Мороз, О.В. Грибальська. – 2-е вид., перероб. і доп. – К.: Медицина, 2009. – 416 с.: іл. – ISBN 978-966-10-0035-2.
4. Шляніна А.В. Практикум з аналітичної хімії: навч. посібник. – К.: ВСВ «Медицина», 2010. – 144 с. – ISBN 978-617-505-006-4.

#### Запитання.

1. Закон діючих мас та його значення для аналітичної хімії.
2. Типи хімічних рівноваг. Навести приклади.
3. Гідроліз солей. Визначення реакції середовища у розчинах солей, що гідролізують.
4. Способи зменшення та підвищення гідролізу солей. Використання цих процесів в аналізі. Навести приклади.
5. Класифікація катіонів на аналітичні групи.
6. Характеристика катіонів першої аналітичної групи.
7. Які реагенти називають специфічними, селективними, груповими?
8. Чому під час аналізу катіонів першої аналітичної групи йони амонію виявляють попередніми дослідженнями?
9. Які йони заважають виявленню йонів амонію з реактивом Несслера?
10. Як виявити йони Натрію за допомогою калій гексагідроксостибату (V), якщо досліджуваний розчин має кислу реакцію, містить йони амонію?
11. Як виявити йони Калію у розчині, що містить йони амонію?
12. Чому у кислому середовищі не можна виявити йони Калію за реакцією з натрій гексанітрокобальтатом (III)?

