

## 12. АНАЛІЗ СУХОЇ РЕЧОВИНИ, НЕРОЗЧИННОЇ

### УВОДІ

Неорганічні речовини поділяють на розчинні і нерозчинні у воді.

До речовин, розчинних у воді, належать лужні і лужноземельні метали та їх оксиди і гідроксиди, всі солі амонію і лужних металів, більшість солей галогеноводневих, нітратної(V) і ацетатної кислот, а також деякі сульфати, сульфіти, фосфати, карбонати, гідрогенкарбонати тощо. Розчинні солі у воді дисоціюють (наприклад, NaCl, KNO<sub>3</sub> тощо), або не дисоціюють (наприклад: HgCl<sub>2</sub>, CdI<sub>2</sub>, Hg(CN)<sub>2</sub> тощо), гідролізують (наприклад, CH<sub>3</sub>COONa, NH<sub>4</sub>Cl тощо) і не гідролізують (наприклад, NaCl, KNO<sub>3</sub> тощо).

Нерозчинними у воді є важкі метали, їх оксиди і гідроксиди, сульфідні, карбонати, фосфати, силікати тощо. Деякі солі важких металів при розчиненні у воді гідролізують з утворенням осаду основних (оксидо- чи гідроксидо-) солей. Приклад: солі стибію (III), бісмуту(III), плюмбуму(II) тощо.

У практиці аналітичної хімії, крім води, розчинником використовують мінеральні кислоти (хлоридна HCl, сульфатна(VI) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, нітратна(V) HNO<sub>3</sub>), луги (NaOH, KOH) та амоній гідроксид (NH<sub>3</sub>\*H<sub>2</sub>O).

Основними етапами якісного аналізу зразка речовини є:

1. Відбір проби і підготовка зразка до аналізу.
2. Попередні дослідження.
3. Вибір розчинника.
4. Переведення зразка у розчин.
5. Виявлення катіонів і аніонів або аніонів і катіонів.

1. Правильний результат аналізу залежить від вміння відбору проби речовини. Як правило, беруть середню пробу аналізованої речовини, тобто невелику масу аналізованої речовини, склад якої відображає склад всієї партії речовини, з якої взято пробу. Техніка відбору середньої проби визначається спеціальними інструкціями, які включені в державні стандарти на кожну речовину.

2. Попередні дослідження зразка невідомої речовини зводяться до встановлення однорідності складу речовини, форми і забарвлення кристалів, запаху, поведінки в безбарвному полум'ї пальника (спиртівки), забарвлення полум'я, відношення до нагрівання в полум'ї (на фарфоровій пластинці або на шпателі). Деякі речовини за нагрівання змінюють свій колір, що дозволяє допустити присутність солей важких металів, які розкладаються з утворенням оксидів іншого кольору.

Приклад: діамоній дихромат(VI) - (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> за нагрівання змінює оранжевий колір на брудно-зелений.

Одержування перлин бури, нагрівання речовини у пробірці та визначення продуктів леткості

її.

3. Вибір розчинника та підбір умов розчинення речовини є одним з важливих етапів якісного аналізу невідомої речовини, нерозчинної у воді. Пробу на розчинність починають з обробки 5-7 кристаликів речовини, поміщених у стаканчик (~ 50 см<sup>3</sup>), кислотами в послідовності:

1) HCl (розв.); 2) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (розв.); 3) HNO<sub>3</sub> (розв.); 4) HCl (розв. при нагріванні); 5) HCl (конц.); 6) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (конц.); 7) "царська водка"; 8) "лефортова водка".

(Досліди виконують у витяжній шафі!).

Якщо речовина розчинилась у хлоридній кислоті, то відсутні катіони другої аналітичної групи (Ag<sup>+</sup>, Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> і Pb<sup>2+</sup>). Якщо ж речовина не розчиняється у хлоридній кислоті, то розчиняють у розведеної сульфатній(VI) кислоті. Розчинність зразка в цій кислоті підтверджує відсутність катіонів третьої аналітичної групи (Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>) і плюмбум(II)-катіона. Якщо зразок не розчиняється в сульфатній кислоті, то розчиняють у розведеної нітратній(V) кислоті.

Якщо речовина розчинилась у будь-якій з розведених кислот, то одержаний розчин аналізують на виявлення катіонів за методикою, описаною для аналізу речовин, розчинних у воді.

При виконанні аналізу необхідно пам'ятати, що:

1. Розчин має кислу реакцію.
2. У розчині відсутні катіони першої аналітичної групи.
3. Якщо при розчиненні речовини в кислоті виділяються пухирці газу, то досліджувана речовина може бути сіллю карбонатної (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), сульфитної (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) або сульфідної (H<sub>2</sub>S) кислот.
4. Солі бісмут(III)-, станум(II)-, ферум(III)-катіонів тощо гідролізують і при додаванні кислот легко переходять у розчин.

Якщо досліджувана речовина не розчиняється в розведених указаних кислотах за звичайних умов і за нагрівання, то її обробляють концентрованими хлоридною або нітратною(V) кислотами, або їх сумішшю ("царською водкою"). Розчинник вибирають таким, щоб досліджувана речовина розчинилась повністю.

Якщо ж досліджувана речовина розчинилась в одній із зазначених концентрованих кислот повністю, то половину її розчиняють і випарюють надлишок кислоти. До залишку розчину додають близько і см<sup>3</sup> теплої води або розведеної кислоти (хлоридної чи нітратної) і аналізують розчин за схемою аналізу речовини, що розчиняється в кислоті.

Якщо речовина не розчиняється в кислотах або в "царській водці", то це можуть бути сульфати (BaSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub>, PbSO<sub>4</sub>) або галогеніди (AgCl, AgBr, AgI, CaF<sub>2</sub>), оксиди (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>), силікати та деякі інші природні складні речовини.

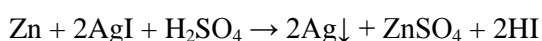
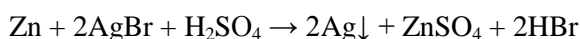
Якщо досліджувана речовина не розчиняється в кислотах, то перевіряють розчинність її в концентрованих лугах за звичайних умов і за нагрівання. Дослід проводять у фарфоровій чашці.

Якщо речовина розчинилась у лугах, то це може бути плюмбум(II) сульфат, плюмбум(II) хромат(VI), цинк оксид, діалюміній триоксид, стибій(III) оксид, станум(II) гідроксид, алюміній фосфат(V), цинк карбонат тощо.

Якщо речовина не розчиняється в лугах, то діють на неї концентрованим розчином амоній гідроксиду. Розчинення досліджуваної речовини в амоній гідроксиді дозволяє допустити, що це аргентум (I) хлорид -  $\text{AgCl}$  або ж аргентум карбонат  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  аргентум фосфат(V) -  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , купрум(II) гідроксид тощо.

В одержаному амоніачному розчині речовини виявляють аргентум(I)-катіон дією концентрованої нітратної(V) кислоти.

В осаді можуть бути аргентум(I) бромід і аргентум(I) йодид. Їх переводять у розчинний стан, відновлюючи аргентум (I)-катіон до вільного металу моногідрогеном в момент утворення. Приклад: при дії металічного цинку на сульфатну кислоту у присутності аргентум броміду і аргентум йодиду проходять процеси відновлення аргентум-йонів:



Одержаний осад металічного срібла розчиняють у нітратній(V) кислоті ( $\rho(\text{HNO}_3(\text{p})) = 1.2 \text{ г/см}^3$ ) за нагрівання і виявляють аргентум(I)-катіон характерними реакціями.

$\Gamma^-$ -аніон виявляють, окиснюючи його до вільного дйоду, а  $\text{Br}^-$ -аніон виявляють меркурій(II)-катіоном.

Барій і кальцій сульфати аналізують за схемою аналізу катіонів третьої аналітичної групи, тобто переводять їх у карбонати за кип'ятіння з насиченим розчином натрій карбонату, карбонати в діацетати, в яких виявляють барій- і кальцій-йони.

Якщо суха речовина не розчиняється ні в одному з рідких розчинників, то її переводять у розчинний стан, сплавляючи з лужними (приклад:  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$  тощо) або кислотами (приклад:  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{KHSO}_4$ , їх суміш тощо) плавнями. Іноді сплавляють у присутності окисників (приклад:  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  тощо). Одержані сплавлені маси розчиняють у воді і виявляють всі катіони, крім тих, які були у складі плавнів.

Виявлення аніонів

При відкритті аніонів пам'ятають, у яких кислотах розчиняли

аналізовану речовину, оскільки досліджуваний розчин може містити аніони розчинника, які не можуть входити до вихідної сполуки. Тому аналізовану речовину розчиняють у кількох кислотах і в кожному розчині виявляють аніони, за винятком аніона кислоти розчинника.

Приклад: якщо речовину розчинили в нітратній (V) кислоті, то виявляють усі аніони, крім нітрат-аніона.

Якщо одержали розчин аналізованої речовини у хлоридній кислоті, то виявляють усі аніони, за винятком хлорид-аніона.

Треба пам'ятати, що ніколи не використовують для аналізу всю досліджувану речовину. Частина речовини завжди залишають для непередбачених випадків.