

Волинський національний університет імені Лесі Українки

Факультет хімії та екології

Кафедра неорганічної та фізичної хімії

Тетяна Савчук, Світлана Корольчук

ОРГАНІЧНІ РЕАГЕНТИ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ

Методичні рекомендації для практичних занять

Луцьк – 2024

УДК 542:66-927(076.5)

Рекомендовано до друку науково-методичною радою Волинського національного університету імені Лесі Українки (протокол № 2 від 16 жовтня 2024 року).

Рецензент: Супрунович С.В. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри органічної та фармацевтичної хімії ВНУ імені Лесі Українки.

Савчук Т. І., Корольчук С. І.

О-64. Органічні реагенти в аналітичній хімії. Методичні рекомендації для практичних занять - Луцьк : Вежа Друк, 2024. 23 с.

У науково-методичному виданні „Органічні реагенти в аналітичній хімії” наведений опис практичних робіт та питання для самоконтролю.

Методичні вказівки рекомендовано здобувачам освіти другого (магістерського) рівня освітньо-професійної програми 102 Хімія для вивчення освітнього компоненту „Органічні реагенти в аналітичній хімії”.

УДК 542:66-927(076.5)

©Савчук Т.І., Корольчук С.І., 2024

©Волинський національний університет
імені Лесі Українки, 2024

Зміст

<i>Вступ</i>	4
<i>Практична робота № 1. Непряме визначення металів за допомогою 8-гідроксихіноліну. Визначення алюмінію методом потенціометричного титрування</i>	5
<i>Практична робота № 2. Кінетичні методи аналізу. Визначення кобальту за реакцією окислення алізарину</i>	8
<i>Практична робота № 3. Дослідження реакції ксиленолового оранжевого з йонами Zn^{2+} і Al^{3+}</i>	11
<i>Практична робота № 4. Визначення константи кислотної дисоціації нітросо-<i>R</i>-солі</i>	14
<i>Практична робота № 5. Визначення складу сполук $Cu(II)$ та $Ni(II)$ з нітросо-<i>R</i>-сіллю, що утворюються при різних значеннях рН</i>	18
<i>Питання для самоконтролю</i>	21

Вступ

Освітній компонент “Органічні реагенти в аналітичній хімії” належить до вибіркової освітньої компоненти з циклу професійної підготовки студентів за освітньо-професійною програмою 102 Хімія здобувачам освіти другого (магістерського) рівня. Дисципліна спрямована на вивчення та узагальнення даних окремих органічних реагентів та застосування їх для аналізу в аналітичній хімії.

Мета навчальної дисципліни: систематизація знань про властивості органічних реагентів, засвоєння основних принципів вибору органічних реагентів для аналізу реальних об'єктів та формування у здобувачів освіти навичок планування та виконання експерименту із застосуванням органічних реагентів.

Завдання освітнього компонента: розкрити зміст даної дисципліни, сформулювати знання та вміння з окремими положеннями теорії і практики, сформулювати навички планування та виконання експерименту.

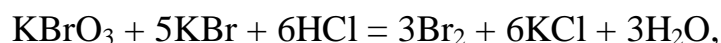
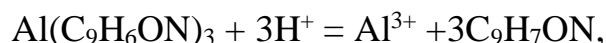
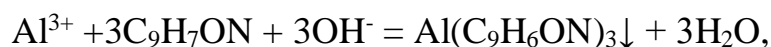
В методичних рекомендаціях наведені теоретичні основи по двом змістовим модулям, що вивчаються, а також приведені контрольні питання для самопідготовки.

Практична робота № 1

Непряме визначення металів за допомогою 8-гідроксихіноліну.

Визначення алюмінію методом потенціометричного титрування

Визначення алюмінію ґрунтується на осадженні його 8-гідроксихіноліном, розчиненні осаду в кислоті і титруванні 8-гідроксихіноліну, що при цьому виділяється, розчином калій бромату в присутності калію броміду:



Після досягнення точки еквівалентності в розчині з'являється вільний бром, і потенціал системи різко змінюється.

Реактиви:

8-гідроксихінолін $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$, 2% розчин в етанолі;

хлоридна кислота HCl , розведений розчин (1:1);

калій бромат KBrO_3 , 0,03 М розчин;

калій бромід KBr , кристалічний;

аміак NH_3 , розведений розчин (1:1).

Порядок роботи

1. *Осадження алюмінію та приготування розчину для аналізу.*

Досліджуваний розчин, що містить алюміній, переносять в мірну колбу ємністю 100 мл, доводять до мітки дистильованою водою та перемішують. Аліквоту 2,0 мл отриманого розчину переносять в стакан, опускають в стакан скляну паличку, додають приблизно 10 мл води і піпеткою – 3 мл розчину 8-гідроксихіноліну. Додають по краплям аміак до лужного середовища

(рН=8), що контролюють за допомогою індикаторного паперу. Розчин нагрівають на водяній бані до тих пір, поки осад не стане щільним і не осяде на дно (5–10 хв). При цьому розчин над осадом повинен мати жовте забарвлення від надлишку реагенту; в іншому випадку додають ще 8-гідроксихіноліну. Осад фільтрують, не турбуючись про повноту перенесення його на фільтр зі стінок стакану. Багатократно промивають стакан, а також осад на фільтрі гарячою водою. Промивання ведуть до тих пір, поки промивні води не стануть безбарвними, що свідчить про видалення надлишку 8-гідроксихіноліну.

Підставляють під лійку той стакан, в якому проводили осадження, та розчиняють промитий осад на фільтрі соляною кислотою. Для цього обережно, по краплям, наливають попередньо підігрітій до 40–50°C розчин НСІ на фільтр, починаючи з його верхнього краю. Розчинення вважають завершеним, коли фільтр знову стане білим, як до початку роботи. Об'єм кислоти, витраченої на розчинення, не повинен перевищувати 20–25 мл. Кислотою-фільтратом ополіскують також стінки стакану, на яких залишився осад алюмінію гідроксихінолілату. Після охолодження фільтрат зі стакану переносять в мірну колбу ємністю 50 мл, доводять до мітки водою та ретельно перемішують. Отриманий розчин титрують.

2. Титрування 8-гідроксихіноліну. Аліквоту 10 мл переносять в комірку для титрування, додають приблизно 1 г КВr та воду до верхнього рівня електродів. Титрують розчином КВrО₃, додаючи його порціями по 0,2 мл. Після додавання кожної порції записують об'єм титранту та відповідне значення різниці потенціалів ΔЕ. Титрування проводять до різкої зміни різниці потенціалів (при цьому в розчині посилюється жовте забарвлення та з'являється запах бром). Після цього додають ще 3–4 порції титранту та припиняють титрування. За отриманими даними будують криву титрування, а потім - диференціальну криву, знаходять об'єм титранту в точці еквівалентності та розраховують вміст алюмінію у вихідній пробі.

Практична робота № 2

Кінетичні методи аналізу. Визначення кобальту за реакцією окиснення алізарину

Алізарин в присутності деяких каталізаторів окиснюється перекисом водню з утворенням безбарвних продуктів реакції. Ця реакція відбувається при $pH=9,2$ (боратний буферний розчин). Ефективним каталізатором окиснення алізарину є солі кобальту. Швидкість реакції пропорційна концентрації кобальту в розчині та може бути виміряна за зменшенням оптичної густини розчину в часі. Для обробки результатів у цьому випадку використовують інтегральний варіант кінетичних методів. Оскільки концентрація прямопропорційна оптичній густині, рівняння для фотометричної реєстрації швидкості реакції можна записати у вигляді

$$\ln \frac{a}{a-x} \approx \lg \frac{A_0}{A} = \varphi C_x t$$

звідки випливає

$$\lg A = \lg A_0 - \varphi C_{Co} t$$

де A_0 – оптична густина розчину в початковий момент часу;

A – оптична густина в момент часу t .

Відповідно, залежність $\lg A=f(t)$ є лінійною, а тангенс кута нахилу такої прямої прямопропорційний концентрації йонів кобальту C_{Co} .

Реактиви:

хлорид кобальту $CoCl_2$, робочий розчин з концентрацією кобальту $1,0 \cdot 10^{-5}$ мг/мл; готується розведенням вихідного розчину з концентрацією $1,0 \cdot 10^{-3}$ мг/мл;

алізарин $C_{14}H_8O_4$, $4,0 \cdot 10^{-4}$ М розчин; готується розведенням вихідного розчину (0,240 г перекристалізованого препарату розчиняють в 10 мл 0,08 М розчину NaOH і розводять водою до 250 мл);

перекис водню H_2O_2 , 0,2 М розчин;

буферний розчин, 0,01 М розчин перекристалізованого татраборату натрію $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

Порядок роботи.

У шість мірних колб ємністю 50 мл наливають по 10 мл розчину алізарину, по 5 мл буферного розчину і розводять водою до 1/2 об'єму. В кожну колбу додають певний об'єм стандартного розчину кобальту: 1; 2; 3; 4; 5; 6 мл.

В першу колбу додають 10 мл розчину H_2O_2 ; в момент додавання вмикають секундомір та починають відлік часу. Швидко доводять розчин у колбі до мітки водою, перемішують та заповнюють кювету фотоколориметра. Вимірюють оптичну густину при $\lambda=440$ нм ($l=1$ см) через кожні 30 с до того часу, поки значення оптичної густини не стане рівним 0,20–0,15. Потім додають H_2O_2 у другу колбу та повторюють усі операції, описані вище. Аналогічно чинять з іншими розчинами. Результати вимірювань записують у таблицю.

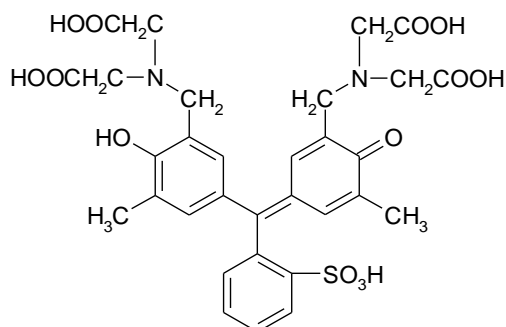
За отриманими даними для кожного розчину будують криві в координатах $\lg A - t$. Знаходять тангенси кутів нахилу прямолінійних ділянок та будують калібрувальний графік в координатах $\lg \alpha - C_{Co}$.

В мірну колбу ємністю 50 мл додають 10 мл розчину алізарину, 5 мл буферного розчину і розводять водою до 1/2 об'єму колби та додають досліджуваний розчин. Потім додають 10 мл розчину H_2O_2 , вмикають секундомір та повторюють всі операції, описані вище. Будують кінетичну криву в координатах $\lg A - t$, знаходять $\text{tg } \alpha_x$ і за калібрувальним графіком визначають концентрацію кобальту в досліджуваному розчині.

Практична робота № 3

Дослідження реакції ксиленолового оранжевого з іонами Zn^{2+} і Al^{3+}

Трифенілметановий барвник ксиленоловий оранжевий (КО) є шестиосновною кислотою H_6R , яка при $pH=2-5$ перебуває переважно в формі H_3R^{3-} .



Ця форма реагенту характеризується максимумом поглинання при 440 нм. При $pH>5$ внаслідок часткового переходу реагенту в форму H_2R^{4-} з'являється другий максимум поглинання при 580 нм.

Реактиви та обладнання:

ксиленоловий оранжевий, 10^{-3} М розчин;

цинк сульфат $ZnSO_4$, 10^{-3} М розчин або алюміній нітрат $Al(NO_3)_3$, 10^{-3} М розчин;

натрій гідроксид $NaOH$, 0,2 М розчин;

суміш фосфорної H_3PO_4 , ацетатної CH_3COOH та борної H_3BO_3 кислот, 0,04 М розчин по кожній кислоті.

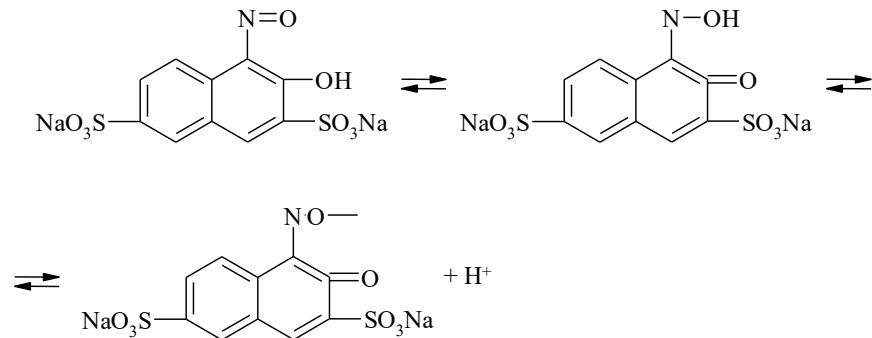
Порядок роботи

Для проведення досліджень необхідно встановити оптимальні умови комплексоутворення для іону металу з КО. Для цього реєструють спектри поглинання розчинів, що містять реагент та йон металу, при різних значеннях pH .

Практична робота № 4

Визначення константи кислотної дисоціації нітрузо-*R*-солі

Нітрузо-*R*-сіль здатна до кислотної дисоціації за схемою:



Згідно даних літератури, максимум поглинання молекулярної форми лежить в області 260 -265 нм, дисоційованої – в області 420 - 430 нм.

Реактиви:

нітрузо-*R*-сіль ($\text{C}_{10}\text{H}_5\text{NO}_8\text{Na}_2$), 10^{-3} М водний розчин;

натрій гідроксид NaOH , 0,2 М розчин;

суміш фосфорної H_3PO_4 , ацетатної CH_3COOH та борної H_3BO_3 кислот, 0,04 М розчин по кожній кислоті.

Порядок роботи

Готують серію розчинів з однаковою концентрацією реагенту та різними значеннями рН. Для цього в мірні колби ємністю 50 мл вносять 5 мл розчину реагенту, 10 мл відповідного буферного розчину та розводять дистильованою водою до мітки. Серія досліджуваних розчинів повинна мати значення рН в інтервалі 3–12. Для приготування розчинів з відповідним значенням рН використовують універсальну буферну суміш з фосфорної, оцтової та борної кислот; 0,04 М по кожній з них. Для отримання буферного розчину з певним значенням рН до 100 мл вказаної суміші додають V мл

0,2 М розчину NaOH (табл. 1). Значення рН розчинів після їх приготування контролюють потенціометрично.

Таблиця 1

Універсальна буферна суміш

V_{NaOH} , мл	pH	V_{NaOH} , мл	pH	V_{NaOH} , мл	pH	V_{NaOH} , мл	pH
0	1,81	32,5	4,78	55,0	7,24	72,5	9,37
10,0	2,21	35,0	5,02	57,5	7,54	75,0	9,62
15,0	2,56	37,5	5,33	60,0	7,96	77,5	9,91
20,0	3,29	40,0	5,72	62,5	8,36	80,0	10,38
25,0	4,10	42,5	6,09	65,0	8,69	82,5	10,88
27,5	4,35	50,0	6,80	67,5	8,95	87,5	11,40
30,0	4,56	52,5	7,00	70,0	9,15	92,5	11,70

Результати фотометричних вимірювань записують в табл. 2.

Таблиця 2

Дані для визначення константи дисоціації органічного реагенту, що є слабкою кислотою

Номер розчину	1	2	3	4	...	10	11	12
pH								
$A (\lambda = \dots \text{нм})$								
K_i								

Практична робота № 5

Визначення складу сполук Cu (II) та Ni (II) з нітрузо-R-сіллю, що утворюються при різних значеннях рН

Йони Ni (II) і Cu (II) утворюють з нітрузо-R-сіллю розчинні у воді комплексні сполуки складу MeR, MeR₂, MeR₃. У кислому середовищі існують переважно комплексні сполуки складу 1:1, в нейтральному і слабокислому – складу 1:2, в лужному – 1:3. Утворення тієї чи іншої комплексної сполуки також залежить від концентрації нітрузо-R-солі. Сполука MeR₃ утворюється при великому надлишку реагенту. До цього часу в літературі немає визначеності щодо структури сполук, що утворюються.

Реактиви:

нітрузо-R-сіль (C₁₀H₅NO₈Na₂), 10⁻³ М розчин;

купрум сульфат CuSO₄, 1·10⁻³ М розчин;

нікол сульфат NiSO₄, 1·10⁻³ М розчин;

натрій сульфат Na₂SO₄, 0,5 М розчин;

буферні розчини з рН 4,00 – 6,50.

Порядок роботи.

Для приготування ізомолярної серії розчинів у мірні колби місткістю 50 мл вводять розчини солі металу і реагенту в наступних співвідношеннях:

V розчину реагента, мл	5,0	4,8	4,5	4,0	3,0	2,0	1,5	1,2	1,0
V розчину Cu ²⁺ , мл	1,0	1,2	1,5	2,0	3,0	4,0	4,5	4,8	5,0

До усіх розчинів додають 5 мл розчину сульфату натрію, 10 мл буферного розчину з рН 4,0 та розводять дистильованою водою до мітки.

Питання для самоконтролю

1. Напишіть реакцію взаємодії йонів K^+ з дипікриламином. Вкажіть аналітичний сигнал.
2. Як відділити барій родизонат від стронцій родизонату ?
3. Наведіть приклади застосування карбонових кислот з метою якісного виявлення, осадження та маскування окремих йонів.
4. З якими йонами, згідно гіпотези аналогій В.І. Кузнецова, тіокетон Міхлера утворюватиме стійкі комплекси? Зобразіть структуру комплексної сполуки Hg (II) з тіокетоном Міхлера.
5. Напишіть структурні формули таких реагентів: пірогалол, пірокатехін, тайрон, хромотропова кислота. Вкажіть ФАГ.
6. Зобразіть структуру комплексної сполуки Al^{3+} з алізарином.
7. До якої групи барвників відноситься алюмініон? Зобразіть структурну формулу КС з Al^{3+} .
8. В яких формах може існувати в розчинах пірокатехіновий фіолетовий ?
9. Порівняйте хіміко-аналітичні властивості купферону, неокупферону, N-бензоїлфенілгідроксиламіну та N-фуроїлфенілгідроксиламіну.
10. Напишіть реакцію взаємодії Mo(VI) з етилксантогенатом калію. Які ще реагенти S,S-типу відомі вам?
11. Які електронні переходи обумовлюють забарвлення комплексу Fe^{2+} з 1,10-фенантроліном?
12. Напишіть схему непрямого титриметричного визначення йонів металів з 8-оксихіноліном.
13. Вкажіть ФАГ диоксимів. Зобразіть структуру комплексу Pd^{2+} з бензоїлметилдиоксимом.
14. Яке атомне угруповання є характерним для азобарвників ? Вкажіть ФАГ у молекулах ПАР, ПАН-2 та порівняйте їх хіміко-аналітичні властивості.

15. Напишіть структурні формули торну, арсеназо I, II, III. Вкажіть ФАГ реагентів групи арсеназо-торон. Зобразіть структуру відповідних комплексів.
16. Порівняйте структуру арсеназо I та хлорфосфоназо I. Назвіть приклади застосування хлорфосфоназо III.
17. Яка дентантність гліоксаль-біс-(2-оксианілу) в реакції з йонами Ca^{2+} ?
18. Які органічні реагенти мають таку ж ФАГ, як і реактив Ільїнського ?
19. Яка таутомерна форма – кето- чи енольна – бере участь в реакціях комплексоутворення дифенілкарбазиду ?
20. Зобразіть структуру комплексу Cu з дифенілкарбазоном.
21. Присутність якої ФАГ характеризує реактив як комплексон ?
22. Зобразіть структурну формулу дитизонатів аргентуму та купрумму.
23. Наведіть приклади реагентів, що утворюють сполуки типу твердих розчинів. Поясніть причину виникнення аналітичного сигналу в таких реакціях.
24. Напишіть реакції виявлення йонів NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , S^{2-} за допомогою органічних реактивів.
25. Наведіть приклади каталітичних реакцій з участю органічних реагентів.

Навчально-методичне видання

Савчук Тетяна Іванівна,
Корольчук Світлана Іванівна

Органічні реагенти в аналітичній хімії

Методичні рекомендації для практичних робіт

Друкується в авторській редакції

Формат 60x84 1 /16. Обсяг 3,02 ум. друк. арк., 2,96 обл.-вид. арк. Наклад 50 пр. Видавець і виготовлювач – Вежа-Друк (м. Луцьк, вул. Шопена, 12, тел. (0332) 29-90-65).

Свідоцтво Держ. комітету телебачення та радіомовлення України ДК № 4607 від 30.08.2013 р.