

GRAVIMETRIE

základní metoda, klasická

Určovaná složka se převádí z daného množství vzorku v definované chemické individuum, jehož návážka je mírou obsahu složky

Analytické váhy: - citlivost
- správnost

rovnoram. dvojsp. pánka + kyvadlo

1) správnost - stejná délka vahadel (Gaussova metoda dvojitě vážení) $m_x = \sqrt{z_1 \cdot z_2} = \frac{z_1 + z_2}{2}$

- vztlaková síla (redukce vážení na vakuoprázdno)

$$m_x = z \left[1 + G \left(\frac{1}{s_x} - \frac{1}{s_z} \right) \right]$$

m_x - skutečná hmotnost

z - hm. závaží

s_x, s_z - hustoty m_x a z

G - hustota vzduchu

$$G = 0,0012 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}; s_z = 8,4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \text{ (mosaz)} \Rightarrow \text{pro } z = 1$$

$$k = 1,2 \left(\frac{1}{s_x} - \frac{1}{8} \right) [\text{mg}]$$

$$0,5 \text{ g látky v retlak } 0,08 \text{ mg}$$

- další vlivy: - vzdušná vlhkost: adsorpce H_2O , časový faktor

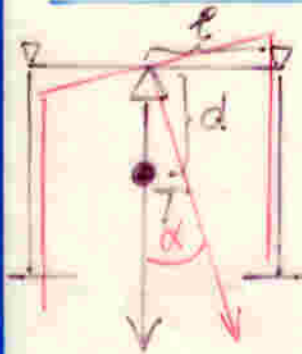
- otisky prstů: pinzeta, kleště

- hygroskopické látky: zabroušené váženky

- elektrický náboj: praškovité nevodivé látky
suché sklo

- závaží (relativní kalibrace - standardy)

- postup při vážení: aretace, otevření vah.....
nepřetřít!!



2) citlivost

$$c = \frac{\Delta m}{\Delta z} \quad c = \frac{l}{G \cdot d}$$

l - délka vahadla

G - tíha - " -

d - vzdál. těžiště od osy ot.

-2-
Analyt. váhy: (netlumene')

tlumene' $\left\{ \begin{array}{l} \text{poloautomatické} \\ \text{automatické} \end{array} \right.$

Výrobci: SARTORIUS, METTLER, PRECISA
elektronické váhy digitální

SRÁŽENÍ

- klasická separační gravimetrická metoda
- preparace čistých sloučenin
nerozpustnost sraženiny \times ztráta ($< 0,1 \text{ mg}$)
rozpustnost sraženiny \sim koncentrace nasyc. \odot nad sraženinou
málo rozpust. soli v silné elektrolyty \sim dokonalá disociace



$$K = \frac{a_M^m \cdot a_B^n}{a_{M_m B_n}}$$

$a_{M_m B_n}$ \leftarrow jednotková aktivita tuhé fáze zahrnuta do konstanty

$(K_s)_T = a_M^m \cdot a_B^n$ = součin rozpustnosti (termodynam. hodnota)

$$a_M = [M] \cdot \gamma_M^- ; a_B = [B] \cdot \gamma_B^- \Rightarrow (K_s)_T = K_s \cdot \gamma_{\pm}^{m+n}$$

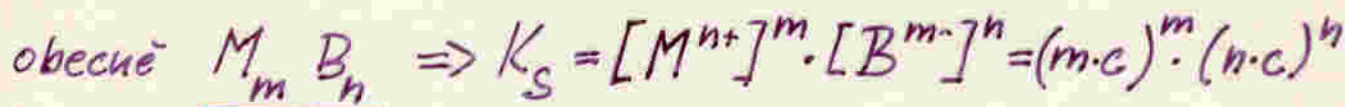
$$\underline{K_s = [M^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n}$$

Výpočet rozpustnosti čistých látek

$$C_M < 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow \gamma_{\pm}^{m+n} \rightarrow 1 \Rightarrow a \rightarrow c$$

1) uni-univalentní elektrolyt: $C_{MB} = [M] = [B] = c \Rightarrow$
 $K_s = [M][B] = c^2 \Rightarrow c = \sqrt{K_s}$

platí v dest. H₂O za nepřítomnosti dalších iontů⁻³⁻



$$\Rightarrow c = \sqrt[m+n]{\frac{K_s}{m^m \cdot n^n}}$$

Příklad: Kolik gramů AgCl obsahuje 1l nasyc. o-u AgCl

$$M(\text{AgCl}) = 143,32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

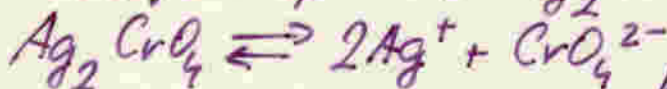


$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,78 \cdot 10^{-10} \Rightarrow c = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} =$$

$$= 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \Rightarrow \text{hmotnostní konc.} = 1,33 \cdot 10^{-5} \cdot 143,32 =$$

$$= 1,91 \cdot 10^{-3} \text{ AgCl g} \cdot \text{l}^{-1}$$

Příklad: Jaka' je rozpustnost Ag₂CrO₄ v H₂O?



$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = 1,12 \cdot 10^{-12}$$

$$c = \sqrt[3]{K_s / 4} \Rightarrow c(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = \sqrt[3]{1,12 \cdot 10^{-12} / 4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$[\text{Ag}^+] = 2 \cdot c(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,32 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Faktory ovlivňující rozpustnost

- vliv vlastních iontů
 - vliv pH
 - vliv tvorby komplexů
 - vliv teploty
 - vliv rozpouštědla
 - vliv velikosti částic
- } tzv. vedlejší reakce
- vliv iontové síly

① Vliv vlastních iontů - přebytek sraženiny

$M^+ B^-$ nadbytek sraženiny M^+ : $[B] = K_s / [M]$ $c_{MB} = [B]$

2) nadbytek sraženiny B^- : $[M] = K_s / [B]$ $c_{MB} = [M]$

obecně $M_m B_n \Rightarrow c(M_m B_n) = [B] / n$, $c(M_m B_n) = [M] / m$

Prříklad: $K_s (AgCl) = [Ag^+][Cl^-] = 10^{-10}$

při sražení Ag^+ nadbytkem $NaCl$: $[Cl^-] = 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \Rightarrow [Ag^+] = 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \Rightarrow$ i promývání sraženiny ne vodou, ale zřed: \odot sraženina,

X velký nadbytek \Rightarrow tvorba komplexů \Rightarrow rozpuštění
 $[Cl^-] > 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \Rightarrow AgCl + Cl^- \rightleftharpoons [AgCl_2]^-$

Prříklad: Vypočítejte koncentraci SO_4^{2-} nutnou k dokonalému vysražení $BaSO_4$ ($M(BaSO_4) = 233,43$; $K_s = 1,08 \cdot 10^{-10}$)

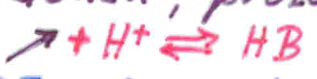
podmínka: $m(BaSO_4) \text{ v } \odot < 10^{-4} \text{ g}$; $V = 300 \text{ cm}^3$

$c(BaSO_4) = [Ba^{2+}] = \frac{10^{-4}}{233,43} \cdot \frac{1000}{300} = \underline{\underline{1,43 \cdot 10^{-6} \text{ M}}}$

$[SO_4^{2-}] = K_s / [Ba^{2+}] = 1,08 \cdot 10^{-10} / 1,43 \cdot 10^{-6} = 7,55 \cdot 10^{-5} \approx 10^{-4}$
 $= 10^{-4} \text{ M } \odot SO_4^{2-}$

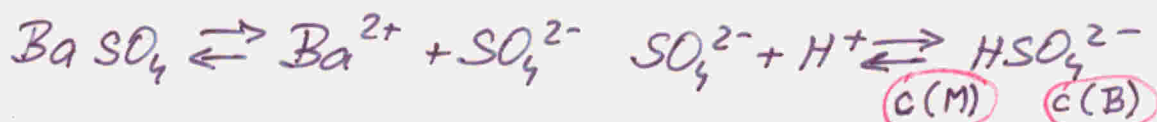
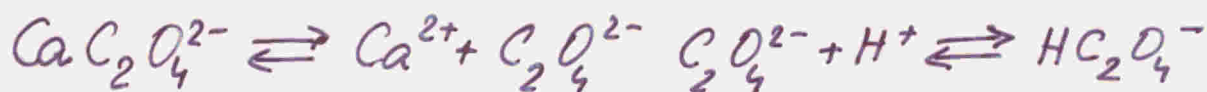
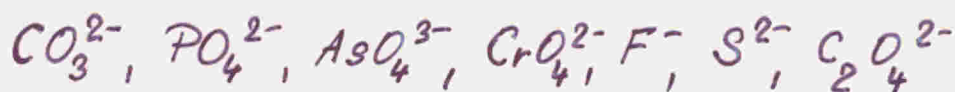
② Vliv pH a tvorby komplexů

vedlejší rovnováhy \rightarrow rozpustné komplexy (hydroxokomplexy kationtů, protonizace aniontů).



Kyseliny a zásady zvyšují rozpustnost sraženiny

-5-



Podmíněný součin rozpustnosti $K'_s = [M']^m \cdot [B']^n =$

$$= [M]^m \cdot \alpha_{M(L)}^m \cdot [B]^n \cdot \alpha_{B(H)}^n = \underline{K_s \cdot \alpha_{M(L)}^m \cdot \alpha_{B(H)}^n}$$

α - koeficienty vedlejších reakcí

$$\alpha_{M(L)} = \frac{[M']}{[M]} = \frac{1}{[M]} \{ [M] + [ML] + [ML_2] + \dots \} = 1 + \beta_{ML} [L] + \beta_{ML_2} [L]^2 + \dots$$

$\alpha \geq 1$ $\beta_{ML} = \frac{[ML]}{[M][L]}$ $\beta_{ML_2} = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$ oelkove konstanty stability

Příklad: dvojsytná kyselina: $\text{H}_2\text{B} \rightleftharpoons \text{HB}^- + \text{H}^+ \quad K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HB}^-]}{[\text{H}_2\text{B}]}$
 $\text{HB}^- \rightleftharpoons \text{B}^{2-} + \text{H}^+ \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{B}^{2-}]}{[\text{HB}^-]}$

$$\alpha_{B(H)} = \frac{1}{[B]} \{ [B] + [\text{HB}] + [\text{H}_2\text{B}] \} =$$
$$= \frac{1}{[B]} \left\{ [B] + [B] \cdot [\text{H}] \cdot \frac{1}{K_2} + [\text{HB}] \cdot [\text{H}] \cdot \frac{1}{K_1} \right\} = \frac{1}{[B]} \left\{ [B] + [B] \cdot [\text{H}] \cdot \frac{1}{K_2} + [B] \cdot [\text{H}]^2 \cdot \frac{1}{K_1 K_2} \right\} = 1 + \frac{[\text{H}]}{K_2} + \frac{[\text{H}]^2}{K_1 K_2}$$

Příklad: Jaká je rozpustnost CaF_2 v 0,01M-HCl? $K_{\text{HF}} = 6 \cdot 10^{-4}$
 $K_s(\text{CaF}_2) = 4 \cdot 10^{-11}, \quad \text{F}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HF} \Rightarrow \alpha_{\text{F}^-} = \left\{ 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HF}}} \right\}$

$$\alpha_{\text{F}^-} = 1 + (6 \cdot 10^{-4})^{-1} [10^{-2}] = 18; \quad c(\text{CaF}_2) = \sqrt[3]{K'_s/4} = \sqrt[3]{K_s \cdot \alpha_{\text{F}^-}^2/4}$$
$$= \sqrt[3]{K_s/4} \cdot \sqrt[3]{\alpha_{\text{F}^-}^2} = \sqrt[3]{4 \cdot 10^{-11}/4} \cdot \sqrt[3]{18^2} = 2,16 \cdot 10^{-4} \cdot 312^{1/3} = 2,15 \cdot 10^{-4} \cdot 6,78 = 0,0015 \text{ M}$$

Příklad: Vy počítejte rozpustnost AgI v 0,01M-NH₃.

$$K_s(\text{AgI}) = 1,00 \cdot 10^{-16} \quad \beta_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]} = \underline{10^{3,4}} \quad (\log \beta_1 = 3,4)$$

$$K_s(\text{AgI}) = [\text{Ag}^+][\text{I}^-]$$

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = \underline{10^{7,2}} \quad (\log \beta_2 = 7,2)$$

$$K'_s(\text{AgI}) = K_s(\text{AgI}) \cdot \alpha_{\text{Ag}}$$

$$c'(\text{AgI}) = \sqrt{K'_s} = \sqrt{K_s \cdot \alpha_{\text{Ag}}} = \sqrt{K_s} \cdot \left\{ 1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$= \sqrt{10^{-16}} \cdot \left\{ 1 + 10^{3,4} \cdot 10^{-2} + 10^{7,2} \cdot 10^{-4} \right\}^{\frac{1}{2}} = \underline{4,01 \cdot 10^{-7} \text{ M}}$$

$$c(\text{AgI}) = \sqrt{10^{-16}} = \underline{1 \cdot 10^{-8} \text{ M}} \quad \text{Rozpustnost se zvýší 40x.}$$

Příklad: Vy počítejte molární rozpustnost BaCO₃ při pH=6 a I=0,1 (pK_s=8,09; pK₁=6,15; pK₂=9,99)

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}], \quad K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}, \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$\alpha(\text{CO}_3^{2-}) = 1 + [\text{H}^+] \cdot K_2^{-1} + [\text{H}^+]^2 \cdot K_1^{-1} \cdot K_2^{-1} = 1 + 10^{-6} \cdot 10^{9,99} + 10^{-12} \cdot 10^{6,15} \cdot 10^{9,99} = 1 + 10^{3,99} + 10^{4,14} = \underline{10^{4,37}}$$

$$K'_s = K_s \cdot \alpha(\text{CO}_3^{2-}) = 10^{-8,09} \cdot 10^{4,37} = \underline{10^{-3,72}}$$

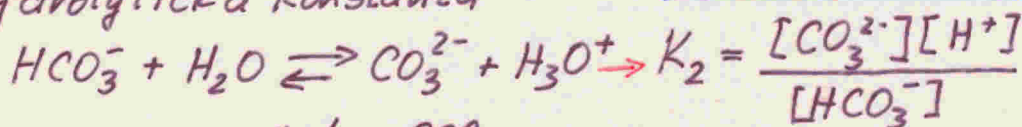
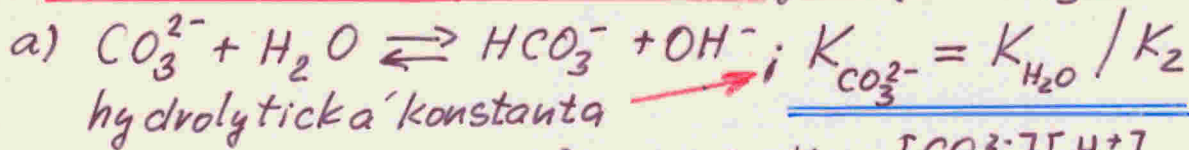
$$c(\text{BaCO}_3) = \sqrt{K'_s} = \underline{1,38 \cdot 10^{-2} \text{ M}}$$

Rozpouštění BaCO₃ v H₂O, pH se ovlivní, postup iterační

1) Zanedbání hydrolyzy $\Rightarrow c(\text{BaCO}_3) = c(\text{CO}_3^{2-}) = \sqrt{K_s} = \underline{9,03 \cdot 10^{-5} \text{ M}}$

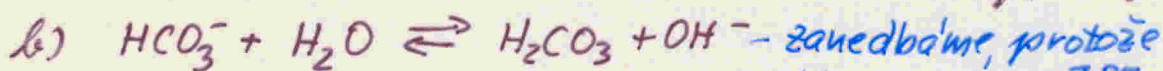
-7-

2) Zjistíme hodnotu pH při hydrolyze CO_3^{2-}

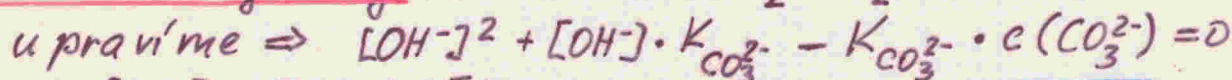
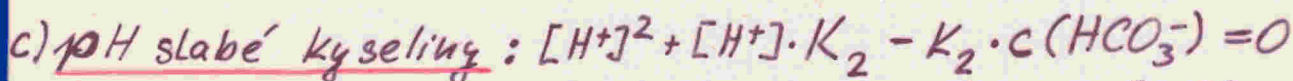


$$K_{\text{CO}_3^{2-}} = 10^{-14} / 10^{-9,99} = 10^{-4,01}$$

pro výpočet pH



$$K_{\text{HCO}_3^-} = 10^{-7,85} \ll K_{\text{CO}_3^{2-}} = 10^{-4,01}$$



$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = 5,82 \cdot 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 9,76$$

3) Zjistíme hodnotu podm. souc. rozp. K'_s a $c(\text{BaCO}_3)$

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = 1 + [\text{H}^+] K_2^{-1} + [\text{H}^+]^2 K_1^{-1} K_2^{-1} = 1 + 10^{0,23} + 10^{-3,38} = 2,70 =$$

$$= 10^{0,43} \Rightarrow K'_s = K_s \cdot \alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = 10^{-8,09} \cdot 10^{0,43} = 10^{-7,66}$$

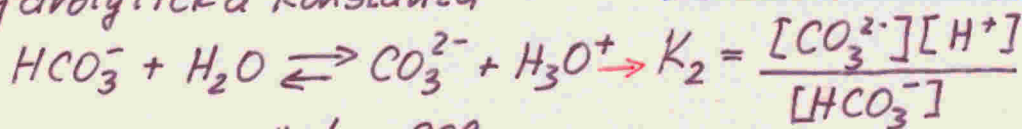
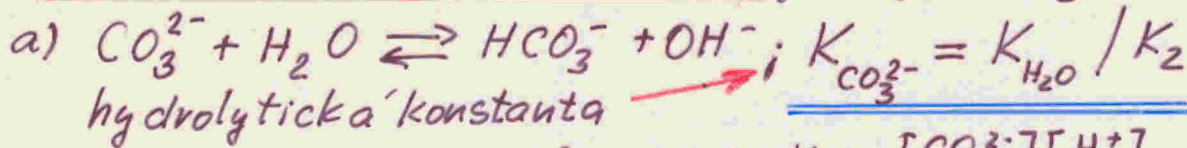
$$c(\text{BaCO}_3) = \sqrt{K'_s} = 1,48 \cdot 10^{-4} \text{ M} \times \sqrt{K_s} = 9,03 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

4) Opakuje výpočet pH podle 2c) s $c(\text{CO}_3^{2-}) = 1,48 \cdot 10^{-4}$

Dostaneme $\text{pH} = 9,90$, $K'_s = 10^{-7,74}$, $c(\text{BaCO}_3) =$

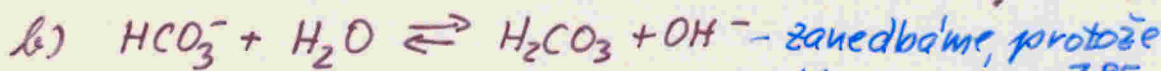
$$= 1,35 \cdot 10^{-4} \text{ M}, \text{ dalši aproximace } c(\text{BaCO}_3) = 1,32 \cdot 10^{-4}$$

2) Zjistíme hodnotu pH při hydrolyze CO_3^{2-}

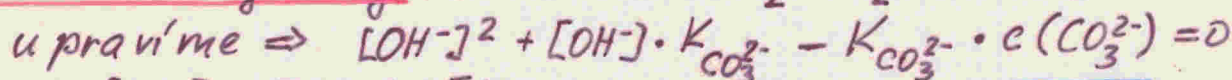
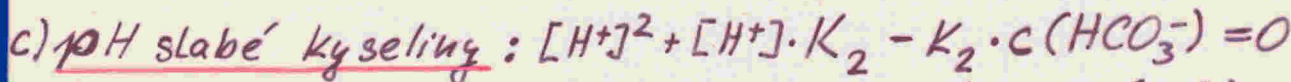


$K_{\text{CO}_3^{2-}} = 10^{-14} / 10^{-9,99} = 10^{-4,01}$

pro výpočet pH



$K_{\text{HCO}_3^-} = 10^{-7,85} \ll K_{\text{CO}_3^{2-}} = 10^{-4,01}$



$\Rightarrow [\text{OH}^-] = 5,82 \cdot 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 9,76$

3) Zjistíme hodnotu podm. souc. rozp. K'_s a $c(\text{BaCO}_3)$

$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = 1 + [\text{H}^+] K_2^{-1} + [\text{H}^+]^2 K_1^{-1} K_2^{-1} = 1 + 10^{0,23} + 10^{-3,38} = 2,70 =$

$= 10^{0,43} \Rightarrow K'_s = K_s \cdot \alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = 10^{-8,09} \cdot 10^{0,43} = 10^{-7,66}$

$c(\text{BaCO}_3) = \sqrt{K'_s} = 1,48 \cdot 10^{-4} \text{ M} \times \sqrt{K_s} = 9,03 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

4) Opakuje výpočet pH podle 2c) s $c(\text{CO}_3^{2-}) = 1,48 \cdot 10^{-4}$

Dostaneme $\text{pH} = 9,90$, $K'_s = 10^{-7,74}$, $c(\text{BaCO}_3) =$

$= 1,35 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, další aproximace dává $c(\text{BaCO}_3) = 1,32 \cdot 10^{-4}$

-9-

Závislost rozpustnosti sulfidů na pH - podstata klasického „sirovodíkového“ dělení kationtů.

Sulfid MS: $c(M) = c(MS) = \sqrt[2]{K'_s} = \sqrt{K_s \cdot \alpha(S)}$

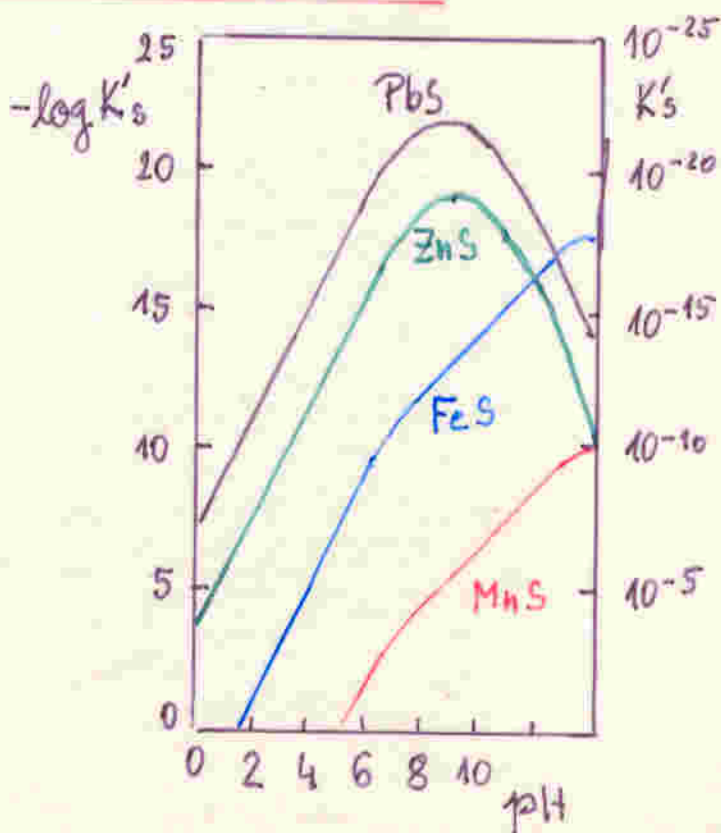
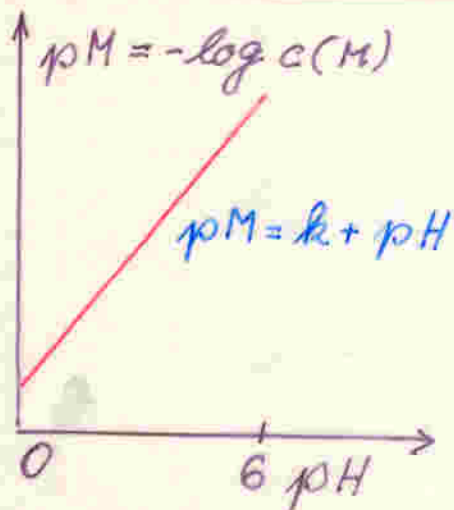
podmínka okrajová: $\text{pH} \leq 6$ - zjednodušení $\Rightarrow \alpha(S)$

zahrnuje jen 1 člen: $\alpha = \frac{1}{1 + (K_1 \cdot K_2)^{-1} \cdot [H^+]^2}$

K_1, K_2 - disoc. konst. H_2S a HS^- , hydrolyzá M se zanedlává

$$c(M) = \sqrt{K_s} \cdot \frac{1}{\sqrt{K_1 \cdot K_2}} \cdot [H^+] \Rightarrow -\log c(M) = -\log \left(\frac{K_s}{K_1 K_2} \right)^{\frac{1}{2}} + \text{pH}$$

$\text{pM} = \frac{1}{2} \text{p}K_s - \frac{1}{2} (\text{p}K_1 + \text{p}K_2) + \text{pH}$



$K'_s = K_s \cdot \alpha_M \cdot \alpha_S$

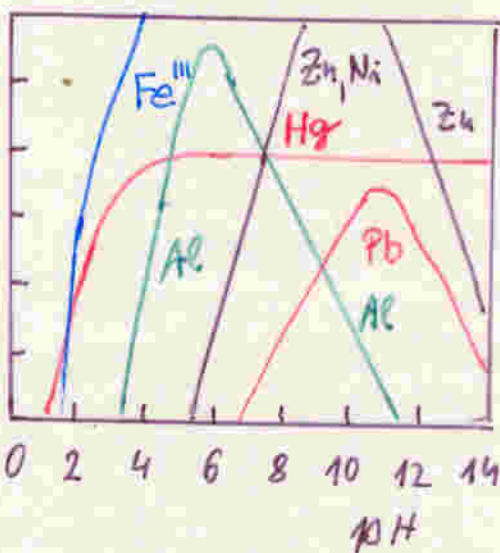
Závislost rozpustnosti hydroxidů na pH

$$c(M(OH)_n) = c(M) = K_s \left\{ [OH^-]^{-n} + \beta_1^{OH} [OH^-]^{-(n-1)} + \dots + \beta_N^{OH} [OH^-]^{-(n-N)} \right\}$$

$\beta_1^{OH} \dots \beta_N^{OH}$ - konstanty stability hydroxokomplexů

např. $\beta_1 = \frac{[M(OH)]}{[M][OH]}$, lze dosadit $[OH^-] = K_v / [H^+] \Rightarrow$

$$\Rightarrow c(M(OH)_n) = c(M) = K_s \left\{ [H^+]^n \cdot \frac{1}{K_v^n} + [H^+]^{n-1} \cdot \frac{\beta_1^{OH}}{K_v^{n-1}} + \dots + [H^+]^{n-2} \cdot \frac{\beta_2^{OH}}{K_v^{n-2}} \dots \right\}$$



Hydroxidy trojmocných kovů jsou méně rozpustné než hydroxidy dvojmocných.

Při pH 4,5 až 6: $Fe(OH)_3 \downarrow$ $Al(OH)_3 \downarrow$ kvantitativně oddělí se od Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} a Mg^{2+}

③ Vliv iontové síly (div cizích iontů) - indifferentní elektrodyt

1) $\log \gamma_{\pm} = 0,5 z_H \cdot z_B \cdot \sqrt{I'} / (1 + \sqrt{I'})$

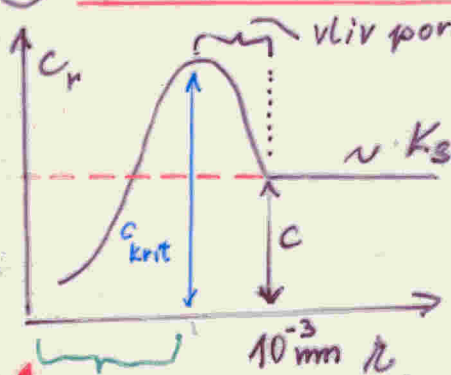
2) $(K_s)_T = [M^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n \cdot \gamma_M^m \cdot \gamma_B^n = K_s \cdot \gamma_{\pm}^{m+n}$

3) $c = \sqrt[m+n]{\frac{K_s}{m^m \cdot n^n}}$

1) + 2) + 3) $\Rightarrow \log c = \log c_0 + 0,5 z_H z_B \sqrt{I'}_i$ (c₀ pro I ≤ 10⁻⁴)

Rozpuštnost látek se zvětšuje se stoupající koncentrací "cizích" iontů v c₀-u.

④ Vliv velikosti částic sražení



vliv poroch krystalů
pro $r > 10^{-3}$ mm platí $K_s = [M]^m \cdot [B]^n$
rozp. roste - hrany krystalů -
menší přitažlivé síly
malé krystaly se rozpouštějí - větší rostou
zraňují sražení

koloidní disperze - náboj adsorbovaných iontů snižuje rozpust.

$\ln\left(\frac{c_r}{c}\right) = \frac{a}{r} - \frac{b}{r^2} \parallel \ln\frac{c_2}{c_1} = \frac{2\sigma M}{RT\rho} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right)$

⑤ Vliv rozpouštědla

OSTWALD - FREUNDLICH

Organická rozpouštědla snižují rozpustnost anorg. látek.

Příklad: CaSO₄ v 50% EtOH kvantitativně

Lil rozp. v amylalkoholu, KCl a NaCl nikoliv

Vliv roste s nábojem iontů

VLASTNOSTI SRAŽENIN

Závisí na : - chemickém složení
- prostředí
- způsobu sražení

Druhy sraženin : - koloïdní (síra)
- želatinová ($Fe(OH)_3$)
- hrudkovitá ($AgCl$)
- krytalická : - jemně ($BaSO_4$)
- hrubě ($PbCl_2$)

Krytalická s. vhodnější : - lépe se filtruje
- čistší než amorní

Požadavky na sraženinu : filtrovatelnost, snadné sušení a zřihdní
na definoovaný stav

Mechanismus : 1) vznik přesyce. roztoku (metastabilní stav)
2) tvorba krytalizačních center (jádra, prim. část.)
3) narůstání částic (stárnutí)

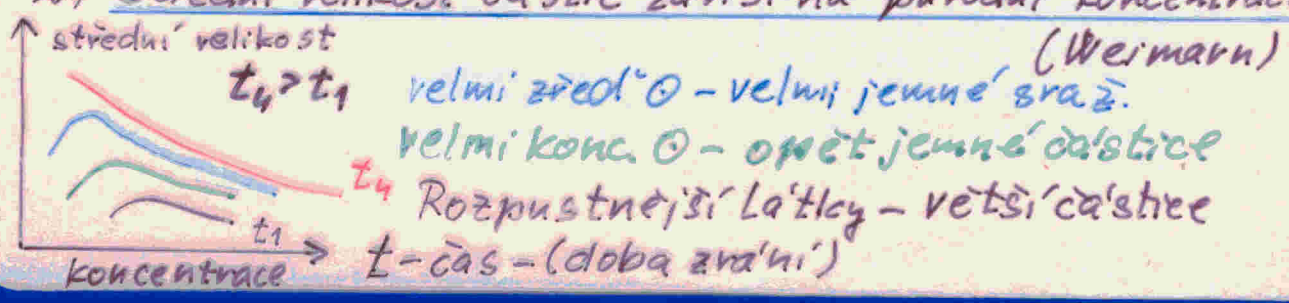
Velké částice rostou na úkor malých

a) Rychlost vylučování sraženiny (Weimaru)

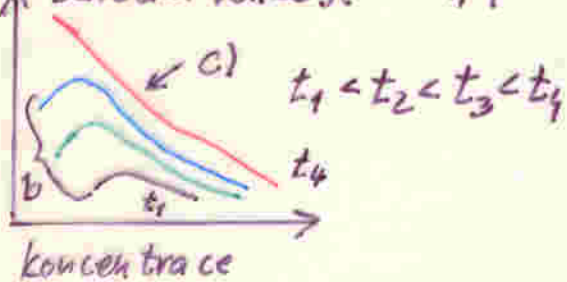
$$v = k \frac{c' - c}{c}$$

c' - okamžitá konc. přesyčeného roztoku
 c - rozpustnost

b) Střední velikost částic závisí na původní koncentraci (Weimaru)



↑ střední velikost - 14-



c) Střední velikost částic

roste s dobou, po kterou byla ponechána sraženina v matečném roztoku.

Stárnutí (zrání) sedimentů malé → velké krystaly

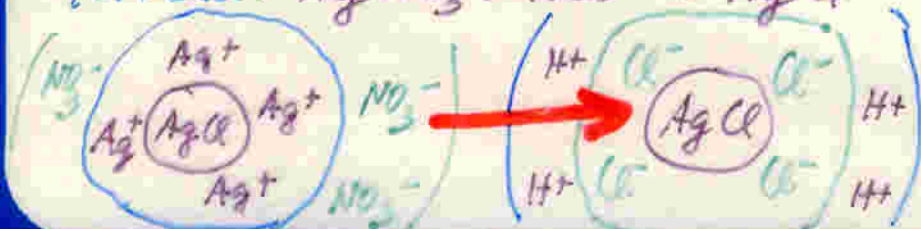
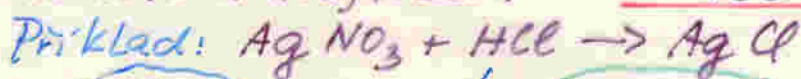
10^{-1}	HRUBÉ DISPERZE (EMULZE, SUSPENZE)	FILTROVATELNÉ PAPIROVÝM FILTREM
10^{-3}		
10^{-5}	KOLOIDNÍ DISPERZE	NEFILTROVATELNÉ PAPIROVÝM FILTREM
10^{-7}		
10^{-9}	PRAVÉ ROZTOKY	FILTREM
[cm]		

- ⊖ nedokonalé → dokonalejší krystaly
- ⊖ metastabilní modifikace → stabilní (aragonit → kalcit)
- ⊖ změna počtu mol. kryst. H_2O ($CaC_2O_4 \cdot 3H_2O + CaC_2O_4 \cdot 2H_2O \rightarrow CaC_2O_4 \cdot H_2O$)
- ⊖ dehydratace sraženin (hydrat. oxidy Fe, Ti, Sn, Al, Zr, Th)
- ⊖ polymerace (CoS, NiS)

Koloidní vlastnosti sraženin

Koloidní disperze ($10^{-5} - 10^{-7}$ cm): Brownův pohyb
 Tyndallův efekt
 RTG → krystalický charakter
 - velký specifický povrch (S/V)
 - schopnost adsorpce

Existence koloidní disperze: odpudivé elstat. síly
 elektrická dvojvrstva → micely



změna náboje micely v tzv. **IZOELEKTRICKÉM BODĚ** x bod ekvivalence

Koagulace

Souhlasné náboje micel \times shlukování
nadbytkem elektrolytu se rozruší dvojvrstva \Rightarrow
micely koagulují

Koagul. účinek roste s nábojem ($AlCl_3 \gg NH_4Cl, 1000x$)
 \times přednost amonnyím solím - lze odkouřit

stabilita disperze - poutání mol. $H_2O \Rightarrow$

- Lyofobní koloidy - nestálé ($As_2S_3, S, Au, Ag \times$)

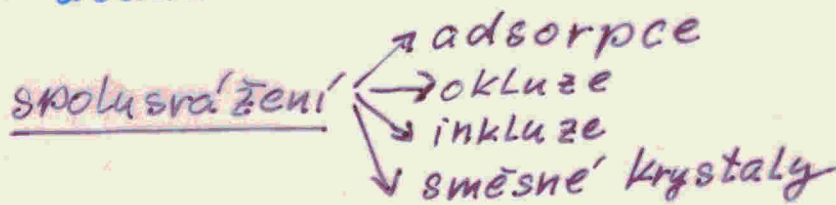
- Lyofilní koloidy - stálé (škrob, želatina, proteiny,
(ochranné koloidy) $Al_2O_3 \cdot xH_2O, SiO_2 \cdot xH_2O$)

Peptizace - opak koagulace

Při filtraci a promývání vodou - odstranění elektrolytu
nežádoucí jev - promýváme proto elektrolytem

znečištění sraženin

- spolusrážení (koprecipitace)
- dodatečné sražení (indukované)



a) adsorpce: závisí na $\left\{ \begin{array}{l} \text{konzentraci adsorb. látek} \\ \text{vlastnostech ads. l.} \\ \text{vlastnostech sraženiny} \end{array} \right.$

Paneth-Fajans:

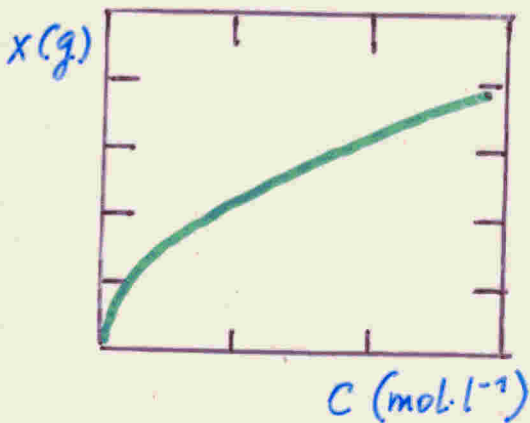
nejvíce se adsorbují ionty vlastní a tvoří málo rozp. láť.

Příklad: $BaSO_4$ v nadbytku Ba^{2+} : $Br^- < Cl^- < ClO_3^- < NO_3^-$
-||- -||- SO_4^{2-} : $Na^+ < K^+ < Ca^{2+} < Pb^{2+}$

snadněji ionty s větším nábojem, polariz. i. org. barviv

FREUNDLICOVA adsorpční izoterma

$x = k \cdot c^{1/n}$ ($T = \text{konst.}$), k, n - konstanty, x - množ. / 1g sraženiny



relativně největší znečištění roztoku je při nejmenších konc. nečistot. (poslední zbytky nečistot se odstraňují nejobtížněji)

znečištění sraženiny je úměrné povrchu \Rightarrow koagulované koloidní disperze \times hrubě kryst. sraženiny

b) okluze - mechanické strhávání cizích součástí roztoku při sražení a narůstání krystalů sraženiny kolem nečistoty. \sim koncentraci \odot a \sim rychlosti sražení.

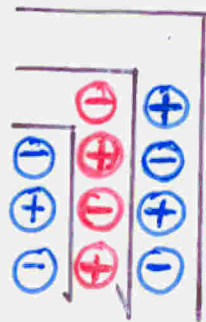
c) inkluze - mechanické uzavření matečného roztoku při růstu krystalů

d) směsné krystaly - izomorfní zastupování iontů při $\Delta r_{\text{iontu}} < 10-15\%$ a stejné kryst. soustavě tzv. tuhé roztoky. Přednost ionty se stejnými velikostmi nábojem.
 $\text{AgCl} + \text{AgBr}, \text{Ba}(\text{IO}_3)_2 + \text{Pb}(\text{IO}_3)_2$
 $\text{BaSO}_4 + \text{RaSO}_4, \text{BaSO}_4 + \text{KMnO}_4$
 $\text{BaSO}_4 + \text{KBF}_4$ - tzv. mozaika

$D = \frac{(c_1/c_2)_t}{(c_1/c_2)_r}$

D - rozděl. koef, c_1, c_2 - koncentrace izomorfních složek
 t - sraženina, r - roztok, nelze čistit opak. sražen. týmž
D málo závislá na $T(K)$, N sražení, na koncentraci činidlem

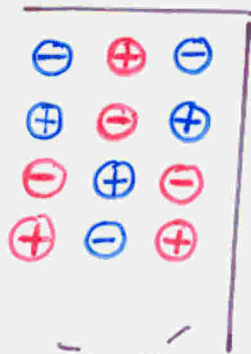
Typy znečištění



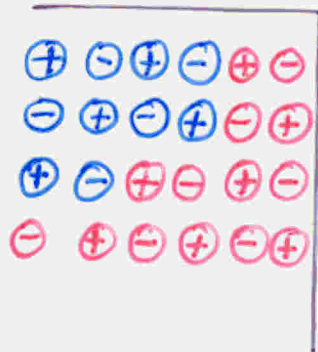
OKLUZE



INKLUZE



SMĚSNÉ
KRÝSTALY



MOZAIKA

Dodatečné sražení (post. precipitace) - indukované

1. původně čistá sraženina: $Ca^{2+} + Ox \rightarrow CaOx$ (Ox-oxalát)
2. po čase z přebyč. $\ominus Mg Ox$ sraží $MgOx$

Je proto nutné dodržovat konc. poměry a CaOx brzy odfiltrovat, dtto sulfidy

klathráty $[Ni(NH_3)_2(CN)_2]$ uvnitř benzen

Amorfni sraženiny - koagulaci koloidu \rightarrow gely

velký specifický povrch \Rightarrow velká sorpce

koagulace přebytkem elektrolytu - již tento znečišťuje

Filtrace - ihned, promývat elektrolytem (peptizace!!)

Snižování koprecipitace - vhodným postupem

Zásady sražení

- 1) Sražení z horkých roztoků - lepší tvorba dokonale kryst. mřížky bez cizích iontů. Před filtrací ochladit v případě rozpustnějších sraženin (např. $MgNH_4PO_4$)
- 2) Sražení z dostatečně zředěných roztoků.
Opakované sražení (2x) (hydroxidy). Snižování koprecipitace kationtů na sraž. A^+B^- sražením aniontem B^- a naopak.
- 3) Sražecí činidlo se přidává zvolna za míchání. ~~X~~ lokální zvýšení koncentrace. Tvorba hrubých sedimentů s malým povrchem
- 4) Nechat stát před filtrací - menší okluz x dodatečné sražení!!!
- 5) Důkladné promytí (horká voda, elektrolyt), koloidy!!
Příliš rozp. látky - alkoholem.

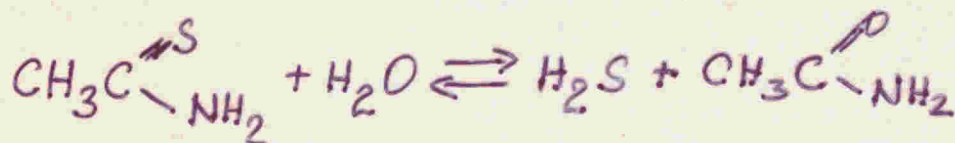
POSTUP SRAŽENÍ

- 1) Roztok látky určené k analýze upravíme dle návodu (pH, teplota) a sražíme čirým sražedlem
- 2) Sražení v kádinkách 250-400 ml, vzorek upraven na cca 100 - 200 ml.
- 3) Sražedlo pomalou z byřety nebo pipety + míchání skleněnou tyčinkou bez gumové stěrky
- 4) Po usažení sraženiny zkouška na úplnost sražení.

Srážení z homogenního prostředí:

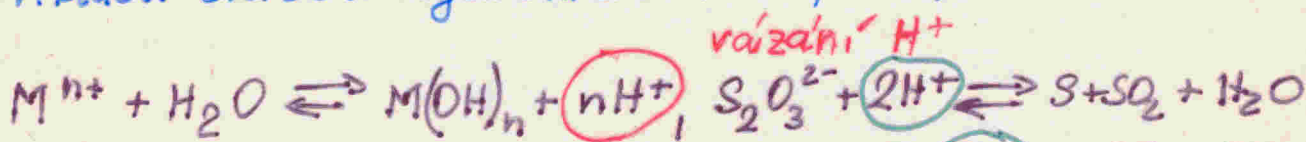
sraž. činidlo vzniká pozvolna a plynule chemickou reakcí
rozklad, hydrolyza

Příklad: srážení sulfidů thioacetamidem (za horka hyd.)

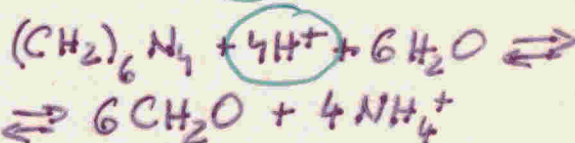


sraž. sulfidů lépe koaguluji a méně adsorbují

Příklad: srážení hydroxidů ($\text{M}^{3+}, \text{M}^{4+}$) odděl. od M^{2+}



vázání H^+



FILTRACE

RYCHLOST FILTRACE
$$N = \frac{dV}{dt} = k \frac{P \cdot r^2 \cdot (p_1 - p_2)}{l \cdot \eta}$$

P - filtrační plocha, r - poloměr porů, $p_1 - p_2$ rozdíl hydrostatických tlaků na obou stranách, l - efektivní délka kapilár, η - dynamická viskozita, V - objem kapaliny, t - čas.

Urychlení filtrace: - zvětšení P, $p_1 - p_2$ (odsávání, delší stopka)
- zmenšení η (zahřátí)

Kromě mechanických vlivů: - hydratační
 - adhezní
 - adsorpční
 - elektrokinetický } efekt

- povaha filtrované látky

Hydratace - bobtnání lyofilní filtrační hmoty =>
zpomalení filtrace (zadržít i menší částice)

Adhese - kapalina v kapilárách proudí pomaleji při stěnách

Adsorpce - částice sraženiny na stěnách kapilár ulpívají

Elektrokinetický efekt - potenciálový rozdíl mezi stěnou kapiláry a kapalinou: =>

⊖ náboj filtr. papíru zadržuje kationty a ⊕ částice sraženiny
 Po promytí HCl papír zadržuje ⊖ částice

Povaha filtrované látky - tvoří další filtrační vrstvu - jiná kapilarita. Gely - ucpávací filtry, proto větší pórovitost a filtrace s odsávacím ($p_1 - p_2$).

Filtrace: - papírové filtry kvantitativní (bez popel.)
 čistá celulóza, 0,01 mg popela
 barevně odlišené: červená páska (amorfni, Fe_2O_3)

> 10% kys. nebo louhu
 rozrušuje filtry pap.
 a nelze filtrovat látky, které
 se redukcují při spalování

žlutá páska (koloidy, sulfidy)
 modrá páska (jemná kryst. sraženina, $BaSO_4$)
 také černá páska

Kelímky filtrační - krystalické sraženiny
 - skleněné - jen sušení (do 200°C)
 - porcelánové - žíhání (do 1200°C)

PROMÝVÁNÍ SRAŽENIN ⁻²¹⁻

odstranění zbytku matečných louhů - účinněji:
dekantace - promývání v kabině po sražení

Mensi objemy vícekrát:

$$C_n = C \cdot \left(\frac{V_1}{V_1 + V_2} \right)^n$$

V_1 - objem filtrátu zadržovaného sraženinou

V_2 - promývací objem, C_n - konc. cizího iontu po n promytí.

Sraženina - ionex - vytěsnit cizí ionty adsorpcí elektrolytu
promývacího roztoku. Krystalické sraženiny - promý-

vání roztokem solí o společném iontu se sraženinou
Koloidní sraženiny - roztok elektrolytu zabránuje p

peptizaci. Amonné soli - snadné odstranění žeháctvím.

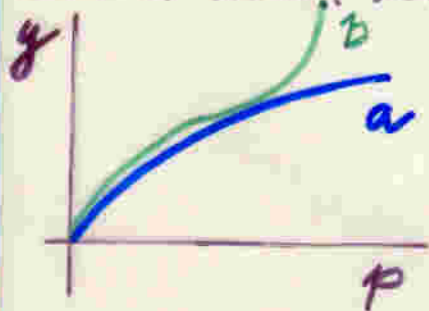
Vodou nakonec, alkohol u rozpustnějších sraženin.

SUŠENÍ

a) na vzduchu

Zbavení přeby tečné vlhkosti až do rovnovážného stavu
s tenzí vodních par ve vzduchu při dané teplotě.

Frenudlichova adsorpční izoterma $y = a \cdot x^b$ - monomole-
kulární vrstva vody.



a) nehygroscopické látky

b) hygroscopické látky (více vrstev vody)

ad b) nelze sušit na vzduchu, =>

- snížení tenze par a zvýš. tepl.
- vakuové sušení

tenze par povrchově vázané vody nižší, proto 105-110°C

b) v exsikatoru - vysoušedla
 / chemicky (P_2O_5)
 \ adsorpční (silik.)

	mg/l H_2O ve vzduchu	
P_2O_5	$2 \cdot 10^{-5}$	
$Mg(ClO_4)_2$	$5 \cdot 10^{-4}$	(anhydron) - pro element. analyzu
BaO	$7 \cdot 10^{-4}$	
KOH	$2 \cdot 10^{-3}$	
Silikagel	$3 \cdot 10^{-2}$	- zachytí až 40% své hmotnosti vodních par, indikace $CoCl_2$ - bezv. modrý vlhký růžový, regener. 180-200°C

molekulové síta - silikáty $Al, Ca, Al, K, Na,$

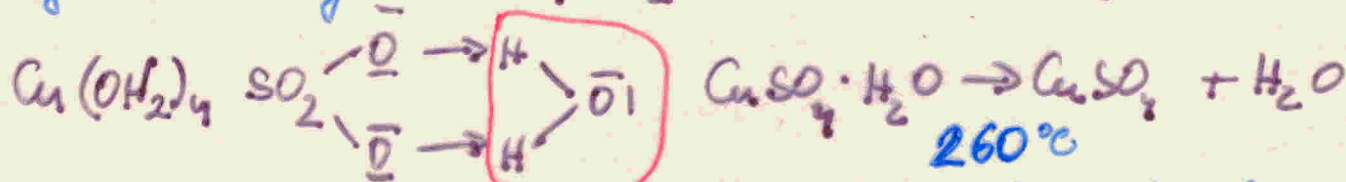
absorpce plynů
 / kyselých (CO_2, SO_2) ~ $CaO, KOH, NaOH$
 \ zásaditých (NH_3) ~ P_2O_5, H_2SO_4

páry alkoholu ~ $CaCl_2$

benzín, chloroform, éter ~ parafin

c) při zvýšené teplotě

sušárny do 180°C, $\pm 5^\circ C$ regulace, 105-110°C, také ztráta
Kryštalové vody: $CuSO_4 \cdot 5H_2O \rightarrow 4H_2O + CuSO_4 \cdot H_2O$



prohánění: NH_3, CO_2, SO_2 , amonné soli při 150°C, těžké chloridy
filtrační papír vydrží 150°C.

Sušení do tzv. konstantní váhy - pokud je vysušena
sraženina přímo formou krájení - opakujeme sušení
a vážení, až se hmotnost nemění (0,2 mg).

ŽÍHÁNÍ

převedení sraženiny do definovaného stavu

porcelán. kelímek + triangl s. keram. válečky
(Pt - kelímek).

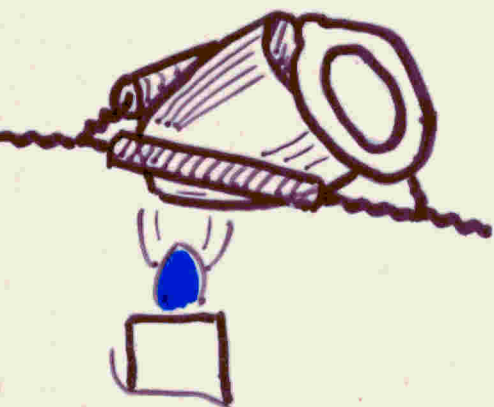
Zásady a postup žíhání:

1) Vy sušení a vy žíhání prázdného kelímku do konstantní hmotnosti: (pozvolna, nesvítlivý plamen), kleště

2) Sbalený filtr do kelímku:

a) vysušit při 70°C v sušárně nebo nad káňkem

b) spálit (uhelnatí, přístup vzduchu nesmí hořet!!)



Teploty:
Bunsen. k.

porcel. 700°
 -800°

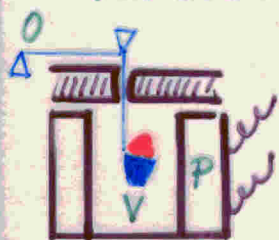
Pt $850-1000^{\circ}$

Tecluhó + 100°C x Buns.

Mecker + 200°C x Buns.

3) Žíhat ($500-1000^{\circ}\text{C}$) - káňka, muflová pec. Po ochlazení na $100-200^{\circ}\text{C}$ → do exsikatoru. Do konstantní hmotnosti ($\pm 0.2\text{ mg}$)

TERMOGRAVIMETRIE (TGA) A DIFERENČNÍ TERMICKÁ ANALÝZA (DTA)



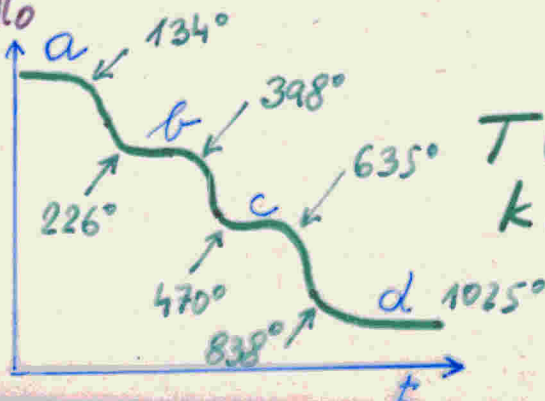
P - pec
O - vahadlo
V - vzorek
m

a - $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

b - CaC_2O_4

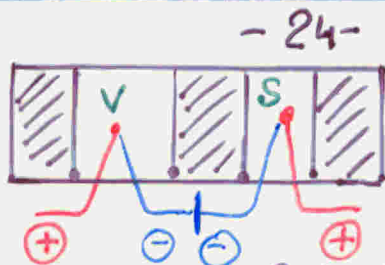
c - CaCO_3

d - CaO

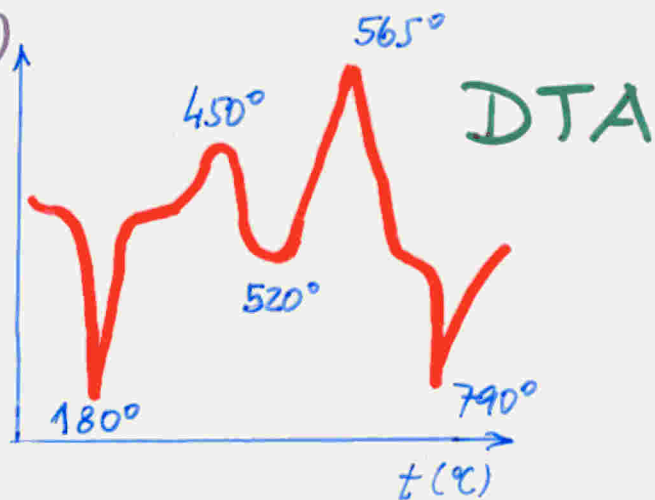
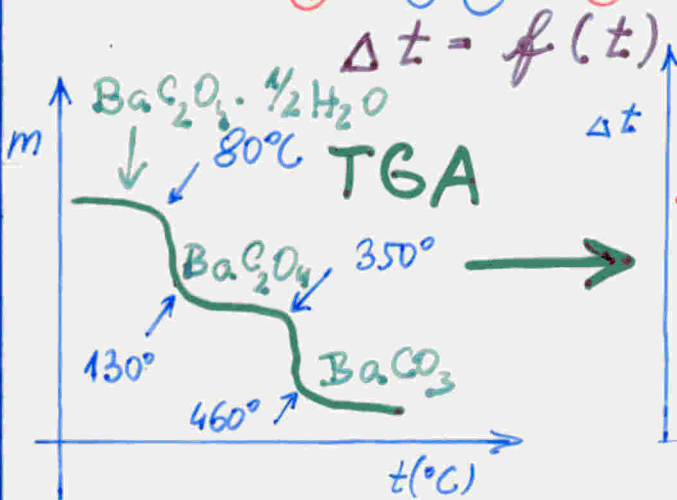


TGA
křivka

DTA



V - vzorek S - standard
 Endotermní reakce - pokles t
 Exotermní -v- -vzrůst t



180° - ztráta vody (endotermní)
 450° - oxidace CO z oxalátu (exoterm)
 520° - rozklad oxalátu (endoterm)
 565° - oxidace CO z oxal.
 790° - rhomb. - hexagon. BaCO₃

TYPY VÁŽKOVÝCH STANOVENÍ

a) Bez použití sražecího činidla - žíhání soli

Soli těžkých kovů s aniontem těžké kyseliny
 (NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}) \Rightarrow CuO, ZnO, Fe₂O₃, Al₂O₃, Cr₂O₃, Bi₂O₃,
 Sb₂O₃, SnO₂, TiO₂, ZrO₂

b) Přidáním sražecího činidla

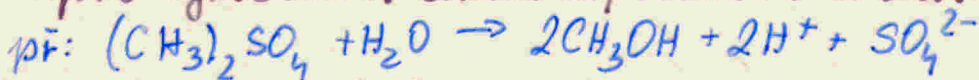
Sražedla: H₂S, HCl, H₂SO₄, NH₄OH, Na₂HPO₄, AgNO₃,
 BaCl₂. Organická sražedla: 8-hydroxychinolin,
 anthranilová kyselina, stavelová kys.

c) Sráženiím z homogenního prostředí

pro vylučování hydroxidů:



pro vylučování oxalátů, fosfátů a sulfátů hydrolyzou esterů:



pro vylučování sulfidů:



thioacetamid

acetamid

Přehled vážkových stanovení některých iontů

ion	srážedlo	forma srážena/vážena	teplota suš. / žih
Ag^+	HCl	AgCl	130
Al^{3+}	NH_4OH	$\text{Al}(\text{OH})_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$	1000
	8-chinolinol	$\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$	130
Ba^{2+}	H_2SO_4	BaSO_4	700
	$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$	BaCrO_4	550
Bi^{3+}	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	BiPO_4	800
	8-chinolinol	$\text{Bi}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{Bi}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$	130
Ca^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	105
Cu^{2+}	benzoinoxim	$\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N})$	110
Fe^{3+}	NH_4OH	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	1000
	8-chinolinol	$\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$	120
Hg^{2+}	H_2S	Hg_2S	110

ion	sraženlo	26 forma sražená/važená	teplota suš./žih.
Mg^{2+}	$(NH_4)_2 HPO_4$	$NH_4 Mg PO_4 \cdot 6H_2O / Mg_2 P_2 O_7$	1100
N_i^{2+}	2,3-butandion-dioxim	$N_i (C_4 H_7 O_2 N_2)_2$	120
Pb^{2+}	$K_2 Cr_2 O_7$	$PbCrO_4$	140
	kys. anthranilová	$Pb(C_7 H_6 O_2 N)_2$	110
Zn^{2+}	$(NH_4)_2 HPO_4$ β-chindinol	$NH_4 Zn PO_4 / Zn_2 P_2 O_7$ $Zn(C_9 H_6 ON)_2 \cdot 2H_2O / Zn(C_9 H_6 ON)_2$	900 130
AsO_4^{3-}	$MgCl_2, NH_4Cl$	$NH_4 Mg AsO_4 \cdot 6H_2O / Mg_2 As_2 O_7$	900
Br^-, Cl^-, I^-	$AgNO_3$	$AgCl, AgBr, AgI$	130
CrO_4^{2-}	$BaCl_2$	$BaCrO_4$	500
PO_4^{3-}	$MgCl_2, NH_4Cl$	$NH_4 Mg PO_4 \cdot 6H_2O / Mg_2 P_2 O_7$	1100
SO_4^{2-}	$BaCl_2$	$BaSO_4$	700

VÝPOČET VÁŽKOVÉ ANALÝZY

gravimetrický faktor - čím je < 1, tím je analytická chyba menší

Př: a (g) vzorku \Rightarrow b (g) $AgCl$, obsah chloridů je

$$x = \frac{A(Cl)}{M(AgCl)} \cdot b$$

Nepřímé stanovení K^+ a Na^+ vedle sebe (chloridy)

$$\begin{array}{rcl}
 KCl & NaCl & \\
 x & + & y = a \sim \text{celková hmotnost chloridů } K, Na \\
 m \cdot x & + & n \cdot y = b \sim \text{celková hmotnost } Cl^- \text{ v navážce}
 \end{array}$$

$$m = \frac{A_r(Cl^-)}{M_r(KCl)} = 0,4756 \qquad n = \frac{A_r(Cl^-)}{M_r(NaCl)} = 0,6066 \quad AgCl$$

$$x = \frac{1}{m-n} \cdot a - \frac{n}{m-n} \cdot b \qquad y = a - x$$

1) ODPAŘOVÁNÍ A 2) ODKUŘOVÁNÍ ROZTOKŮ

1) Zmenšení objemu roztoku před sražením

- v kádinkách, miskách (porcelán, Pt, PTFE)
- na vzdušné, vodní, pískové lázni; infralampou
- teplota pod. b.v. rozpouštědla - bez prskání (ztráty)

alkalické roztoky - v porcelánových miskách použitých, vyleptaných - převládá na povrchu alk. složka

kyselé roztoky - v keramických miskách nebo v použitých skleněných, převládá na povrchu kyselá složka

úplné odpaření - stanovení odparu (ve vodách na př.)

2) Odstranění přebytečných kyselin

- těkavé kyseliny na vodní lázni
- H_2SO_4 , $HClO_4$, amonné soli, $HF + SiO_2$ - vyšší teplota, písk. lázeň, infralampa, přežhnutí.