ANALÝZA KVALITATIVNÍ

Úkol: ze kterých prvků či skupin se anal. látka skládá

Důkaz: ↗ instrumentální metody (spektrální, elektrochemické)
↘ chemické metody: jednoduché provedení

Poznatky: 1) posouzení vzhledu (krystal. stav, homogenita, zápach, barva ....)
2) změny při změně fyzikálních podmínek (zahřívání látky, zbarvení plamene)
3) analytické reakce mezi zkoum. látkou a analytickým činidlem (vznik sraženiny, její charakter, barva, změna barvy roztoku, vývoj plynu°)

Analytické reakce: acidobazické, srážecí, komplexotvorné, oxidačně-redukční, katalytické, indukované

Vzorky: anorganická kvalitativní analýza - roztoké sloučeniny - disociace - ionty v roztoku

Doporučovaný postup kvalitativní analýzy:
1) Odběr vzorku a jeho popis
2) Předběžné zkoušky
3) Převedení vzorku do roztoku
4) Provedení důkazu kationtů° v 1/3 roztoku
5) Provedení důkazu aniontů° v 1/3 roztoku
6) Ověření výsledků° ve zbývající části roztoku nebo v původním vzorku
7) Závěr rozboru

PDF vytvořeno zkušební verzí pdfFactory Pro www.fineprint.cz

Obecné zásady: 1) část vzorku uschovat
2) pracovní technika (makro-, mikro-, semimikro- kapkové zkoušky) dle množství vzorku
3) známé množství vzorku, pak lze odhadnout obsah složky
4) zaznamenávat pozorování
5) předběžné zkoušky
6) dokazovat jen ty prvky, které mohou být na základě předběž. zk. přítomny
7) výsledek rozboru musí souhlasit s pozorov.

PŘEDBĚŽNÉ ZKOUŠKY

Povaha vzorku:

a) Zahřívání v plameni za přístupu vzduchu
- hoření - org. látky
- těkání, sublimace (amonné soli)
- tání (soli alkalických kovů)
- po žíhání zbytek (sloučeniny těžkých kovů → oxidy)
- barvení plamene (žlutá - Na, cihl. červená - Ca, světle fial. - K, zelená - Ba, tek. soli Cu a B

b) Zkouška s H_2SO_4
ba) zředěná
- vývin plynů zastudena (CO_2 z uhličitanů, NO_2 z dusitanů)
- — " — zatepla (SO_2 - z SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, H_2S ze sulfidů, HX z halogenidů)

bb) koncentrovaná
- uhelnatění (org. látky)
- vývin Br_2, J_2 (oxidace Br^- a J^-)

PDF vytvořeno zkušební verzí pdfFactory Pro www.fineprint.cz

SELEKTIVITA A PROVEDENÍ ANAL. REAKCÍ

Dle stupně selektivity reakce – skupinové A)
selektivní B)
specifické C)

ad A) SKUPINOVÁ ČINIDLA - větší skupina iontů
vhodná k DĚLENÍ skupin iontů

ad B) SELEKTIVNÍ Č. - za určitých podmínek důkaz z omezené skupiny iontů
Neprokáže se přítomnost JEDINÉHO iontu JEDNOZNAČNĚ
nutno doplnit DALŠÍMI selekt. reakcemi
STUPEŇ SELEKTIVITY závisí na reakčních podmínkách

ad C) SPECIFICKÁ Č. - za předepsaných podmínek
dokazují JEDINÝ ION (jejich málo)

PROVEDENÍ REAKCÍ

1) Kapkové r. 0,03 ml
2) Mikrozkumavka 0,1 ml
3) Malá zkum. 1 ml
4) Běžná zkum. 5 ml
(5) Mikroskop. r. 0,01 ml

MĚŘÍTKO CITLIVOSTI JE MEZNÍ ZŘEDĚNÍ

$$D = \frac{\text{m. p. (mez postřehu)}}{V \cdot 10^6} \quad (\text{objem v } cm^3)$$

$$pD = -\log D$$

m. p. = MEZ POSTŘEHU = nejmenší množství (μg), které lze dokázat

DĚLENÍ A DŮKAZY KATIONTŮ

Historicky: BÖTTGER, FRESENIUS - rozdílné vlastnosti sulfidů: Činidla: HCl, H_2S, NH_4HS, $(NH_4)_2CO_3$

- 1. NEROZPUSTNÉ CHLORIDY
- 2. SULFIDY SRÁŽEJÍCÍ SE Z KYS. PROSTŘ.
- 3. SULFIDY A HYDROXIDY SRÁŽ. Z AMONIAKÁLNÍHO PROSTŘ.

PDF vytvořeno zkušební verzí pdfFactory Pro www.fineprint.cz

-4. NEROZPUSTNÉ UHLIČITANY
-5. KATIONTY, KTERÉ SE NESRÁŽEJÍ ŽÁDNÝM Z UVEDENÝCH ČINIDEL

Dnes: dělení se nepoužívá - nepohodlné (plynný H_2S)
Místo toho: SKUPINOVÉ REAKCE PARALELNĚ V ALIKVOTNÍCH PODÍLECH

SKUPINOVÉ REAKCE KATIONTŮ

1) REAKCE HCl Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}

Ag^+ $AgCl + h\nu \rightarrow Ag$ (redukce – šednutí)
Zač použití se: CN^-, $S_2O_3^{2-}$, NH_3

$$AgCl + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$
$$[Ag(NH_3)_2]^+ Cl^- + 2H^+ = AgCl + 2NH_4^+$$

Hg_2^{2+} $Hg_2Cl_2 + 2NH_3 \rightleftharpoons Hg + \underline{Hg(NH_2)Cl} + NH_4^+ + Cl^-$

Pb^{2+} $PbCl_2$ rozp. v horké vodě

2) REAKCE H_2SO_4 $Pb^{2+}, Ba^{2+}, Ca^{2+}$

3) REAKCE H_2S (HCl) Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}

$Hg^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}$

CdS, SnS_2 – žluté, Sb_2S_3 oranžový, ostatní černé
$3CuS \rightarrow Cu_2S + CuS + S$, polymerní sulfidy MS_x
Nízká koncentrace S^{2-} – sráží se jen nejméně rozpustné sulfidy

PDF vytvořeno zkušební verzí pdfFactory Pro www.fineprint.cz

4) REAKCE NH_4HS

Vyšší stupeň disociace na S^{2-} než H_2S v kys. prostředí, proto se srážejí i rozpustnější sulfidy :

$Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}$

FeS, Fe_2S_3, CoS, NiS - černé
ZnS - bílý
MnS - světlý, oxidace => tmavnutí
Cr^{3+}, Al^{3+} - alkalické prostředí => $Al(OH)_3$ - bílý, průsvitný
$Cr(OH)_3$ - zelený
CoS, NiS - stárnutí, polymerace, na rozdíl od ostatních sulfidů této skupiny se nerozpouštějí v HCl.

NH_4HS sráží i kationty skupiny č. 3 (jejich sulfidy jsou méně rozpustné)

$Sb_2S_3 + 3S^{2-} = 2SbS_3^{3-}$ (rozpustný) } po okyselení
$SnS_2 + S^{2-} = SnS_3^{2-}$ - " - } zpět na nerozp. sulf.

5) REAKCE NaOH

NESRÁŽEJÍ SE: Alkalické kovy, NH_4^+
Kovy alkalických zemin (nedokonale Ca^{2+})

Amorfní, slizovité sraženiny : zásadité soli → hydroxidy
$Fe(OH)_3$ ~ pH 2,2 ; $Cu(OH)_2$ ~ pH 5; $Mg(OH)_2$ ~ pH > 9

PŘEBYTEK HYDROXIDU => HYDROXOKOMPLEXY (ROZPUST.)

AMFOTERNÍ HYDROXIDY

$Al(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Al^{3+} + 3H_2O$
$Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow [Al(OH)_4]^-$ hlinitan

PDF vytvořeno zkušební verzí pdfFactory Pro www.fineprint.cz

AMFOTERNÍ:

$Pb(OH)_2$, $Sb(OH)_3$, $Sn(OH)_2$, $Sn(OH)_4$, $Cr(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$

Rozpouštění amfoter. hydroxidů – VYUŽITÍ PRO DĚLENÍ

Ušlechtilé kovy: Ag^+, Hg^{2+} => oxidy Ag_2O (hnědý), HgO (žlutý)

Disproporcionace: $Hg_2^{2+} + 2OH^- = HgO + Hg + H_2O$ (černošedý)

Mn^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+} oxidace hydroxidů O_2, => změna zbarvení

světlý $Mn(OH)_2$ → hnědočerný $Mn(OH)_3$

sv. zelený $Fe(OH)_2$ → rezavě hnědý $Fe(OH)_3$

světlý $Co(OH)_2$ → hnědočerný $Co(OH)_3$

6) REAKCE NH_4OH

TLUMIVÁ SOUSTAVA NH_4^+ / NH_3 => pH 9–10

SRÁŽEJÍ SE: kationty těžkých kovů

NESRÁŽÍ SE: $Mg(OH)_2$

NEROZPOUŠTĚJÍ SE: AMFOTERNÍ HYDROXIDY

AMMINKOMPLEXY – rozpustné (nadbytek NH_3) $[M(NH_3)_n]^{m+}$

Ag^+, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}

Ammin komplexy Ag^+, Cd^{2+}, Zn^{2+} – bezbarvé

Cu^{2+}, Zn^{2+} – modré

Co^{2+} – vzdušná oxidace => amminkomplex kobaltitý (červený)

$Hg_2^{2+} + X^- + 2NH_3 = HgNH_2X + NH_4^+ + Hg$

$Hg^{2+} + X^- + 2NH_3 = HgNH_2X + NH_4^+$

Millonovy báze: $2Hg^{2+} + 4NH_3 = (Hg_2N)^+ + 3NH_4^+$

PDF vytvořeno zkušební verzí pdfFactory Pro www.fineprint.cz

7) REAKCE KJ

$Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Bi^{3+}$

AgJ – sv. žlutý

PbJ_2 – žlutý, rozpustný v horké vodě na bezbarvý roztok, z něhož krystaluje opět po ochlazení

HgJ_2 – červený

Hg_2J_2 – žlutozelený – rozklad: $Hg_2J_2 \rightarrow HgJ_2 + Hg$, šedne

srážení Cu^{2+}: $2Cu^{2+} + 4J^- = \underset{\text{bílý}}{2CuJ} + J_2$ ⊙ zbarven hnědě

BiJ_3 – hnědočerný, hydrolýza $BiJ_3 + H_2O \rightarrow \underset{\text{oranžový}}{BiOJ} + 2H^+ + 2J^-$

Přebytek jodidu → komplexotvorné vlastnosti

$PbJ_2 + J^- \rightarrow [PbJ_3]^-$

$Hg_2J_2 + 2J^- \rightarrow [HgJ_4]^{2-} + Hg$

$BiJ_3 + J^- \rightarrow [BiJ_4]^-$

Fe^{3+} – redoxní reakce $2Fe^{3+} + 2J^- \rightarrow 2Fe^{2+} + J_2$

Hnědé zbarvení roztoku vyloučeným jodem.

8) REAKCE HYDROLYTICKÉ

Snižování kyselosti roztoků ⇒ odštěpování H^+ z H_2O v hydratačních obalech kationtů ⇒ hydroxokomplexy, zásadité soli a hydroxidy. Výrazná hydrolýza ve formě chloridů. $Bi^{3+} + H_2O + Cl^- \rightarrow BiOCl + 2H^+$

Hydrolýza: ✓ zředěním vodou

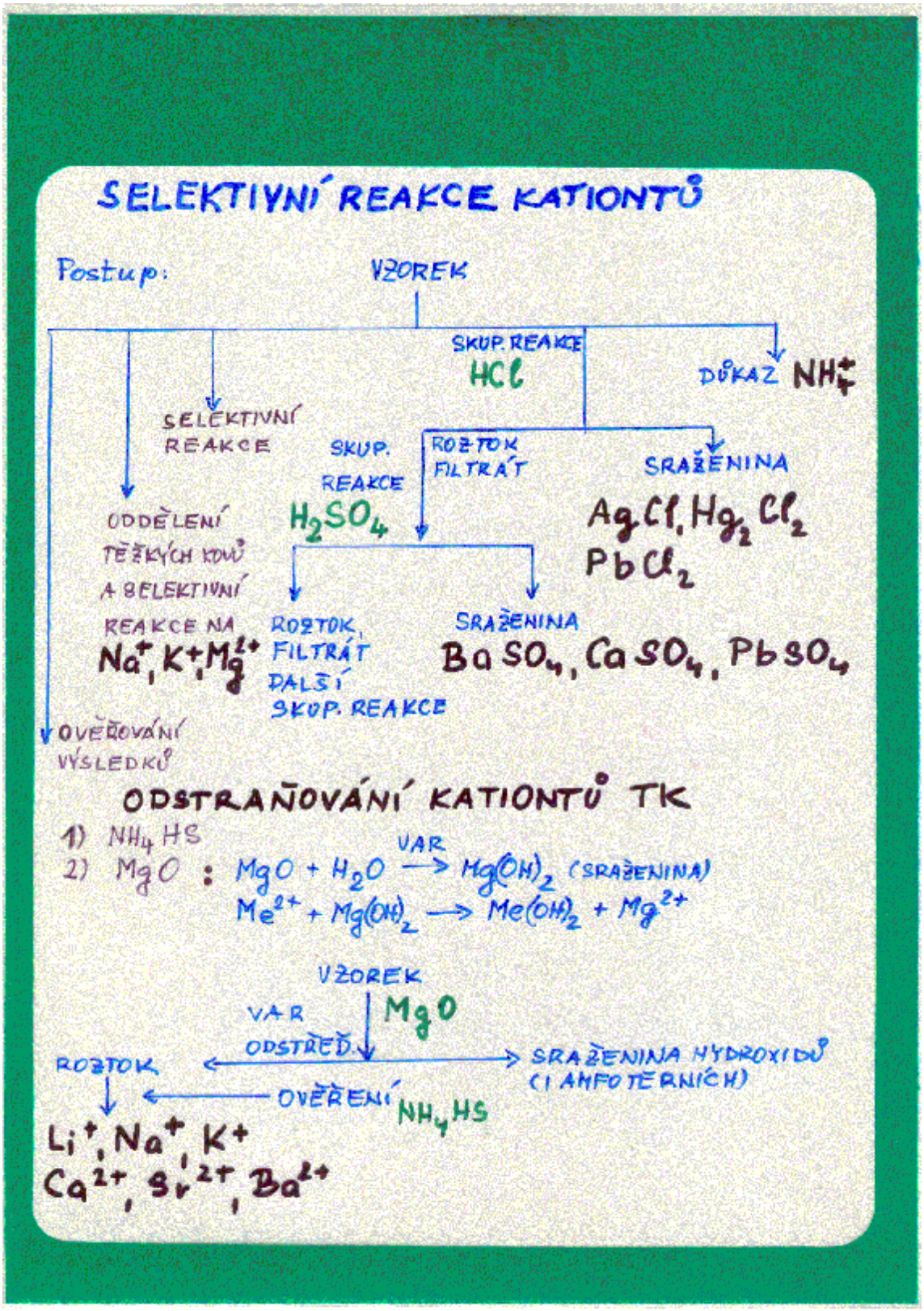
✓ přídavkem octanového tlumiče AcH/Ac⁻ ~ pH 5

$Bi^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}$

$NH_4^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}$

PDF vytvořeno zkušební verzí pdfFactory Pro www.fineprint.cz

SELEKTIVNÍ REAKCE KATIONTŮ



ODSTRAŇOVÁNÍ KATIONTŮ TK

1) NH_4HS
2) MgO : $MgO + H_2O \xrightarrow{VAR} Mg(OH)_2$ (SRAŽENINA)

$Me^{2+} + Mg(OH)_2 \rightarrow Me(OH)_2 + Mg^{2+}$

PDF vytvořeno zkušební verzí pdfFactory Pro www.fineprint.cz

SELEKTIVNÍ REAKCE KATIONTŮ ALKALIC. KOVŮ A KOVŮ ALKALICKÝCH ZEMIN

Li^+, Na^+, NH_4^+, K^+ – BEZBARVÉ SOLI DOBŘE ROZPUSTNÉ / NETVOŘÍ STABILNÍ KOMPLEXY

Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} – SRAŽENINY: SO_4^{2-} CrO_4^{2-} OH^-, F^-, $C_2O_4^{2-}$, CO_3^{2-}

1) Plamenové zkoušky

Li^+ karmínově červená 670,0 nm
Na^+ žlutá 589,6 a 583,0 nm
K^+ fialová 404,7 nm + červená 768 nm
(Rb^+ červenofialová 421,9 a 420,2 nm)
(Cs^+ modrá 458,3 a 455,5 nm)
Ca^{2+} cihlově červená 620 nm (+ zelená 554 nm)
Sr^{2+} červená 674,7 a 662,8 nm + oranžová 606,0 nm
Ba^{2+} zelená 531, 524 a 514 nm

2) Vlastnosti triády Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}

Srážení H_2SO_4 (sráží se i Pb^{2+}) – skupinová reakce

Rozpustnosti solí:

SO_4^{2-}, CrO_4^{2-}: $Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$

OH^-, F^-, $C_2O_4^{2-}$: $Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$

CO_3^{2-}: $Ca^{2+} \simeq Ba^{2+} > Sr^{2+}$

PDF vytvořeno zkušební verzí pdfFactory Pro www.fineprint.cz

Li^+

$LiCl$ x $NaCl, KCl, CaCl_2, BaCl_2$

ROZPUSTNÝ V ORGANICKÝCH ROZPOUŠTĚDLECH

VHODNÉ PRO ODDĚLENÍ Li^+ PRO PLAMENOVOU ZKOUŠKU

Na^+

S OCTANEM URANYLO-ZINEČNATÝM: $NaMg(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$

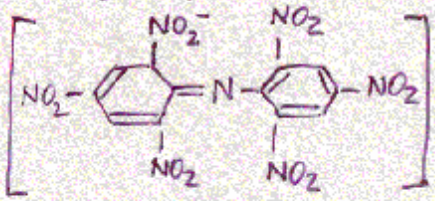
ŽLUTÁ SRAŽENINA

RUŠÍ TK

K^+

S DIPIKRYLAMINEM (HEXANITRODIFENYLAMIN

ORANŽ-ČERVENÁ SRAŽENINA



RUŠÍ NH_4^+, H^+, TK

NH_4^+

S NESSLEROVÝM ČINIDLEM $[HgI_4]^{2-}$

PŘÍPRAVA: $HgCl_2 + 2KI \rightarrow HgI_2 + 2KI \rightarrow [HgI_4]^{2-}, NaOH$

$[HgI_4]^{2-} + NH_4^+ \rightarrow Hg_2J_3NH_2$

ŽLUTÁ AŽ HNĚDÁ SRAŽ. V ALKAL. PROST.

RUŠÍ VŠECHNY KATIONTY, KTERÉ SE SRÁŽEJÍ V ALKAL.

Mg^{2+}

S HAGNEZONEM (4-NITROBENZENAZOREZORCIN NEBO 4-NITROBENZEN-1-NAFTOL)

CHRPOVĚ MODRÁ SRAŽENINA (V NaOH)

SLEPÝ POKUS: ŽLUTÁ → FIALOVÁ, ⊙, ACIDOBAZICKÝ IND.

MODRÝ CHELÁT - ADSORPCE NA $Mg(OH)_2$

S TITANOVOU ŽLUTÍ = (THIAZOLOVOU ŽLUTÍ)

ČERVENÁ SRAŽENINA, SLEPÝ POKUS: ŽLUTÝ/ORANŽ. ⊙

PDF vytvořeno zkušební verzí pdfFactory Pro www.fineprint.cz

Ca^{2+} S KYSELINOU ŠŤAVELOVOU – BÍLÁ KRYST. SRAŽENINA VE SLABĚ KYS. PROSTŘEDÍ

RUŠÍ: TK – ODSTRANĚNÍ S MgO

NERUŠÍ: Ba^{2+}, Sr^{2+}, alk. kovy.

Sr^{2+} S CHROMANEM (K_2CrO_4) PO ODDĚLENÍ TK Z ⊙ UHLIČITANŮ

ŽLUTÁ SRAŽENINA $SrCrO_4$ X Ca-TOVNĚŽ

Ba^{2+} – $1M\ H_2SO_4$ ⇒ $BaSO_4$ nerozpustná

– S CHROMANEM K – SLABĚ KYSELÉ PROSTŘEDÍ CH_3COOH, NEUTR. NEBO ALKAL.

ŽLUTÁ SRAŽENINA ROZP. VE ZŘEĎ. KYSELINÁCH

RUŠÍ: TK a Sr^{2+}

Sr^{2+} se NESRÁŽÍ VE $2M-CH_3COOH$

MÁLO ROZPUSTNÉ CHLORIDY

Pb^{2+}, Ag^+, Hg_2^{2+}

VZOREK + $1M\ H_2SO_4$ + ODSTŘEDĚNÍ

SRAŽENINA + H_2S ČERNÁ ↓ PbS

POZTOK ⊙ + $2M-HCl$ ODSTŘEDĚNÍ

↓ + NH_3 (1:1) ODSTŘEDĚNÍ

$HgNH_2Cl + Hg^\circ$

MIKROSKOP $AgCl$ OKTAEDRICKÉ KRYSTALKY

+ 0,05 M Mn^{2+}, $1M\ NaOH$ ČERNÁ $Ag + MnO_2$

$Mn^{2+} + 2Ag^+ + 4OH^- \rightarrow MnO_2 + 2Ag^\circ + 2H_2O$ – TANANAJEVOVA REAKCE

PDF vytvořeno zkušební verzí pdfFactory Pro www.fineprint.cz

SKUPINA MÁLO ROZPUSTNÝCH CHLORIDŮ

Hg_2^{2+}: 1) $Hg_2Cl_2 + 2NH_3 \rightarrow Hg\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + Hg^0 + NH_4^+ + Cl^-$

ŠEDÁ

2) KATALYTICKÁ OXIDACE HLINÍKU (Hg_2^{2+}, Hg^{2+}, Hg^0)
RUŠÍ Cu^{2+}, Bi^{3+} a As^{III}

Ag^+: 1) $AgCl + 2NH_4OH \rightarrow Ag(NH_3)_2^+ + 2H_2O + Cl^-$

UNIKÁNÍ NH_3 ⇒ VYLUČOVÁNÍ $AgCl$ (MIKROSKOP)

2) REDOXNÍ (TANANAJEVOVA) REAKCE
$Mn(OH)_2 + 2Ag^+ + 2OH^- \rightarrow MnO_2 + 2Ag + 2H_2O$

ČERNÁ SRAŽENINA

Pb^{2+}: 1) $Pb^{2+} + \overset{(1M)}{H_2SO_4} \rightarrow PbSO_4 + 2H^+$

$PbSO_4 + 3NaOH \rightarrow Pb(OH)_3^- + SO_4^{2-} + 3Na^+$

ROZDÍL PROTI $BaSO_4$

2) $PbSO_4 + S^{2-} \rightarrow PbS + SO_4^{2-}$

BÍLÁ (NH_4HS) ČERNÁ

ODDĚLENÍ Ba^{2+} OD Pb^{2+}: $NH_4OH \rightarrow Pb(OH)_2$, Ba^{2+} $2OH^-$

3) $PbSO_4 + K_2CrO_4 \rightarrow PbCrO_4 + 2K^+ + SO_4^{2-}$

ŽLUTÁ

PDF vytvořeno zkušební verzí pdfFactory Pro www.fineprint.cz

SULFIDY SRÁŽEJÍCÍ SE Z KYSELÉHO PROSTŘEDÍ

PROSTŘEDÍ: 2M HCl

ČINIDLO: H_2S (PLYNNÝ NEBO ROZTOK)

$H_2S + H_2O \rightleftharpoons HS^- + H_3O^+ \quad HS^- + H_2O \rightleftharpoons S^{2-} + H_3O^+$

HgS, CuS černé; Sb_2S_3 – oranž. červený, SnS – hnědý
Sn_2S_3 – špinavě žlutý, (PbS – černý, nedokon. sráž. $PbCl_2$)
SnS_2 – rozpustný v nadb. $NH_4HS \Rightarrow SnS_3^{2-}$

VYUŽITÍ AMONIAKÁLNÍHO DĚLENÍ (IONTY Hg^{2+}, Cu^{2+}, Sb^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{IV}, Bi^{3+}, Cd^{2+})

1ml vzorku + NH_3 (1:1)

- bezbarvý $Cd(NH_3)_4^{2+}$ + NH_4HS → CdS žlutá ↓
- modrý $Cu(NH_3)_4^{2+}$ + 1M H_2SO_4 + Fe-piliny, odstředění, var → vyredukovaná Cu
  - + H_2S → CdS
  - $Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$ (−0,44V)
  - $Cd^{2+} + 2e \rightarrow Cd$ (−0,40V)
  - $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$ (+0,34V)
- + $Cd(NH_3)_4^{2+}$ →
  - $Bi(OH)_3$
  - $Sb(OH)_3$
  - $Sn(OH)_2$
  - $Sn(OH)_4$
  - $Hg(NH_2)Cl$
  - HgO

AMFOTERNÍ

Bi^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{IV} – stálé jen v silně kyselém prostř.

ŘEDĚNÍ VODOU ⇒ BÍLÝ ZÁKAL

VYLUČUJÍ SE NaAc (OCTAN)

ODDĚLENÍ Bi^{3+} od Sb^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{IV}:

- $Sb(OH)_4^-$, $Sn(OH)_6^{2-}$, $Sn(OH)_3^-$ ⊙
- $Bi(OH)_3$ nerozpustný

PDF vytvořeno zkušební verzí pdfFactory Pro www.fineprint.cz

Hg^{2+}: 1) s $SnCl_2$: $Sn^{2+} + 2Hg^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2 + Sn^{IV}$
bílá → šedá

RUŠÍ: Pb^{2+}, Ag^+, Hg_2^{2+} – odstranění 2M-HCl

2) KATALYTICKÁ OXIDACE HLINÍKU

3) s KI : $Hg^{2+} + 2I^- \rightarrow HgI_2$ červená

$HgI_2 + 2I^- \rightarrow [HgI_4]^{2-}$ rozpustný komplex

RUŠÍ: $Bi^{3+} \Rightarrow BiI_3 + I^- \rightarrow [BiI_4]^-$ žlutý ⊙

SORPCE NA CuI (BÍLÝ), PŘÍDAVEK $CuSO_4$

STABILIZACE HgI_2 NA CuI, BiI_3 SE ROZPUSTÍ

Cu^{2+}: 1) s $K_4[Fe(CN)_6] \Rightarrow Cu_2[Fe(CN)_6]$, $CuK_2[Fe(CN)_6]$
ČERVENOHNĚDÁ SRAŽENINA

ROZP. V NH_3 A VE ZŘED. KYSELINÁCH

RUŠÍ Fe^{3+} – ODSTRANĚNÍ AMONIAKEM

BERLÍNSKÁ MODŘ

2) S KUPRALEM (DIETHYLDITHIOKARBAMINAN)

CHELÁT 1:2 – EXTRAKCE DO CHLOROFORMU

RUŠÍ: MÁLO ROZP. CHELÁTY : SELEKTIVNĚ V NH_3 VÝLUHU

A MASKOVÁNÍ EDTA → POUZE HNĚDÝ CHELÁT S Cu^{2+}

Cd^{2+}: 1) s H_2S PO ODDĚLENÍ TK : RUŠÍ Hg^{2+}, Ag^+, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Bi^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{IV} – SULFIDY

AMONIAKÁLNÍ DĚLENÍ ⇒ V ⊙ Ag^+, Cu^{2+}, Cd^{2+}

REDUKCE Ag^+, Cu^{2+} POMOCÍ Fe

PDF vytvořeno zkušební verzí pdfFactory Pro www.fineprint.cz

Bi^{3+}: 1) S THIOMOČOVINOU ⇒ $[Bi(S=C(NH_2)_2)_3]^{3+}$ ŽLUTÝ ROZP. KOMPLEX (pH<1)
RUŠÍ Sb^{3+}, OXIDACE NA Sb^{V} POMOCÍ $KMnO_4$
Sb^{V} SE MASKUJE F^-

2) REDUKCE CÍNATANEM $3Sn^{II} + 2Bi^{3+} \rightarrow 2Bi^0 + 3Sn^{IV}$
$Sn(OH)_3^-$ ČERNÝ KOV

RUŠÍ: Ag^+, Hg_2^{2+} (1M-HCl), Hg^{2+}

CH_3COONa SRÁŽÍ Bi^{3+}
$Bi^{3+} + H_2O + Cl^- \rightarrow BiOCl + 2H^+$

Sb^{3+}: 1) REDUKCE Fe V KYS. PROSTŘEDÍ
Sb^{3+} SE HYDROLYTICKY ODDĚLÍ POMOCÍ NaAc
ČERNÝ PRÁŠEK + H_2

2) BAREVNÝ IONTOVÝ ASOCIÁT $\{SbCl_6^-, B^+\}$
B^+ – KRYSTALOVÁ VIOLEŤ ↓ EXTRAKCE DO BENZENU
PO OXIDACI $KMnO_4$

Sn^{II}, Sn^{IV}: LUMINISCENČNÍ REAKCE – MODRÁ EMISE SnCl

RUŠÍ: Cu^{2+} – BARVÍ PLAMEN (PROTO SE REDUKUJE PRÁŠKOVÝM FE)

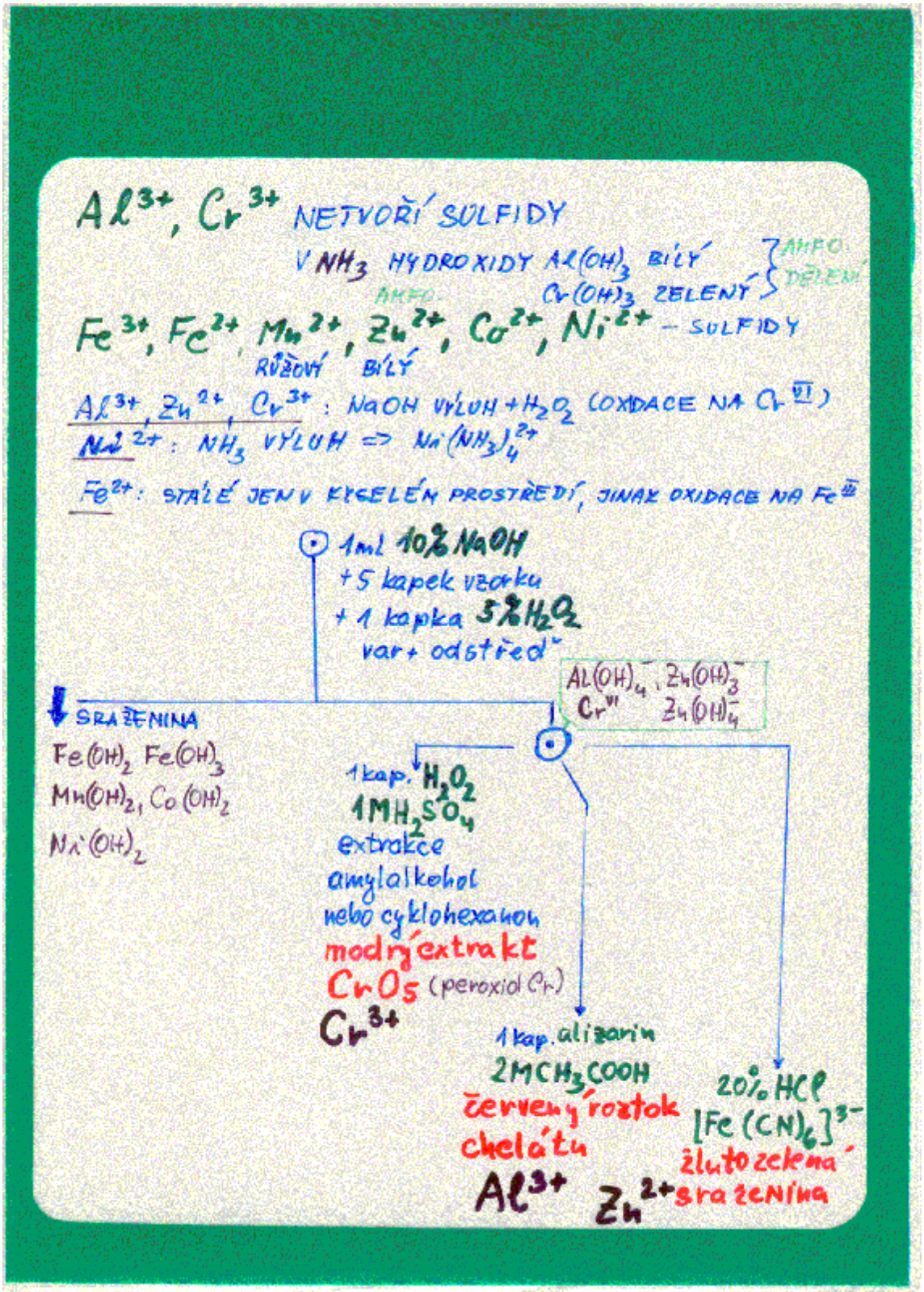
SKUPINA HYDROXIDŮ A ZBÝVAJÍCÍCH SOLFIDŮ

~ NH_4HS

Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}

SRÁŽENÍ S NH_4HS V AMONIAK. PROSTŘEDÍ PO ODDĚLENÍ PŘEDCHOZÍCH SKUPIN

PDF vytvořeno zkušební verzí pdfFactory Pro www.fineprint.cz



PDF vytvořeno zkušební verzí pdfFactory Pro www.fineprint.cz

1 ml 2M-NH_3
1 kapka vzorku
odstředění

↓ sraženina
$Cr(OH)_3$, $Al(OH)_3$
$Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_2$,
$Mn(OH)_2$, Co-zásaditá soli

⊙ $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$
$[Ni(NH_3)_4]^{2+}$

+diacetyldioxim
červená sraženina Ni^{2+}

Al^{3+}: 1) S ALIZARINEM S (1,2-DIHYDROXYANTRACHINON-3-SULFONAN)
ČERVENÝ LAK - CHELÁT AlL
POVRCHOVĚ ADSORBOVÁN NA $Al(OH)_3$ V NH_3 prost.
RUŠÍ: Fe^{3+}, Cu^{2+} - ODDĚLENÍ NaOH

2) S KVERCETINEM - CHELÁT - ZELENÁ FLUORESCENCE pH 1-4
RUŠÍ: Zn^{2+} a Sb^{III} - NEPATRNÁ FLUORESCENCE
MASKOVÁNÍ: F^-

Cr^{3+}: S PEROXIDEM H_2O_2 (NaOH) → CrO_4^{2-}
NESTÁLÝ MODRÝ PEROXID $Cr^{VI}O_5$
RUŠÍ: Mn^{2+} - ALKALICKÉ DĚLENÍ

PDF vytvořeno zkušební verzí pdfFactory Pro www.fineprint.cz

Fe^{3+}: 1) S THIOKYANATANEM $(SCN)^-$ KYSELÉ PROSTŘEDÍ
ČERVENÉ KOMPLEXY $FeNCS^{2+}$ $Fe(NCS)_2^+$
RUŠÍ F^-

2) S KYANOŽELEZNATANEM DRASELNÝM KYS. PROSTŘ.
SRAŽENINA, KOLOIDNÍ ⊙ BERLÍNSKÉ MODŘI
$K\{Fe[Fe(CN)_6]\}$ až $Fe\{Fe[Fe(CN)_6]\}_3$
RUŠÍ: Cu^{2+} V PŘEBYTKU

3) S KYSELINOU SULFOSALICYLOVOU KYS. PROSTŘ.
FIALOVÝ ROZPUSTNÝ CHELÁT
RUŠÍ F^-, $H_2PO_4^-$

Fe^{2+}: 1) S 1,10-FENANTROLINEM pH 2-9
ČERVENÝ CHELÁT

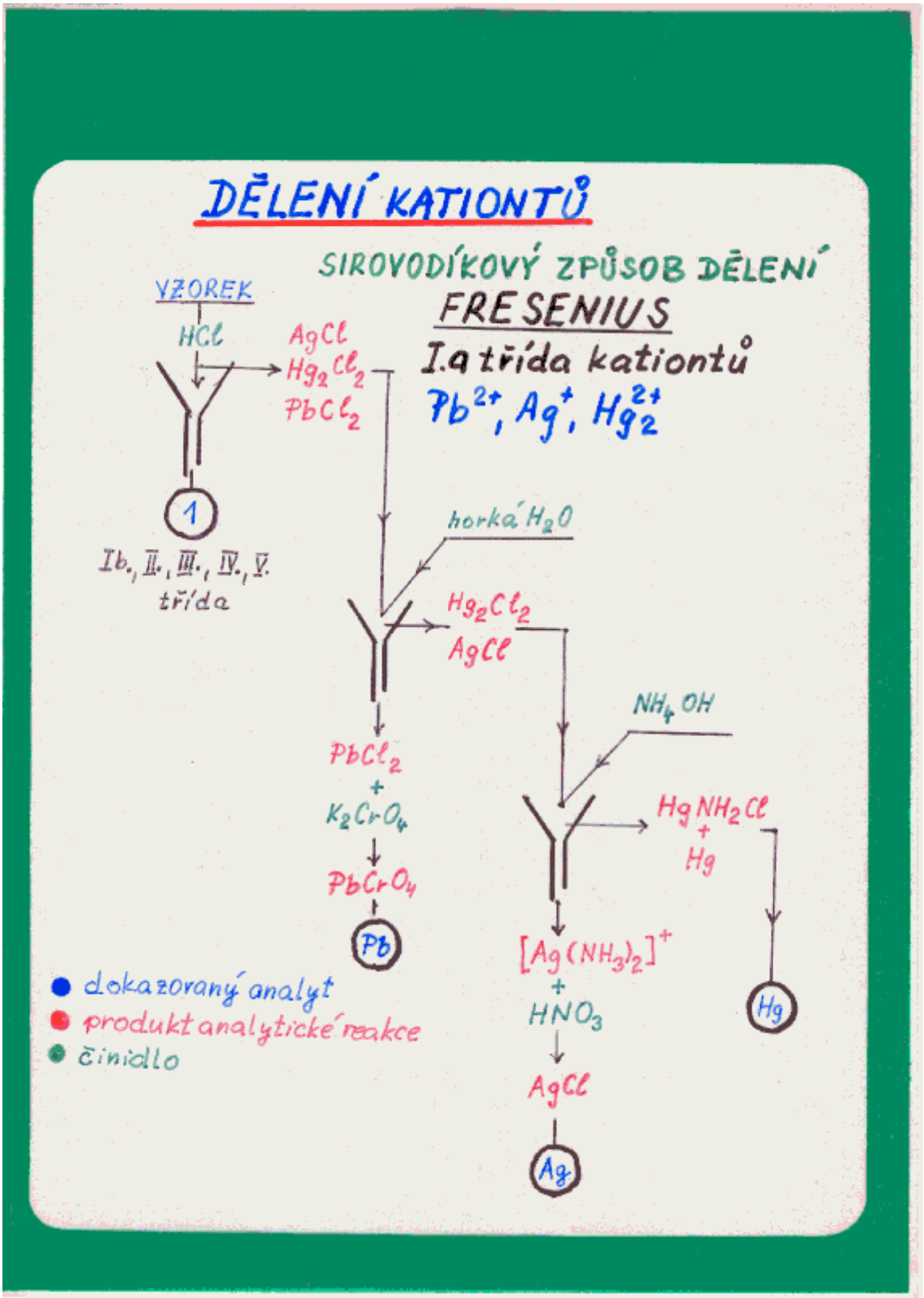
2) S KYANOŽELEZNATANEM DRASELNÝM
BERLÍNSKÁ MODŘ

Mn^{2+}: OXIDACÍ JODISTANEM NA MnO_4^-

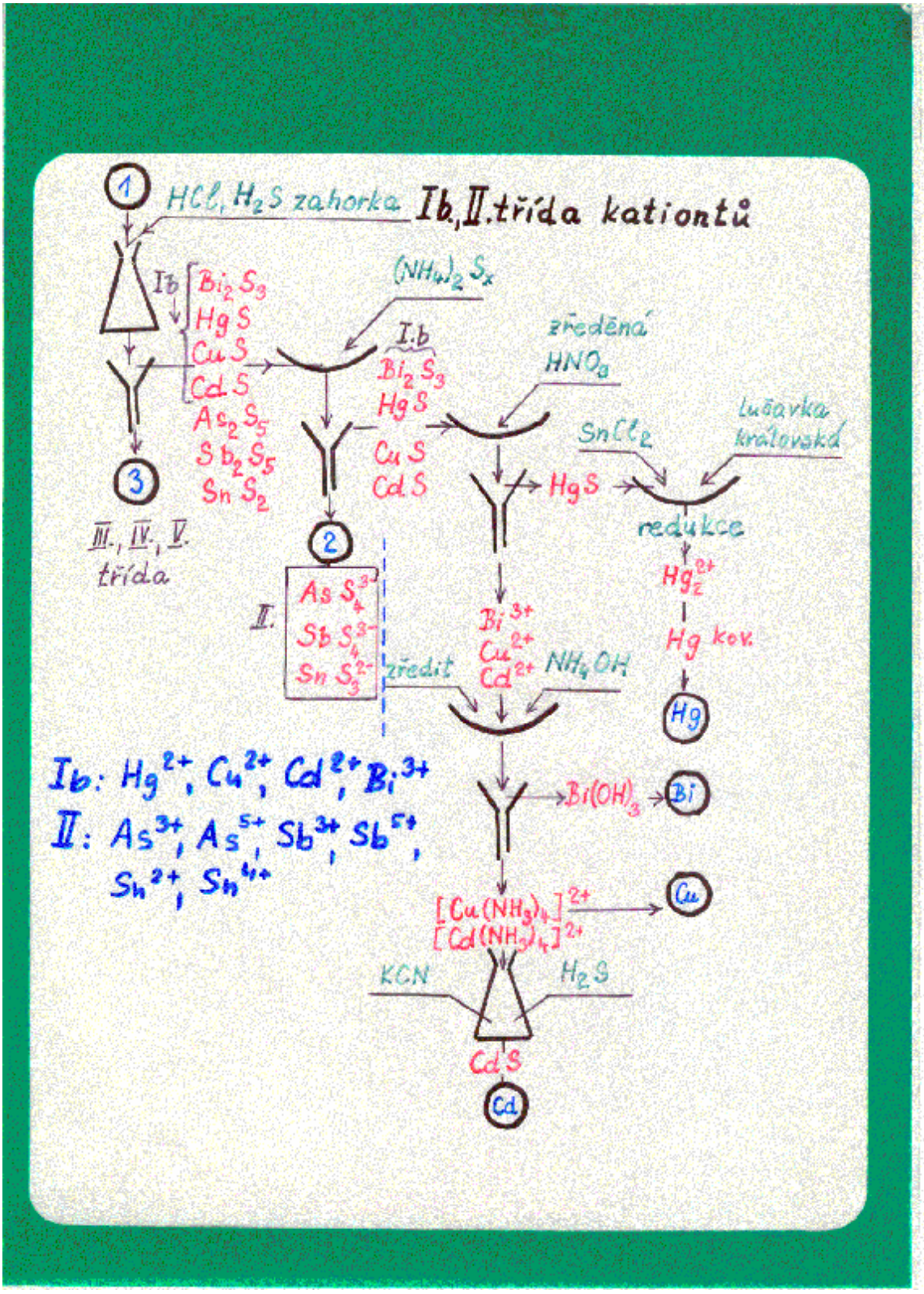
Zn^{2+}: S KYANOŽELEZNATANEM $K_2Zn[Fe(CN)_6]$
BÍLÁ SRAŽENINA

Co^{2+}: S THIOKYANATANEM $[Co(NCS)_4]^{2-}$
MODRÝ ROZP. KOMPLEX, EXTRAKCE
RUŠÍ Fe^{3+}, Bi^{3+}

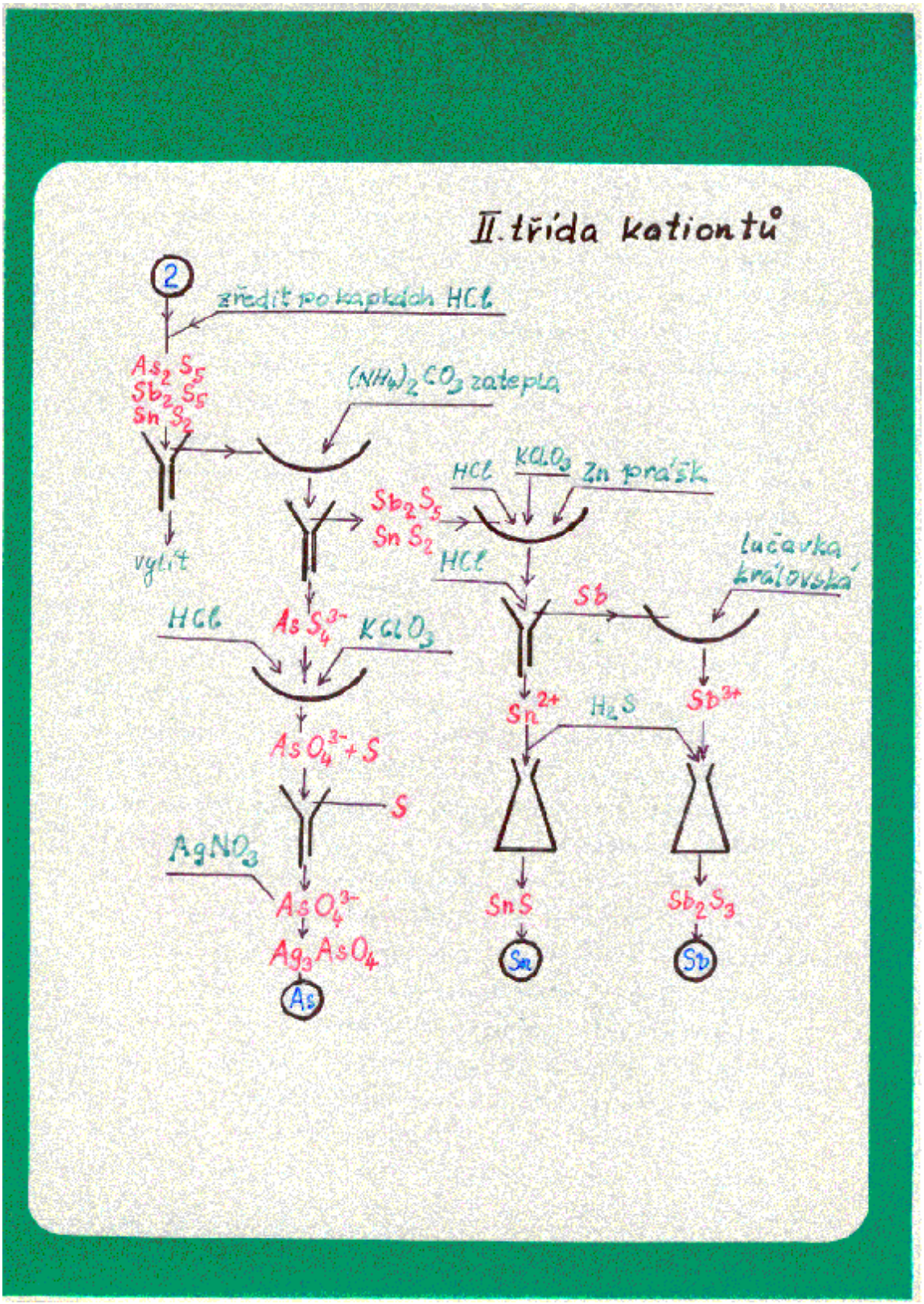
PDF vytvořeno zkušební verzí pdfFactory Pro www.fineprint.cz



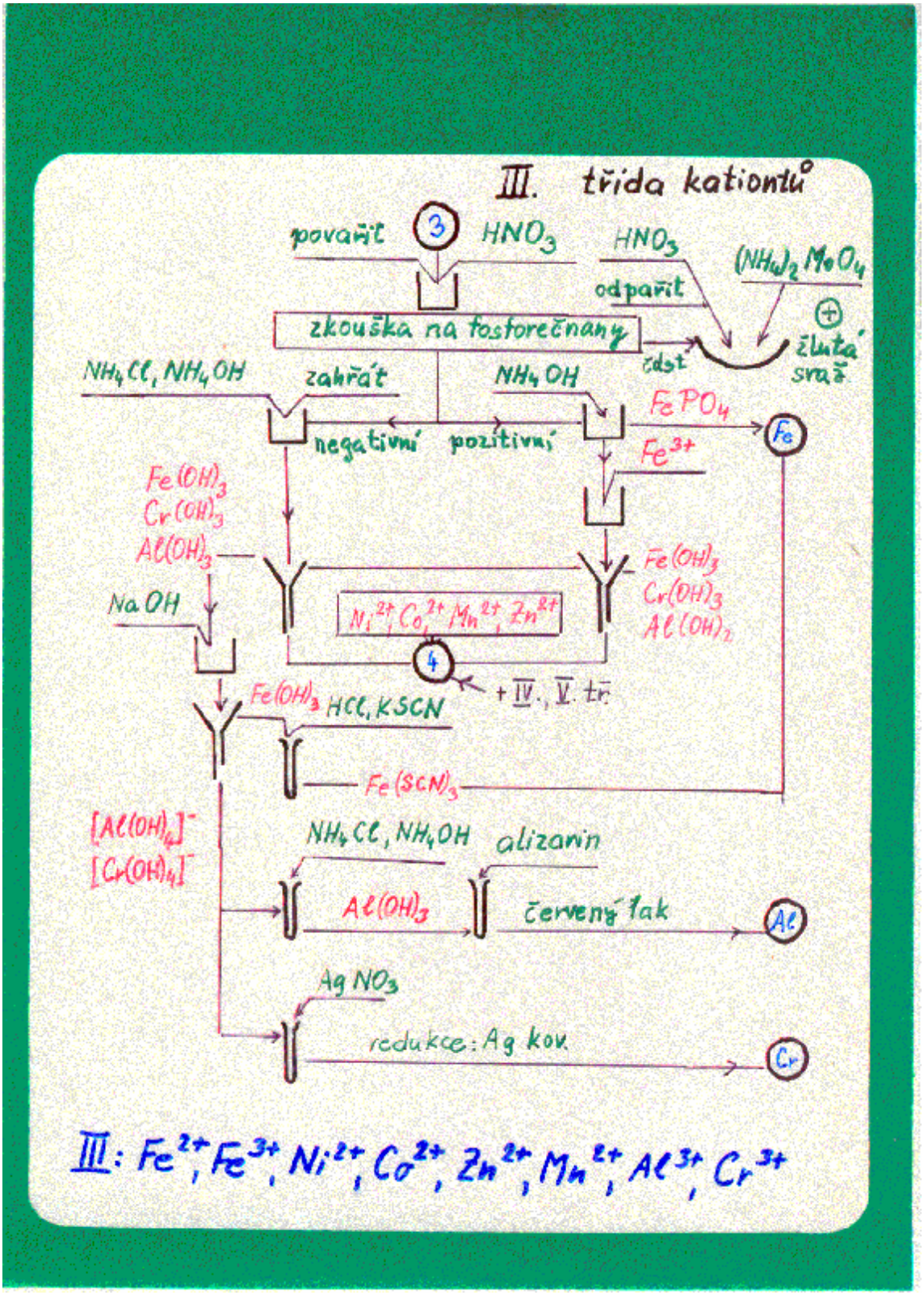
PDF vytvořeno zkušební verzí pdfFactory Pro www.fineprint.cz



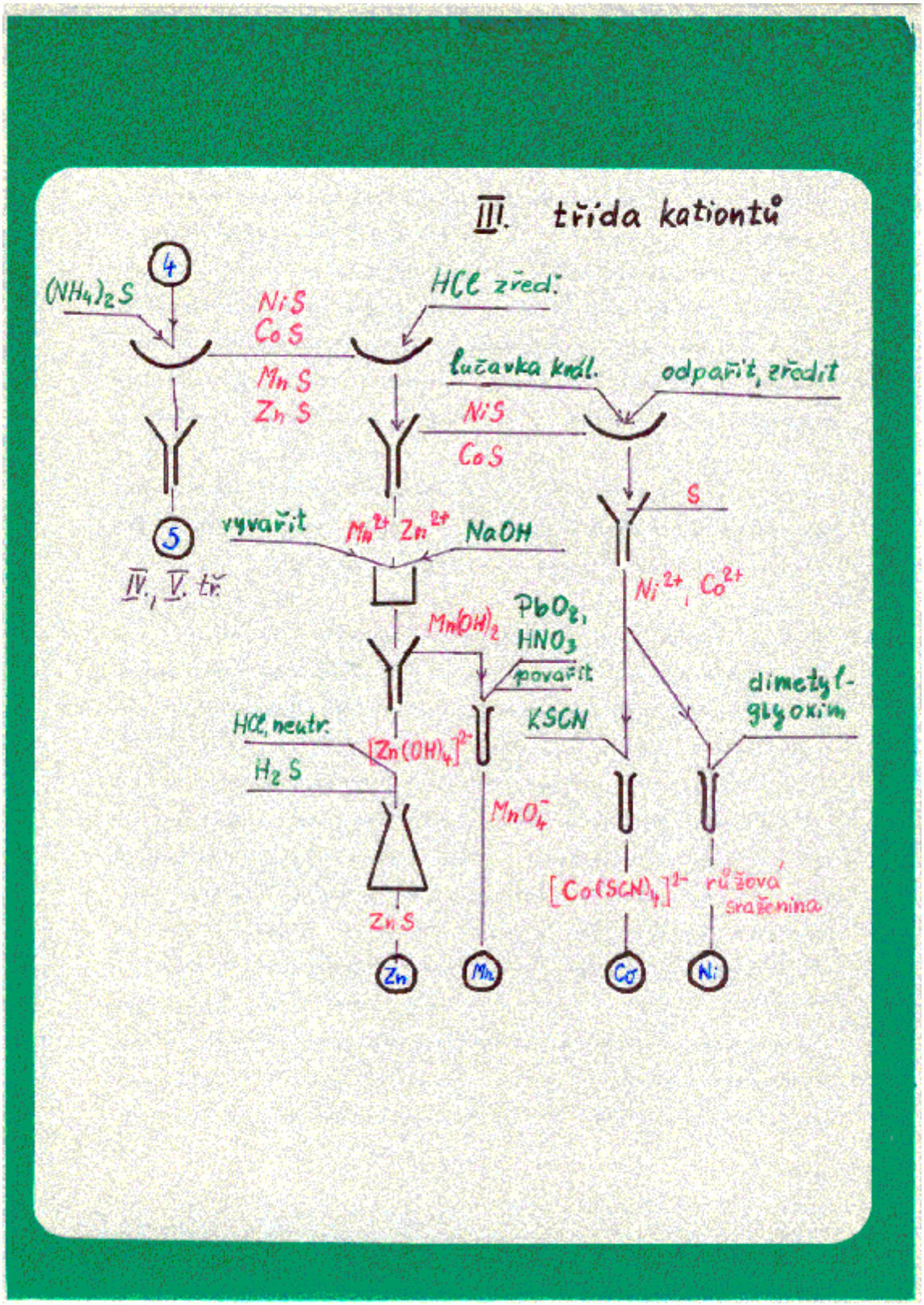
PDF vytvořeno zkušební verzí pdfFactory Pro www.fineprint.cz



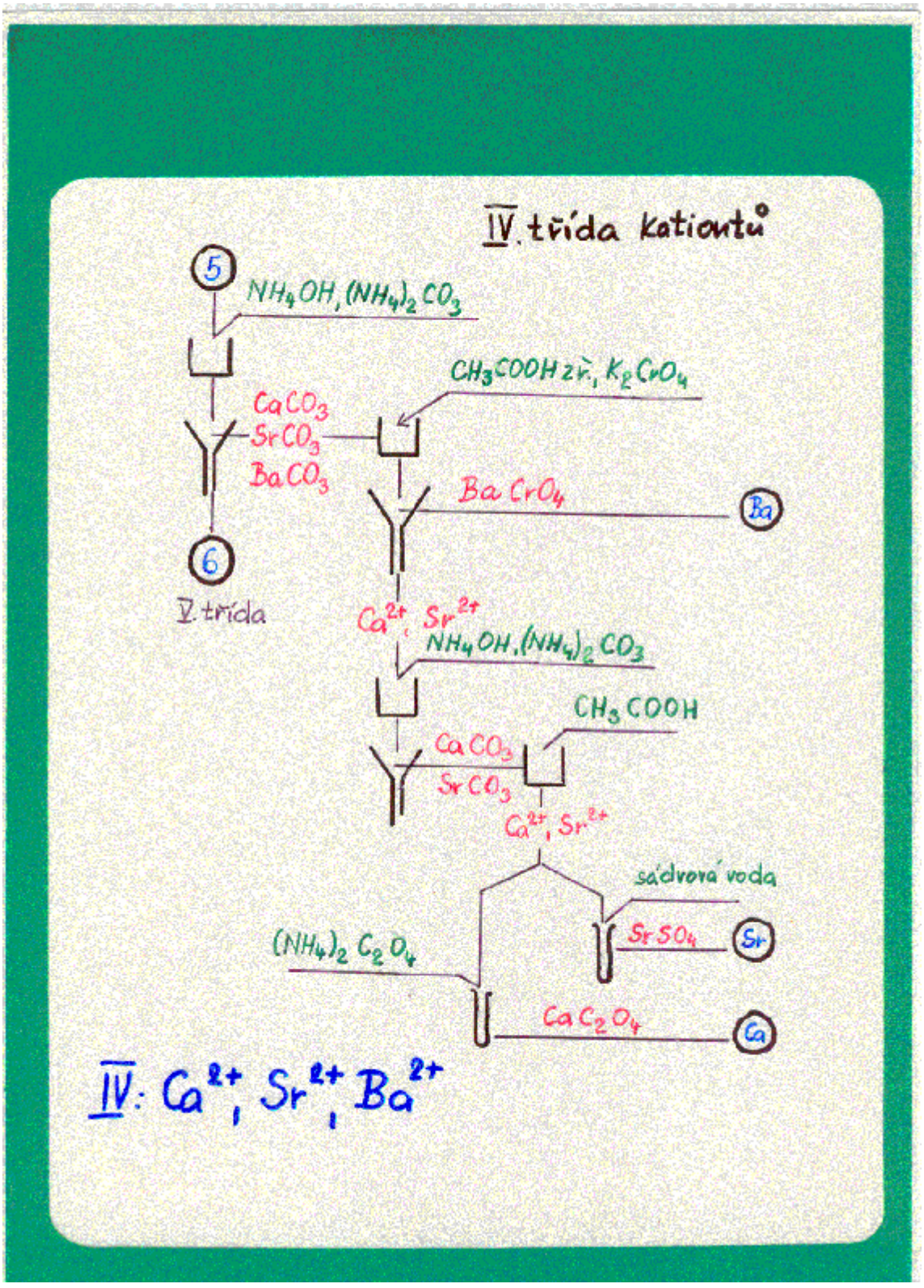
PDF vytvořeno zkušební verzí pdfFactory Pro www.fineprint.cz



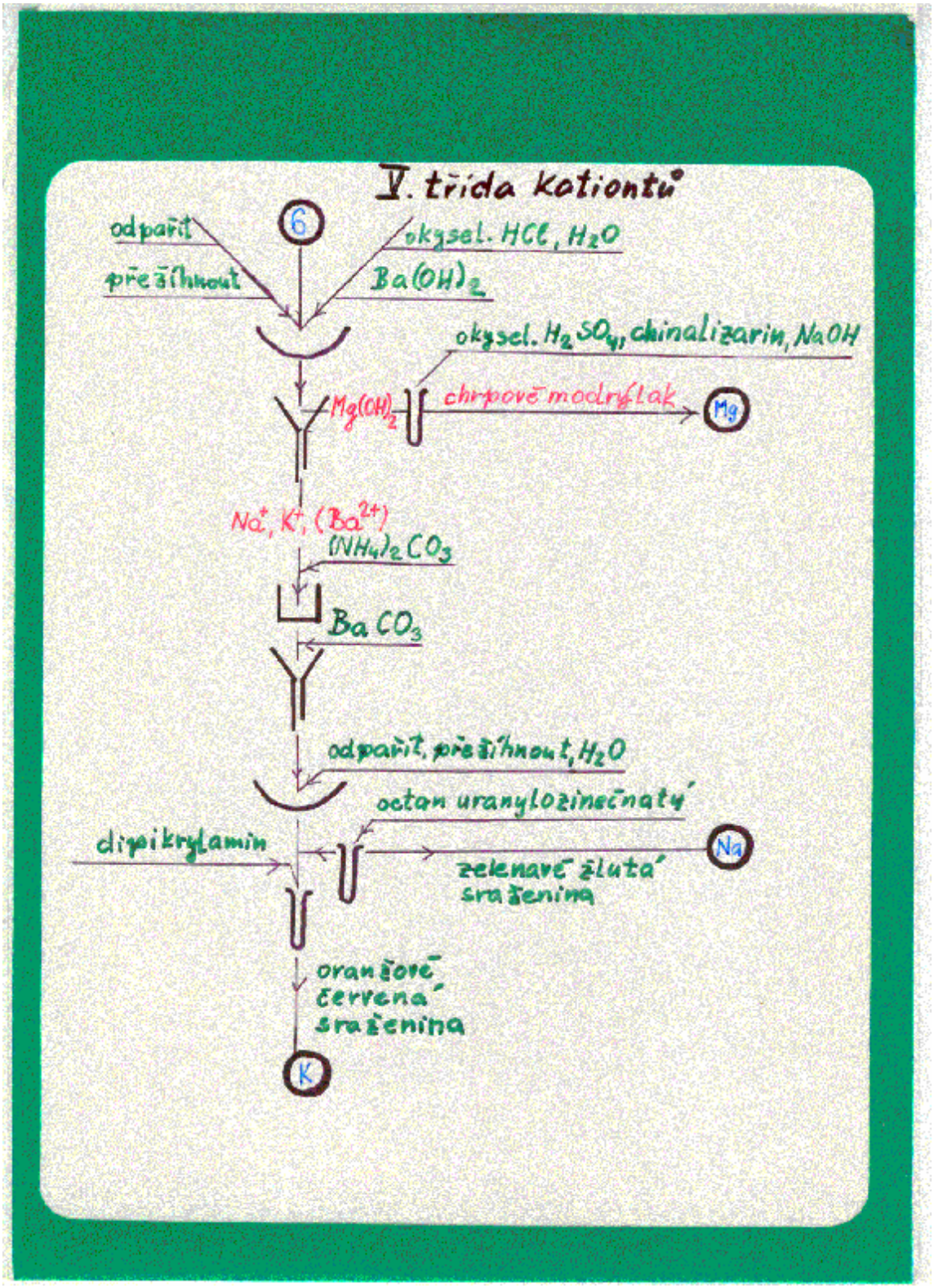
PDF vytvořeno zkušební verzí pdfFactory Pro www.fineprint.cz



PDF vytvořeno zkušební verzí pdfFactory Pro www.fineprint.cz



PDF vytvořeno zkušební verzí pdfFactory Pro www.fineprint.cz



PDF vytvořeno zkušební verzí pdfFactory Pro www.fineprint.cz

ANALÝZA ANIONTŮ

- Není zde systém postupného dělení x kationty
- Důkazy jsou dostatečně selektivní

Provedení reakcí:
- Neutrální roztok x kyselé prostředí ⟹
  CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, S^{2-}, HS^-, NO_3^-, NO_2^- únik plynů
- Odstranění těžkých kovů:
  1) Varem s 1M Na_2CO_3 ⇒ nerozp. uhličitany
     (nežádoucí reakce ⇒ změny na aniontech a ztráty):
     a) oxidace SO_3^{2-}, S^{2-}, NO_2^-
     b) adsorpce na sraženinu karbonátů: SO_4^{2-}, PO_4^{3-}
     c) únik těkavých kyselin po neutralizaci HNO_3:
        NO_2^-, SO_3^{2-}, S^{2-}

  2) Pomocí iontoměničů - výměna za Na^+

  3) Povařením s MgO
     Nelze použít pro důkazy: PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, CO_3^{2-}

SKUPINOVÉ REAKCE ANIONTŮ

A) SRÁŽECÍ: Ba^{2+}, Ag^+ (rozpust. = f[podmínky])

B) OXIDAČNĚ-REDUKČNÍ (barevné přechody)
   MnO_4^-, I^-, I_2

PDF vytvořeno zkušební verzí pdfFactory Pro www.fineprint.cz

I. SRÁŽECÍ REAKCE Ba^{2+}

a) Ba- soli nerozpustné v 2M HCl, 2M HNO_3 (silně kyselé prostředí)

SO_4^{2-}

b) Ba- soli nerozpustné v 2M CH_3COOH (slabě kyselé p.)

F^-, CrO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$

c) Ba- soli nerozpustné v H_2O (neutrální prostředí)

PO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}, CO_3^{2-}, BO_2^-

II. SRÁŽECÍ REAKCE Ag^+

z neutrálního prostředí

a) Ag- soli nerozpustné v 2M HNO_3

Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, CN^-, $[Fe(CN)_6]^{4-}$

$[Fe(CN)_6]^{3-}$, S^{2-}

b) Ag- soli stálé jen v neutrálním prostředí => rozpustné v 2M HNO_3

CrO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, PO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-},

CO_3^{2-}, BO_2^-

c) Ag- soli nerozpustné v 2M NH_3

Br^-, SCN^-, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, I^-, S^{2-}

PDF vytvořeno zkušební verzí pdfFactory Pro www.fineprint.cz

III. OXIDAČNÍ REAKCE MANGANISTANU

Odbarvení MnO_4^- v kys. prostředí ($1M H_2SO_4$) působením iontů s redukčními vlastnostmi

SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, AsO_3^{3-}, S^{2-}, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-, NO_2^-

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \longrightarrow Mn^{2+} + H_2O$$

$$5SO_3^{2-} + 2MnO_4^- \longrightarrow 5SO_4^{2-} + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$

$$5S_2O_3^{2-} + 8MnO_4^- + 14H^+ \longrightarrow 10SO_4^{2-} + 8Mn^{2+} + 7H_2O$$

$$5AsO_3^{3-} + 2MnO_4^- + 6H^+ \longrightarrow 5AsO_4^{3-} + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$

$$5S^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ \longrightarrow 5S + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

$$5[Fe(CN)_6]^{4-} + MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow 5[Fe(CN)_6]^{3-} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ \longrightarrow 5NO_3^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$

Halogenidy: (X^-)

$$10X^- + 2MnO_4^- + 16H^+ \longrightarrow 5X_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

IV. OXIDAČNÍ REAKCE JODU

Odbarvení I_2 v neutrálním nebo slabě alkalickém (NH4OH, na HCO_3 pevný) prostředí, vratná reakce

SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, AsO_3^{3-}, S^{2-}, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, CN^-, SCN^-

$$I_2 + 2e \longrightarrow 2I^-$$

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^- \quad \text{(tetrathionan)}$$

$$CN^- + I_2 \longrightarrow ICN + I^-$$

SO_3^{2-}, AsO_3^{3-}, S^{2-}, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ – jakos MnO_4^-

PDF vytvořeno zkušební verzí pdfFactory Pro www.fineprint.cz

V. REDUKČNÍ REAKCE JODIDU

Anionty s oxidačními vlastnostmi oxidují v kyselém prostředí jodid na jod ⇒ žluté, červenohnědé zbarvení roztoku modré zbarvení škrobového roztoku.

CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, AsO_4^{3-}, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, NO_2^-

$2CrO_4^{2-} + 6I^- + 16H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 + 8H_2O$

$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$

$AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+ \longrightarrow AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O$

$2[Fe(CN)_6]^{3-} + 2I^- \longrightarrow 2[Fe(CN)_6]^{4-} + I_2$

$2NO_2^- + 2I^- + 4H^+ \longrightarrow 2NO + I_2 + 2H_2O$

SELEKTIVNÍ REAKCE ANIONTŮ

I. SKUPINA MÁLO ROZPUSTNÝCH BA-SOLÍ

$BaSO_4$ nerozpust. ✕ BaS_2O_3 (rozklad ⇒ SO_2, S-zákal)

Dělení: $SrCl_2$

1 ml vzorku + 0,1 M $SrCl_2$

var

odstředění sraženina

roztok

+ 20% HCl

mléčný zákal

$S_2O_3^{2-} \rightarrow SO_2 + S$

+ 2 M HCl

+ odstředění

$+I_2$

$SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$

odbarvení

$SrSO_4$

heparová reakce

(redukce Mg)

PDF vytvořeno zkušební verzí pdfFactory Pro www.fineprint.cz

$BaSO_4$, $SrSO_4$ - důkaz SO_4^{2-} hepárovou reakcí.

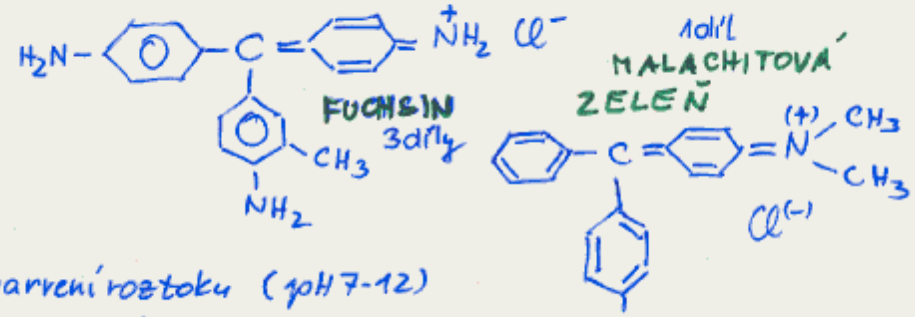
SO_4^{2-}: sráženina za žáru s Mg ⇒ redukce

S^{2-} - důkaz: - Pb Ac (octan olovnatý)

- Na_2 Fe (CN)$_5$ NO - nitroprussid sodný

$[Fe^{II}(CN)_5NO]^{2-} + S^{2-} \rightarrow [Fe^{II}(CN)_5NOS]^{4-}$ - fialové valkal. prostř.

SO_3^{2-}: 1) s malachitovou zelení a fuchsinem činidlo dle VOTOČKA



Odbarvení roztoku (pH 7-12) se vzniku sulfonanů

RUŠÍ: S^{2-} a nadbytek (OH^-) pH > 12

S^{2-} se odstraní pomocí $CdCO_3$, $ZnCO_3$

2) s nitroprusidem zinečnatým - důkaz v plynné fázi:

$$SO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2SO_3 \rightarrow SO_2 + H_2O$$

$$Zn[Fe(CN)_5NO] \rightarrow Zn_2[Fe(CN)_5(NO)SO_3]$$

sulfitonitroprusid Zn červený, málo rozpustný

RUŠÍ: $S_2O_3^{2-} \xrightarrow{H^+} SO_2 + S^{2-}$

MASKOVÁNÍ: $HgCl_2$

Provedení: na filtračním papíře napojeném činidlem - nad kelímkem v parách. Nezreagovaný nitroprussid se odbarví v parách amoniaku ⇒ barva jen u produktu

PDF vytvořeno zkušební verzí pdfFactory Pro www.fineprint.cz

$S_2O_3^{2-}$: 1) V kyselém prostředí rozklad:

$H_2S_2O_3 \rightarrow H_2SO_3 + S$ (koloidní síra)

$H_2SO_3 \rightarrow H_2O + SO_2$

2) s chloridem železitým

$Fe^{3+} + S_2O_3^{2-} \rightarrow [Fe(S_2O_3)]^+$ ⊙ fial. komplexu

přechodné zbarvení, neboť redukce $Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}$

$2Fe^{3+} + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2Fe^{2+} + S_4O_6^{2-}$

RUŠÍ: SCN^-, SO_3^{2-}

3) Jodazidová reakce - katalýza, v přítomnosti S^{2-} (obsažena v $S_2O_3^{2-}$) rychle probíhá:

$2N_3^- + I_2 \rightarrow 3N_2 + 2I^-$ červený ⊙ se odbarví azid sodný, RUŠÍ: SCN^-, S^{2-} (oddělení jako CdS, ZnS)

F^-: se Zr(IV)-chelátem s xylenolovou oranží: stabilnější komplex Zr s ligandy F^- => chelát se rozkládá => červeno fialový chelát → žluté uvolněné činidlo. Obecně - využití F^- jako silné komplex. ligandu

SiO_3^{2-}: s molybdenanem amonným => molybdáto-křemičitá kyselina $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4]$

vznik v kyselém prostředí - žlutý roztok

vzorek však nejdříve zalkalizovat, aby byl dostatek monomerní kys. $Si(OH)_4$.

Redukcí $SnCl_2$, $S_2O_3^{2-}$ => molybdenová modř - lze ji zoxidovat HNO_3 na žlutou $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4]$

RUŠÍ: AsO_4^{3-}, PO_4^{3-} => molybdáto fosforečná, molybdáto arseničná

PDF vytvořeno zkušební verzí pdfFactory Pro www.fineprint.cz

SKUPINA MÁLO ROZPUSTNÝCH Ag-SOLÍ
ROZPUSTNÝCH V 2M-HNO_3

Zbarvení solí: charakteristické

Ag_2CrO_4 – červeno hnědý

Ag_3AsO_4 – čokoládově hnědý

Ag_3PO_4, $AgAsO_2$ – žluté

$AgBO_2$ – bílý Ag_2CO_3 – nažloutlý

$2\,CrO_4^{2-} + 2H^+ \longrightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$

neutrální alkalické žlutý ⊙ kyselý oranžový ⊙

$Cr_2O_7^{2-} + 2OH^- \longrightarrow 2\,CrO_4^{2-} + H_2O$ (kyselé → alkalické)

Interference (rušení): AsO_4^{3-} x PO_4^{3-} molybdenanem NH_4^+

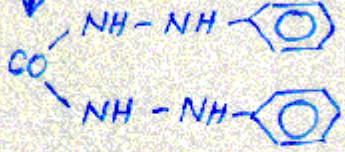
AsO_2^- (HNO_3 konc.) ⇒ AsO_4^{3-} rovněž

CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$: 1) peroxidem vodíku (viz Cr^{3+})
kyselé prostředí

2) s benzidinem ⇒ semichinon benzidinové modři

RUŠÍ: VO_2^+, MoO_4^{2-} a oxidační činidla vůbec, kys. prost.

3) s difenylkarbazidem ⇒ červenofialový chelát s Cr^{III}



kyselé prostředí
extrakce do amylalkoholu

RUŠÍ: Hg^{2+}, Fe^{3+}, MoO_4^{2-}, VO_4^{3-}

4) kyselinou chromotropovou ⇒ fial. červ. ⊙y v kys. prostř.

PDF vytvořeno zkušební verzí pdfFactory Pro www.fineprint.cz

PO_4^{3-}: 1) s molybdenanem amonným ⇒ žlutá

x SiO_3^{2-} (žlutý roztok) ✗ sraženina

$(NH_4)_3[P(Mo_3O_{10})_4] \cdot xH_2O$ – tetrakis-trimolybdáto-fosforečnan amonný

srážení za horka, kys. prostř., Ruší: AsO_4^{3-}

odstranění AsO_4^{3-} redukcí Zn prachem na AsO_3^{3-} a vysrážení H_2S na As_2S_3 $AsO_4^{3-} + Zn + 2H^+ \rightarrow AsO_3^{3-} + Zn^{2+} + H_2O$

$As^{III}O_2^-$ ($As^{III}O_3^{3-}$): 1) redukcí $SnCl_2$ – společná reakce AsO_4^{3-}

$2As^{III}O_2^- + 3Sn^{II}Cl_4^{2-} + 8HCl \rightarrow 2As^0 + 3Sn^{IV}Cl_6^{2-} + 4H_2O + 2Cl^-$

(BETTENDORFOVA ZKOUŠKA)

2) se sulfanem ⇒ As_2S_3 žlutý, As^{V} nereaguje

$As^{V}O_4^{3-}$: 1) redukcí $SnCl_2$ jako As^{III} – hnědočerný elementární As

$2As^{V}O_4^{3-} + 5Sn^{II}Cl_4^{2-} + 16HCl \rightarrow 2As^0 + 5SnCl_6^{2-} + 8H_2O + 6Cl^-$

2) s molybdenanem amonným ⇒ žlutá sraženina

$(NH_4)_3[As(Mo_3O_{10})_4]$ – v kys. prostředí HNO_3,

Ruší: PO_4^{3-}

ROZLIŠENÍ $As^{III}O_2^-$ x $As^{V}O_4^{3-}$ $AgNO_3$

$As^{III}O_2^-$: žlutá sraž. Ag_3AsO_3 rozp. v HNO_3 a NH_3

$As^{V}O_4^{3-}$: čokoládově hnědá Ag_3AsO_4 — " —

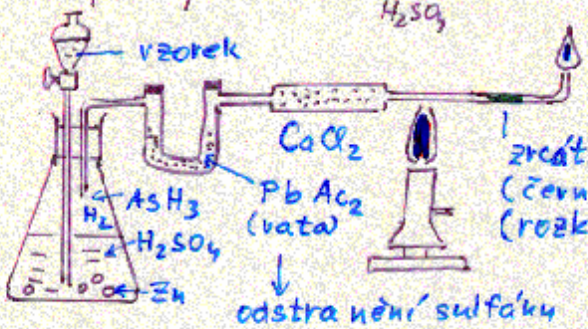
PDF vytvořeno zkušební verzí pdfFactory Pro www.fineprint.cz

As - toxicita, jedy, kriminalistika

SPOLEČNÉ REAKCE SLOUČENIN ARSENU - REDUKCE NA ARSENOVODÍK (ARSIN, ARSAN) AsH_3

1) MARSHOVA - LIEBIGOVA ZKOUŠKA - OFICIÁLNÍ DŮKAZ

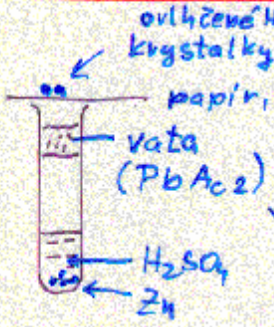
$(As^V, As^{III}, As^0) + Zn \xrightarrow[H_2SO_4]{H^+} Zn^{2+} + AsH_3$ (plyn)



- hoří $H_2 + AsH_3$ modrý plamínek

zrcátko As (černé) (rozklad AsH_3 žárem)

2) GUTZEITOVA ZKOUŠKA AsH_3



AsH_3 barví papírek s $AgNO_3$ žlutě (arsenid Ag_3As) a poté černá rozkladem

$AsAg_3 \cdot AgNO_3 \rightleftarrows 6Ag + H_3AsO_3 + 3HNO_3$

$B(OH)_4^-$: boritanový anion: $B(OH)_3 + H_2O \rightleftarrows H^+ B(OH)_4^-$

jednosytná kyselina $pK = 10$

RUŠÍ Cu^{2+}

1) Plamenová zkouška - zelený plamen

$\lambda = 548{,}1$ a $519{,}3$ nm

1a) Plam. zk. těkavých esterů - zelený plamen

$B(OH)_3 + 3C_2H_5OH \rightleftarrows B(OC_2H_5)_3 + 3H_2O$

PDF vytvořeno zkušební verzí pdfFactory Pro www.fineprint.cz

3) s kurkuminem (kurkumový papírek)
červený rozpustný komplex 1:1 ve slabě kys. prostř.
(červenohnědé zbarvení papírku, slepý pokus - žlutá)
Kapka alkal. hydroxidu → temně zelená

CO_3^{2-}: s minerálními kyselinami: $CO_3^{2-} + H^+ \rightleftarrows HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_2 + H_2O$

$CO_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3 + H_2O$

Ruší: SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, HS^-, CN^- → plyny

Odstranění rušení – rozklad kys. chromsírovou (K_2CrO_4 v H_2SO_4) =>
=> oxidace rušících aniontů na netěkavé sloučeniny.
(také $KMnO_4$)

SKUPINA NEROZPUSTNÝCH Ag – SOLÍ VE 2M-HNO_3

V prostředí 2M-HNO_3 se sráží:

AgCl, AgSCN – bílá s.	Cl^-, Br^-, SCN^- – stálé v H^+, OH^- n.
AgBr – nažloutlá s.	I^- v H^+ oxidace => I_2 (žlutá)
AgI – žlutá s.	HS^-, S^{2-} – hydrolýza => H_2S,
Ag_2S – černá s.	poly sulfidy

E_0 – standardní potenciály redox. reakcí
$Cl_2 / 2Cl^-$ ~ +1,36 V; $Br_2 / 2Br^-$ ~ +1,07 V; $I_2 / 2I^-$ ~ 0,58 V

Cl^-: 1) $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$ $\quad AgCl + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+$

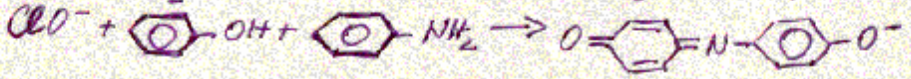
PDF vytvořeno zkušební verzí pdfFactory Pro www.fineprint.cz

2) s DENIGESOVÝM ČINIDLEM (směs fenolu a anilinu)

v konc. H_2SO_4 se Cl^- oxiduje $KMnO_4$ na Cl_2

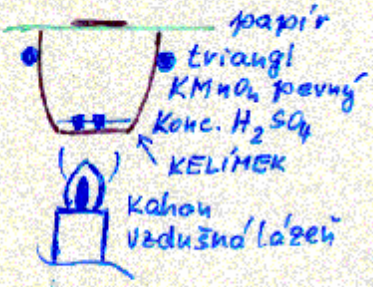
$$2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+ \rightarrow 5Cl_2 + 8H_2O + 2Mn^{2+}$$

$$Cl_2 + 2OH^- \rightarrow ClO^- + Cl^- + H_2O \text{ (disproporcion.)}$$



kapka 1M NaOH
+ kapka DENIGESOVA ČINIDLA

INDOFENOL (MODRÝ V OH^- PROSTŘ.)



také provedení s pipetkou:
nad kelímkem pipetka s kapkou NaOH - absorbce $Cl_2 \rightarrow ClO^-$
- vyfoukout na kap. desku s DENIGESOVÝM ČINIDLEM

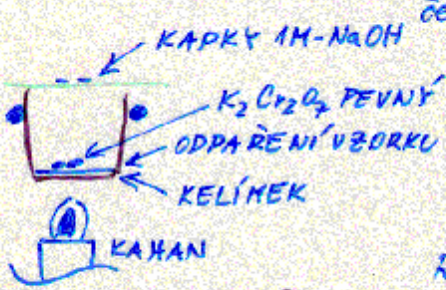
$2Br^- \rightarrow Br_2$, $2I^- \rightarrow I_2$
barví suchou část papíru hnědě, fialově, NEPŘECHÁZEJÍ NA BrO^-, IO^-

3) tvorba CHROMYLCHLORIDU

v bezvodém prostř. (konc. H_2SO_4):

$$4Cl^- + Cr_2O_7^{2-} + 6H^+ \rightleftharpoons 2CrO_2Cl_2 + 3H_2O$$

červenohnědý, těkavý



Na papíře reakce s OH^-:

$$CrO_2Cl_2 + 4OH^- \rightleftharpoons CrO_4^{2-} + 2Cl^- + 2H_2O$$

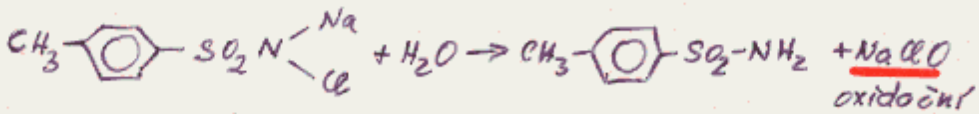
papír se zbarví žlutě

RUŠÍ: NO_2^-, $NO_3^- \Rightarrow NOCl$

$$6Br^-(I^-) + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 3Br_2(I_2) + 7H_2O$$

PDF vytvořeno zkušební verzí pdfFactory Pro www.fineprint.cz

Br^-: oxidací na Br_2 chloraminem T



N-monochlor-sulfonamid sodný

Br_2 - žluté, hnědé zbarvení roztoků – extrakce do chloroformu $CHCl_3$

Ruší: SCN^-, I^- (nadbytek)

V přítomnosti **I^-** nejdříve oxidace na I_2 (hnědé zbarvení vodné fáze – fialové v CCl_3H), pak $I_2 \rightarrow IO_3^-$ (bezbarvý) a nakonec Br_2.

$SCN^- \rightarrow (CN)_2$ – DIKYAN – jedovatý

I^-: oxidací na I_2 dusitanem sodným

$$2I^- + NO_2^- + 2H^+ \longrightarrow I_2 + H_2O + NO$$

pěnivý dusitan

Důkaz I_2: a) extrakce do CCl_4 nebo $CHCl_3$ - fial.
b) škrobovým roztokem - modrá
c) jodido-škrob. papírek - –"–

Ruší: $S_2O_3^{2-}$

SCN^-: s chloridem železitým – v kyselém prostředí

Ruší: F^-, $H_2PO_4^-$ (nadbytek)

$[Fe\,NCS]^{2+}$ $[Fe(NCS)_2]^+$ červené komplexy

HS^-: 1) s Pb^{2+} => PbS
S^{2-}: 2) s nitroprussidem $\Rightarrow [Fe''(CN)_5NOS]^{4-}$ fialový komplex

PDF vytvořeno zkušební verzí pdfFactory Pro www.fineprint.cz

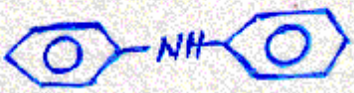
SKUPINA ANIONTŮ NO_3^-, NO_2^-, ClO_4^-

NO_3^-, ClO_4^- – v roztocích stálé, oxidační vlastnosti pouze soli v pevném stavu nebo koncentrované kyseliny

NETVOŘÍ: – KOMPLEXY
– SRAŽENINY

NO_3^- ~ analogie Na^+ – rozpustné soli
ClO_4^- ~ velký objem, malý náboj, tvorba iontových asociátů s bazickými barvivy

NO_2^- – oxidační vlastnosti ($2I^- \rightarrow I_2$)
– vzdušným O_2 se oxidují na NO_3^-

NO_3^-: 1) s difenylaminem 

modrý oxidační produkt (v konc. H_2SO_4)
RUŠÍ: NO_2^-, CrO_4^{2-}, MnO_4^-, Fe^{3+}, I^-, IO_3^- (vyluč. I_2)
(oxidační činidla)

2) tvorba azobarviva po redukci Zn na NO_2^-

V prostředí HAc se NO_3^- redukují práškem Zn na NO_2^- – důkaz diazotační a kopulační reakcí za vzniku azobarviva. RUŠÍ: NO_2^- odstraníme:

a) močovinou v prostředí 1M H_2SO_4:

$$2HNO_2 + CO(NH_2)_2 \rightarrow 2N_2 + CO_2 + H_2O$$

b) jodidem draselným v prostředí kys. octové (80%-ní)

$$2NO_2^- + 2I^- + 4H^+ \rightarrow 2NO + I_2 + 2H_2O$$

PDF vytvořeno zkušební verzí pdfFactory Pro www.fineprint.cz

c) azidem sodným (slabě kys. prostř.)

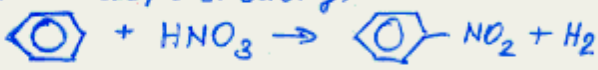
$HN_3 + NO_2^- + H^+ \longrightarrow N_2 + N_2O + H_2O$

d) amonnými solemi (kys. prostředí)

$NH_4^+ + NO_2^- \longrightarrow N_2 + 2H_2O$

vedlejší reakce!!: $3HNO_2 \longrightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O$

3) nitračními reakcemi v kys. prostředí (konc. H_2SO_4)
žluté až oranžové sloučeniny charakter. zápachu
(nutné slepé zkoušky)



NO_2^- NERUŠÍ - barví pouze H_2SO_4 oranžově
RUŠÍ I^- - odstranit srážením $Pb(Ac)_2$

NITRACE dalších sloučenin:
- kyselina fenolsulfonová, fenol 2,4-disulfonová,
α-naftolsulfonová, α-naftylamin (červenofialový)
pyrokatechin (zelený), m-fenylendiamin (žl., červený)
kys. chromotropová!

4) Redukční reakce - zinkem nebo DEVARDOVOU slitinou
(Cu - Zn - Al) v alkal. prostředí => NH_3
RUŠÍ: NO_2^-, CN^-.

PŘÍMÝ DŮKAZ - nitrační reakce po odstranění halogenidů síranem stříbrným

Postup při redoxních reakcích:
a) pozitivní reakce s difenylaminem (důkaz oxid. vl.)
b) redukcí Zn v OH^- prostř. vzniká NH_3 (důkaz dusíku)

PDF vytvořeno zkušební verzí pdfFactory Pro www.fineprint.cz

c) pomocí KI prověřit případnou přítomnost NO_2^- a při pozitivní reakci je odstranit.

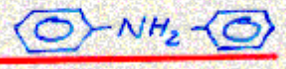
d) redukcí Zn v HAc převést NO_3^- na HNO_2 a NO_2^- dokázat tvorbou azobarviva.

NO_2^- : $3HNO_2 \longrightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O$ (nestálá)

1) s KI – oxidace I^- na jód.

$$2NO_2^- + 2I^- + 4H^+ \longrightarrow 2NO + I_2 + 2H_2O$$

Je to důkaz NO_2^- vedle NO_3^-. Probíhá okamžitě na rozdíl od $Cr_2O_7^{2-}$ nebo ClO_3^-.

2) s difenylaminem  oxidace na d. modrý

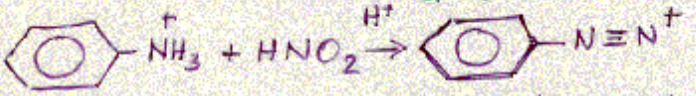
RUŠÍ: NO_3^-, $Cr_2O_7^-$ a j.

3) s $KMnO_4$ – redukce na Mn^{2+}

$$5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ \longrightarrow 5NO_3^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$

4) Diazotačními reakcemi HNO_2, s pojenými s kopulacemi na azobarviva

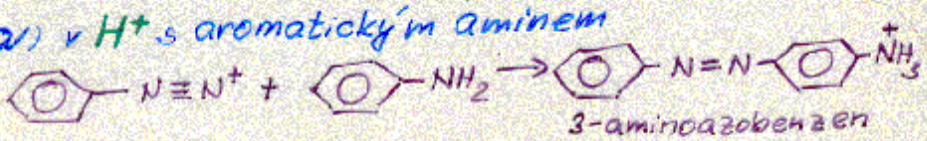
diazotace



anilinium — benzendiazonium

kopulace

a) v H^+ s aromatickým aminem



3-aminoazobenzen

PDF vytvořeno zkušební verzí pdfFactory Pro www.fineprint.cz

GRAVIMETRIE

základní metoda, klasická

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

Analytické váhy (rovnoram. dvojstr. páka + kyvadlo): - citlivost
- správnost

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

- vztlaková síla (redukce vážení na vzduchoprázdno)

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

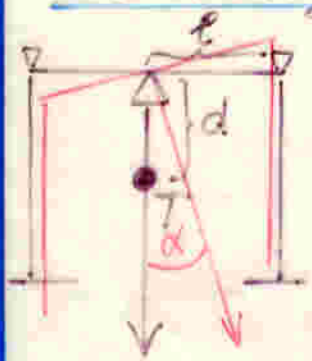
m_x - skutečná hmotnost
z - hm. závaží
s_x, s_z - hustoty m_x a z
σ - hustota vzduchu

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

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

0,5g látky = vztlak 0,08 mg.

- další vlivy: - vzdušná vlhkost: adsorpce H_2O, časový faktor
- otisky prstů: pinzeta, kleště
- hygroskopické látky: zabroušené váženky
- elektrický náboj: práškovité nevodivé látky, suché sklo
- závaží (relativní kalibrace - standardy)
- postup při vážení: aretace, otevírání..... nepřetěžovat!!



2) citlivost $c = \frac{\Delta n}{\Delta z}$ $c = \frac{l}{G \cdot d}$

l - délka vahadla
G - tíha -"-
d - vzdál. těžiště od osy ot.

Analyt. váhy: (netlumené)
tlumené — poloautomatické
automatické

Výrobci: SARTORIUS, METTLER, PRECISA
elektronické váhy digitální

SRÁŽENÍ

- klasická separační gravimetrická metoda
- preparace čistých sloučenin

nerozpustnost sraženiny × ztráta (< 0,1 mg)
rozpustnost sraženiny ~ koncentrace nasyc. ⊙ nad sraženinou
málo rozpust. soli ~ silné elektrolyty ~ dokonalá disociace

$$(M_m B_n)_s \rightleftharpoons m M^{n+} + n B^{m-}$$

$$K = \frac{a_M^m \cdot a_B^n}{a_{M_m B_n}}$$ ← jednotková aktivita tuhé fáze zahrnuta do konstanty

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

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

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

Výpočet rozpustnosti čistých látek

$c_M < 10^{-3}$ mol·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. H_2O za nepřítomnosti dalších iontů

obecně $M_m B_n \Rightarrow K_s = [M^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n = (m \cdot c)^m \cdot (n \cdot c)^n$

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

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

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

$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$

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

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

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

Příklad: Jaká je rozpustnost Ag_2CrO_4 v H_2O?

$Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$

$K_s = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}] = 1,12 \cdot 10^{-12}$

$c = \sqrt[3]{K_s / 4} \Rightarrow c(Ag_2CrO_4) = \sqrt[3]{1,12 \cdot 10^{-12} / 4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \, mol \cdot l^{-1}$

$[Ag^+] = 2 \cdot c(Ag_2CrO_4) = 1,32 \cdot 10^{-4} \, mol \cdot l^{-1}$

Faktory ovlivňující rozpustnost

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

① Vliv vlastních iontů° – přebytek srážedla

M^+B^- 1) nadbytek srážedla M^+: $[B] = K_s / [M]$ $c_{MB} = [B]$

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

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

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

při srážení Ag^+ nadbytkem NaCl: $[Cl^-] = 10^{-4}\ mol \cdot l^{-1} \Rightarrow$

$[Ag^+] = 10^{-6}\ mol \cdot l^{-1} \Rightarrow$ i promývání sráženiny ne vodou, ale zředěným ⊙ srážedla,

✗ velký nadbytek $\Rightarrow$ tvorba komplexů° $\Rightarrow$ rozpouštění

$[Cl^-] > 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1} \Rightarrow AgCl + Cl^- \rightleftarrows [AgCl_2]^-$

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

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

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

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

$= 10^{-4}\ M$ ⊙ SO_4^{2-}

② Vliv pH a tvorby komplexů

Vedlejší rovnováhy → rozpustné komplexy (hydroxokomplexy kationtů°, protonizace aniontů°).

$M^+ + B^- \rightleftarrows MB\downarrow$ rozpouštění tuhé fáze

$M^+ + B^- \xrightarrow{+H^+} HB$

$M^+ + B^- \xrightarrow{+OH^-} MOH$

Kyseliny a zásady zvyšují rozpustnost sraženin

CO_3^{2-}, PO_4^{2-}, AsO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, F^-, S^{2-}, $C_2O_4^{2-}$

$CaC_2O_4^{2-} \rightleftharpoons Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}$ $\quad C_2O_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HC_2O_4^-$

$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$ $\quad SO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HSO_4^{2-}$

c(M) c(B)

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

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

α - koeficienty vedlejších reakcí

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

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

Příklad: dvojsytná kyselina: $H_2B \rightleftharpoons HB^- + H^+$ $\quad K_1 = [H^+] \cdot \frac{[HB^-]}{[H_2B]}$

$HB^- \rightleftharpoons B^{2-} + H^+$ $\quad K_2 = [H^+] \cdot \frac{[B^{2-}]}{[HB^-]}$

$\alpha_{B(H)} = \frac{1}{[B]}\{[B] + [HB] + [H_2B]\} =$

$= \frac{1}{[B]}\left\{[B] + [B]\cdot[H]\cdot\frac{1}{K_2} + [HB]\cdot[H]\cdot\frac{1}{K_1}\right\} = \frac{1}{[B]}\left\{[B] + [B]\cdot[H]\cdot\frac{1}{K_2} + \right.$

$\left. + [B]\cdot[H]^2\cdot\frac{1}{K_1K_2}\right\} = 1 + \frac{[H]}{K_2} + \frac{[H]^2}{K_1K_2}$

Příklad: Jaká je rozpustnost CaF_2 v 0,01M-HCl? $K_{HF} = 6\cdot10^{-4}$, $K_s(CaF_2) = 4\cdot10^{-11}$, $F^- + H^+ \rightleftharpoons HF \Rightarrow \alpha_{F^-} = \left\{1 + \frac{[H^+]}{K_{HF}}\right\}$

$\alpha_F = 1 + (6\cdot10^{-4})^{-1}\cdot[10^{-2}] \doteq 18$; $\quad c(CaF_2) = \sqrt[3]{K_s'/4} = \sqrt[3]{K_s\cdot\alpha_F^2/4} =$

$= \sqrt[3]{K_s/4}\cdot\sqrt[3]{\alpha_F^2} = 2{,}16\cdot10^{-4}\cdot 312^{1/3} = 2{,}15\cdot10^{-4}\cdot 6{,}78 = 0{,}0015\ M$

Příklad: Vypočtěte rozpustnost AgI v 0,01M-NH_3.

$K_S(AgI) = 1{,}00 \cdot 10^{-16}$ $\quad \beta_1 = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{[Ag^+][NH_3]} = 10^{3,4}$ $(\log \beta_1 = 3{,}4)$

$K_S(AgI) = [Ag^+] \cdot [I^-]$

$K_S'(AgI) = K_S(AgI) \cdot \alpha_{Ag}$ $\quad \beta_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} = 10^{7,2}$ $(\log \beta_2 = 7{,}2)$

$$c'(AgI) = \sqrt{K_S'} = \sqrt{K_S \cdot \alpha_{Ag}} = \sqrt{K_S} \cdot \{1 + \beta_1 [NH_3] + \beta_2 [NH_3]^2\}^{\frac{1}{2}} =$$

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

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

Příklad: Vypočítejte molární rozpustnost $BaCO_3$ při pH = 6 a I = 0,1 ($pK_S = 8{,}09$; $pK_1 = 6{,}15$; $pK_2 = 9{,}99$)

$$K_S = [Ba^{2+}][CO_3^{2-}]; \quad K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}; \quad K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

$$\alpha(CO_3^{2-}) = 1 + [H^+] \cdot K_2^{-1} + [H^+]^2 \cdot K_1^{-1} \cdot K_2^{-1} = 1 + 10^{-6} \cdot 10^{9,99} +$$
$$+ 10^{-12} \cdot 10^{6,15} \cdot 10^{9,99} = 1 + 10^{3,99} + 10^{4,14} = 10^{4,37}$$

$K_S' = K_S \cdot \alpha(CO_3^{2-}) = 10^{-8,09} \cdot 10^{4,37} = 10^{-3,72}$

$c(BaCO_3) = \sqrt{K_S'} = 1{,}38 \cdot 10^{-2} M$

Rozpouštění $BaCO_3$ v H_2O, pH se ovlivní, postup iterační

1) Zanedbání hydrolýzy $\Rightarrow$ $c(BaCO_3) = c(CO_3^{2-}) = \sqrt{K_S} =$

$= \sqrt{10^{-8,09}} = 9{,}03 \cdot 10^{-5} M$

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

a) $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$; $K_{CO_3^{2-}} = K_{H_2O} / K_2$

hydrolytická konstanta → $HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_3O^+$ → $K_2 = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]}$

$K_{CO_3^{2-}} = 10^{-14} / 10^{-9,99} = 10^{-4,01}$

b) $HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$ – zanedbáme, protože (pro výpočet pH)

$K_{HCO_3^-} = 10^{-7,85} \ll K_{CO_3^{2-}} = 10^{-4,01}$

c) pH slabé kyseliny : $[H^+]^2 + [H^+] \cdot K_2 - K_2 \cdot c(HCO_3^-) = 0$

upravíme ⇒ $[OH^-]^2 + [OH^-] \cdot K_{CO_3^{2-}} - K_{CO_3^{2-}} \cdot c(CO_3^{2-}) = 0$

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

3) Zjistíme hodnotu podm. souč. rozp. K_s' a $c(BaCO_3)$

$\alpha_{CO_3^{2-}} = 1 + [H^+] K_2^{-1} + [H^+]^2 \cdot K_1^{-1} \cdot K_2^{-1} = 1 + 10^{0,23} + 10^{-3,38} = 2,70 =$

$= 10^{0,43}$ ⇒ $K_s' = K_s \cdot \alpha_{CO_3^{2-}} = 10^{-8,09} \cdot 10^{0,43} = 10^{-7,66}$

$c(BaCO_3) = \sqrt{K_s'} = 1,48 \cdot 10^{-4} M$ ✗ $\sqrt{K_s} = 9,03 \cdot 10^{-5} M$

4) Opakujeme výpočet pH podle 2c) s $c(CO_3^{2-}) = 1,48 \cdot 10^{-4}$

Dostaneme $pH = 9,90$, $K_s' = 10^{-7,74}$, $c(BaCO_3) = 1,35 \cdot 10^{-4} M$, další aproximace dává $c(BaCO_3) = 1,32 \cdot 10^{-4}$

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

a) $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$; $K_{CO_3^{2-}} = K_{H_2O} / K_2$

hydrolytická konstanta → $HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_3O^+$ → $K_2 = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]}$

$K_{CO_3^{2-}} = 10^{-14} / 10^{-9,99} = 10^{-4,01}$

b) $HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$ – zanedbáme, protože (pro výpočet pH)

$K_{HCO_3^-} = 10^{-7,85} \ll K_{CO_3^{2-}} = 10^{-4,01}$

c) pH slabé kyseliny : $[H^+]^2 + [H^+] \cdot K_2 - K_2 \cdot c(HCO_3^-) = 0$

upravíme ⇒ $[OH^-]^2 + [OH^-] \cdot K_{CO_3^{2-}} - K_{CO_3^{2-}} \cdot c(CO_3^{2-}) = 0$

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

3) Zjistíme hodnotu podm. souč. rozp. K_S' a $c(BaCO_3)$

$\alpha_{CO_3^{2-}} = 1 + [H^+] K_2^{-1} + [H^+]^2 \cdot K_1^{-1} \cdot K_2^{-1} = 1 + 10^{0,23} + 10^{-3,38} = 2,70 =$

$= 10^{0,43}$ ⇒ $K_S' = K_S \cdot \alpha_{CO_3^{2-}} = 10^{-8,09} \cdot 10^{0,43} = 10^{-7,66}$

$c(BaCO_3) = \sqrt{K_S'} = 1,48 \cdot 10^{-4} M$ ✗ $\sqrt{K_S} = 9,03 \cdot 10^{-5} M$

4) Opakujeme výpočet pH podle 2c) s $c(CO_3^{2-}) = 1,48 \cdot 10^{-4}$

Dostaneme $pH = 9,90$, $K_S' = 10^{-7,74}$, $c(BaCO_3) =$

$= 1,35 \cdot 10^{-4} M$, další aproximace dává $c(BaCO_3) = 1,32 \cdot 10^{-4}$

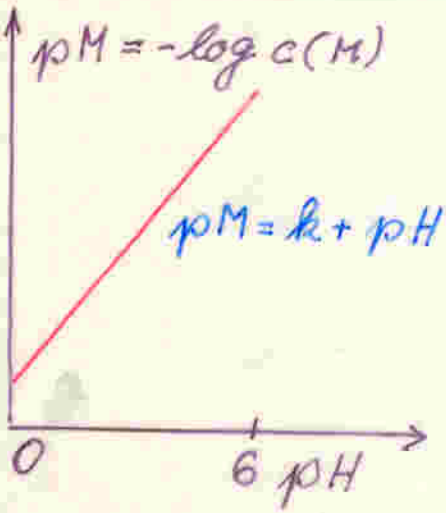
Závislost rozpustnosti sulfidů na pH – podstata klasického „sirovodíkového" dělení kationtů.

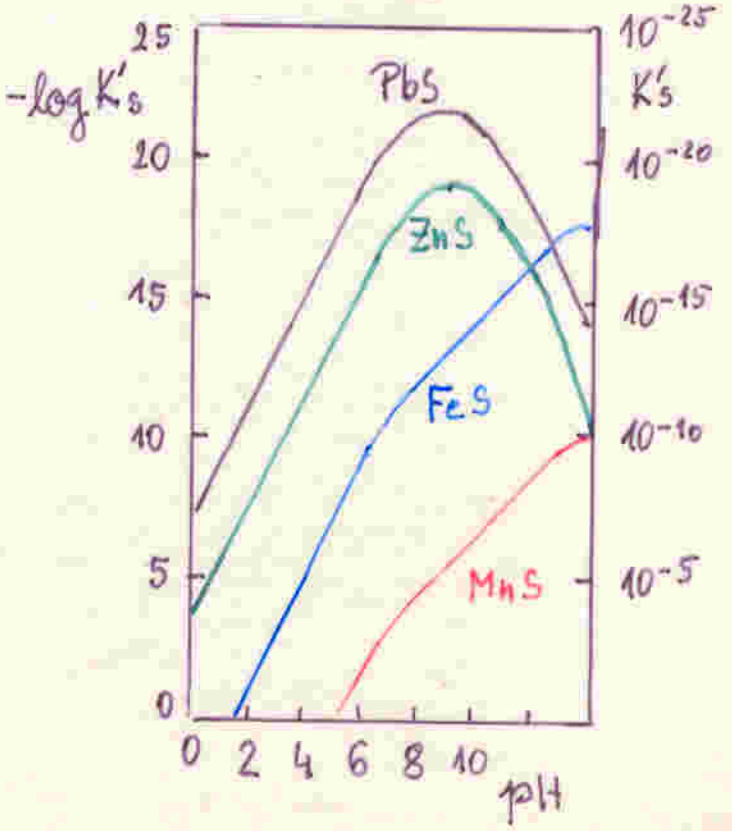
Sulfid MS: $c(M) = c(MS) = \sqrt[2]{K_S'} = \sqrt{K_S \cdot \alpha(S)}$

podmínka okrajová: $pH \leq 6$ – zjednodušení $\Rightarrow \alpha(S)$
zahrnuje jen 1 člen: $\alpha = \cancel{1} + (K_1 \cdot K_2)^{-1} \cdot [H^+]^2$
K_1, K_2 – disoc. konst. H_2S a HS^-, hydrolýza M se zanedbává

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

$$pM = \frac{1}{2} pK_S - \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) + pH$$





$$K_S' = K_S \cdot \alpha_M \cdot \alpha_S$$

Vliv tvorby komplexů s vlastními ionty na rozpustnost

M - kation, B - anion, ligand, MB - málo rozpustná sloučenina

$$c(M) = c(MB) = [M] + [(MB)_r] + \underbrace{[MB_2] + \cdots + [MB_m]}_{\text{rozpustné komplexy}}$$

$(MB)_r$ - rozpustný, nedisociovaný podíl sloučeniny MB

$$\beta_{MB} \text{ - konstanta stability} = \frac{[(MB_r)]}{[M][B]} = \frac{[(MB)_r]}{K_s} = \beta_1$$

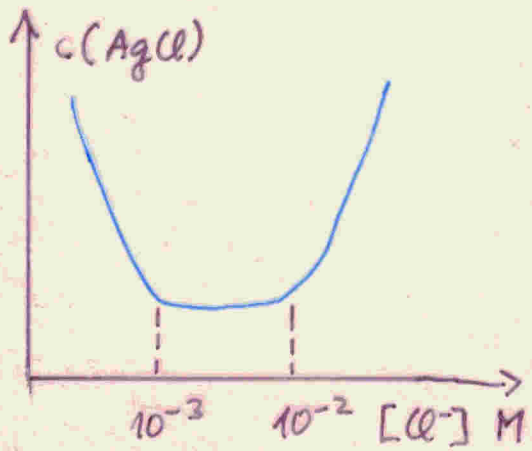
$$K_s' = c(M) \cdot [B] = K_s \cdot \alpha_M = K_s \{1 + \beta_1[B] + \beta_2[B]^2 + \cdots + \beta_n[B]^n\}$$

$$c(M) = c(MB) = K_s \{[B]^{-1} + \beta_1 + \beta_2[B] + \cdots + \beta_n[B]^{M-1}\}$$

Vztah pro výpočet rozpustnosti MB za přítomnosti nadbytku srážedla.

Příklad: AgCl, K_s, β_1, rozp. komplexy $[AgCl_2]^+$ (β_2), $[AgCl_3]^+$ (β_3), $[AgCl_4]^+$ (β_4)

$$c(AgCl) = c(Ag) = K_s \{[Cl^-]^{-1} + \beta_1 + \beta_2[Cl^-] + \beta_3[Cl^-]^2 + \beta_4[Cl^-]^3\}$$



Závislost rozpustnosti hydroxidů na pH

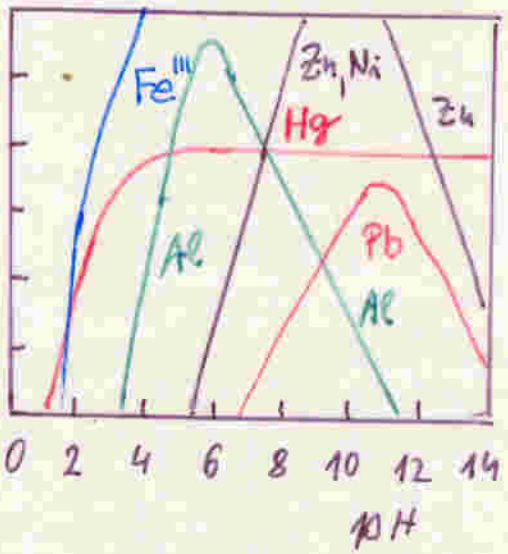
$$c(M(OH)_n) = c(M) = K_s \left\{ [OH^-]^{-n} + \beta_1^{OH} [OH^-]^{(1-n)} + \dots + \beta_N^{OH} [OH^-]^{(N-n)} \right\}$$

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

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

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

$$\left. + [H^+]^{n-2} \cdot \frac{\beta_2^{OH}}{K_v^{n-2}} \dots \right\}$$



Hydroxidy trojmocných kovů jsou méně rozpustné než hydroxidy dvojmocných.

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

③ Vliv iontové síly (vliv cizích iontů) - indiferentní elektrolyt

1) $\log y_{\pm} = 0{,}5 z_M \cdot z_B \cdot \sqrt{I} / (1+\sqrt{I})$

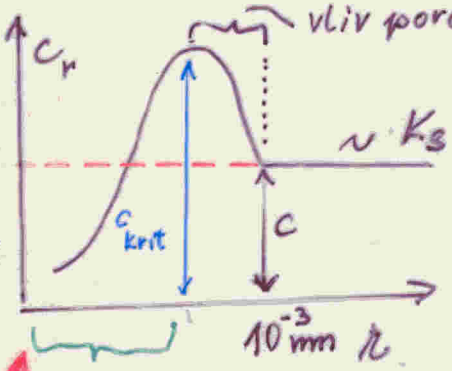
2) $(K_s)_T = [M^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n \cdot y_M^m \cdot y_B^n = K_s \cdot y_{\pm}^{m+n}$

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

1)+2)+3) $\Rightarrow$ $\log c = \log c_0 + 0{,}5 z_M z_B \sqrt{I}$ (c_0 pro $I \leq 10^{-4}$)

Rozpustnost látek se zvětšuje se stoupající koncentrací „cizích" iontů v ⊙-u.

④ Vliv velikosti částic sraženiny



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

zrání sraženiny

koloidní disperze - náboj adsorbovaných iontů snižuje rozpust.

$\ln\left(\frac{c_r}{c}\right) = \frac{a}{r} - \frac{b}{r^4}$ ‖ $\ln \frac{c_2}{c_1} = \frac{2\sigma M}{RT\rho}\left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right)$

OSTWALD - FREUNDLICH

⑤ Vliv rozpouštědla

Organická rozpouštědla snižují rozpustnost anorg. látek.

Příklad: $CaSO_4$ v 50% EtOH kvantitativně

LiCl rozp. v amylalkoholu, KCl a NaCl nikoliv

Vliv roste s nábojem iontů

VLASTNOSTI SRAŽENIN

Závisejí na: - chemickém složení
- prostředí
- způsobu srážení

Druhy sraženin: - koloidní (síra)
- želatinová ($Fe(OH)_3$)
- hrudkovitá ($AgCl$)
- krystalická: - jemné ($BaSO_4$)
- hrubé ($PbCl_2$)

Krystalická s. vhodnější: - lépe se filtruje
- čistší než amorfní

Požadavky na sraženinu: filtrovatelnost, snadné sušení a žíhání na definovaný stav

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

Velké částice rostou na úkor malých

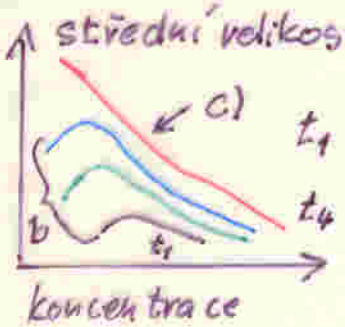
a) Rychlost vylučování sraženiny (Weimarn)

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

c' - okamžitá konc. přesyceného roztoku
c - rozpustnost

b) Střední velikost částic závisí na původní koncentraci ⊙. (Weimarn)

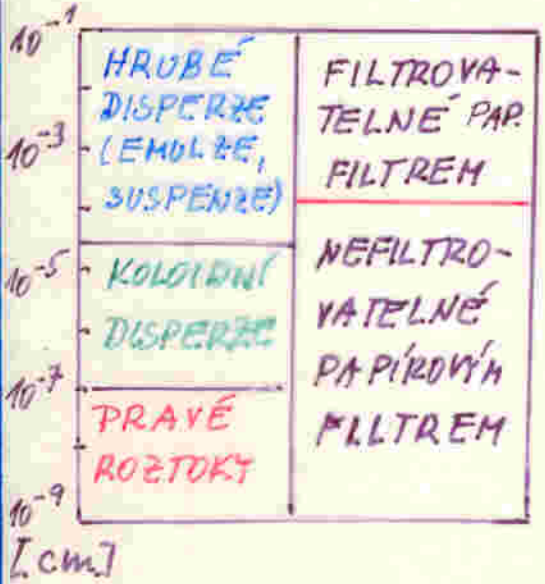
velmi zředěné ⊙ - velmi jemné sraž.
velmi konc. ⊙ - opět jemné částice
Rozpustnější látky - větší částice
t - čas - (doba zrání)



$t_1 < t_2 < t_3 < t_4$

c) Střední velikost částic roste s dobou, po kterou byla ponechána sraženina v mateční m roztoku

Stárnutí (zrání) sedlin ⊖ malé → velké krystaly



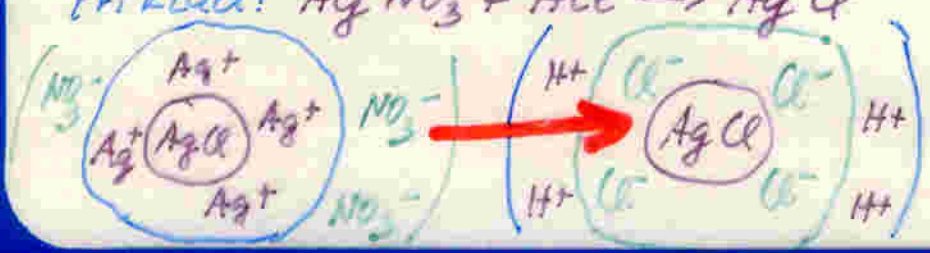
⊖ nedokonalé → dokonalejší krystaly
⊖ metastabilní modifikace → stabilní (aragonit → kalcit)
⊖ změna počtu mol. kryst. H_2O ($CaC_2O_4 \cdot 3H_2O + CaC_2O_4 \cdot 2H_2O \rightarrow CaC_2O_4 \cdot H_2O$)
⊖ dehydratace sraženin (hydrat. oxidy Fe, Ti, Sn, Al, Zr, Th)
⊖ polymerace (CoS, NiS)

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

Příklad: $AgNO_3 + HCl \rightarrow AgCl$



změna náboje micely v tzv. IZOELEKTRICKÉM BODĚ x bod ekvivalence

Koagulace

Souhlasné náboje micel ✗ shlukování
nadbytkem elektrolytu se rozruší dvojvrstva =>
micely koagulují
Koagul. účinek roste s nábojem ($AlCl_3$ >> NH_4Cl, 1000x)
✗ přednost amonným solím - lze odkouřit
stabilita disperze - poutání mol. H_2O =>
- Lyofobní koloidy - nestálé (As_2S_3, S, Au, Ag ✗)
- Lyofilní koloidy - stálé (škrob, želatina, proteiny, $Al_2O_3 \cdot xH_2O$, $SiO_2 \cdot xH_2O$)
(ochranné koloidy)

Peptizace - opak koagulace

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

Znečištění sraženin

- spolusrážení (koprecipitace)
- dodatečné srážení (indukované)

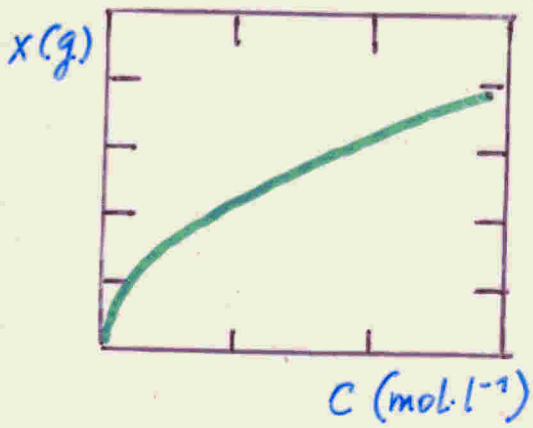
spolusrážení → adsorpce
→ okluze
→ inkluze
→ směsné krystaly

a) adsorpce: závisí na < koncentraci adsorbov. látek
< vlastnostech ads. l.
< vlastnostech sraženiny

Paneth-Fajans: nejvíce se adsorbují ionty vlastní a tvořící málo rozp. lát.
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

FREUNDLICHOVA adsorpční izoterma

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



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

znečištění sraženiny je úměrné povrchu ⇒ koagulované koloidní disperze ✗ hrubě kryst. sraženiny

b) **okluze** - mechanické strhávání cizích součástí roztoku při srážení a narůstání krystalů sraž. kolem nečistoty. ~ koncentraci ☺ a ~ rychlosti sráž.

c) **inkluze** - mechanické uzavření matečného roztoku při růstu krystalů

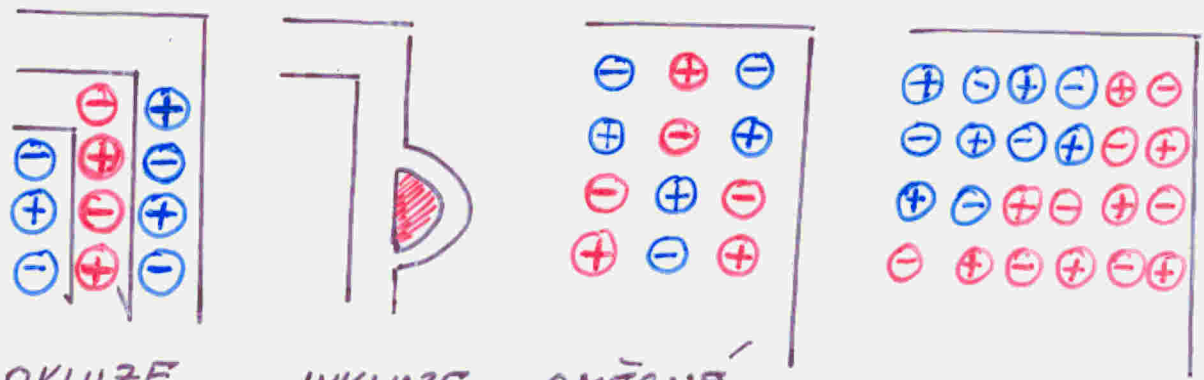
d) **směsné krystaly** - izomorfní zastupování iontů při $\Delta r_{iontu} < 10\text{-}15\%$ a stejné kryst. soustavě tzv. tuhé roztoky. Přednost iontů se stejnými velikostmi náboje. $AgCl + AgBr$, $Ba(IO_3)_2 + Pb(IO_3)_2$, $BaSO_4 + RaSO_4$, $BaSO_4 + KMnO_4$, $BaSO_4 + KBF_4$) – tzv. mozaika

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

D - rozděl. koef, c_1, c_2 - koncentrace izomorfních složek, t - sraženina, r - roztok, nelze čistit opak. sráž. týmž činidlem

D málo závisí na T (K), ✗ srážení, na koncentraci

Typy znečištění



Dodatečné srážení (post precipitace) - indukované
1. původně čistá sraženina: $Ca^{2+} + Ox \rightarrow CaOx$ (Ox - oxalát)
2. po čase z přesyc. ⊙ $MgOx$ sráží $MgOx$
Je proto nutné dodržovat konc. poměry a CaOx brzy odfiltrovat, dtto sulfidy

Klathráty $[Ni(NH_3)_2(CN)_2]$ urnitý benzen

Amorfní sraženiny - koagulací koloidů ⊙ → gely
velký specifický povrch => velká sorpce
koagulace při nízkém elektrolytu - již z tento znečištěné
Filtrace - ihned, promývat elektrolytem (peptizace!!)

Snížení koprecipitace - vhodným postupem

Zásady srážení

1) Srážení z horkých roztoků - lepší tvorba dokonalé kryst. mřížky bez cizích iontů. Před filtrací ochladit v případě rozpustnějších sraženin (např. $MgNH_4PO_4$)

2) Srážení z dostatečně zředěných roztoků. Opakované srážení (2x) (hydroxidy). Snížení koprecipitace kationtů na sraž. A^+B^- srážením aniontem B^- a naopak.

3) Srážecí činidlo se přidává zvolna za míchání X lokální zvýšení koncentrace. Tvorba hrubých sedlin s malým povrchem

4) Nechat stát před filtrací - menší okluze x dodatečné srážení !!!

5) Důkladné promytí (horká voda, elektrolyt), koloidy !! Příliš rozp. látky - alkoholem.

POSTUP SRÁŽENÍ

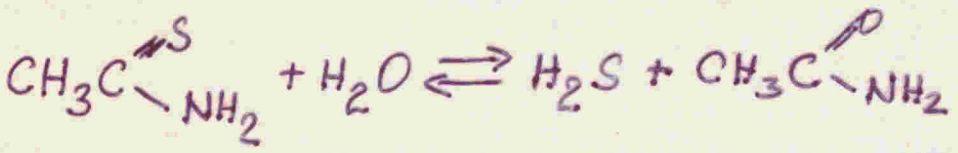
1) Roztok látky určené k analýze upravíme dle návodu (pH, teplota) a srážíme čirým srážedlem

2) Srážení v kádinkách 250-400 ml, vzorek upraven na cca 100 - 200 ml.

3) Srážedlo pomalu z byrety nebo pipety + míchání skleněnou tyčinkou bez gumoré stěrky

4) Po usazení sraženiny zkouška na úplnost srážení.

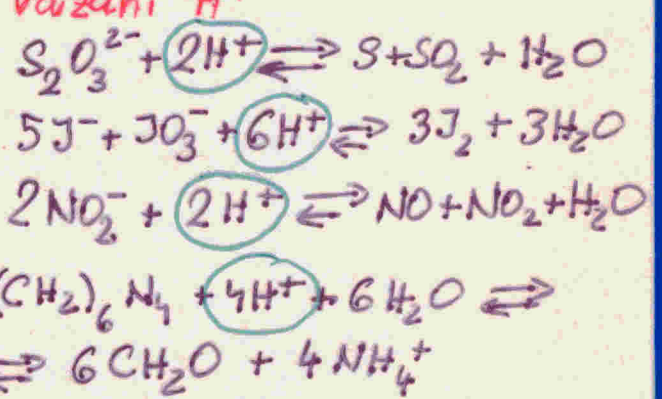
Srážení z homogenního prostředí:
sráž. činidlo vzniká pozvolna a plynule chemickou reakcí
rozklad, hydrolýza
Příklad: srážení sulfidů thioacetamidem (za horka hyd.)



sraž. sulfidů lépe koagulují a méně adsorbují

Příklad: srážení hydroxidů (M^{3+}, M^{4+}) oddělení od M^{2+}

vázání H^+



FILTRACE

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

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

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

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

– povaha filtrované látky

Hydratace – bobtnání lyofilní filtrační hmoty => zpomalení filtrace (zachytí 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 – ucpávání filtru, proto větší pórovitost a filtrace s odsáváním ($p_1 - p_2$).

Filtrace: – papírové filtry kvantitativní (bezpopel.)
čistá celulosa, 0,01 mg popela
barevně odlišené: červená páska (amorfní Fe_2O_3)
žlutá páska (koloidy, sulfidy)
modrá páska (jemná kryst. sraženina, $BaSO_4$)
také černá páska

>10% kys. nebo louhů rozrušuje filtry pop. a nelze filtrovat látky které se redukují při spalování

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

PROMÝVÁNÍ SRAŽENINY

odstranění zbytku matečných louhů - účinná je:
dekantace - promývání v kádince po srážení
Menší objemy vícekrát:

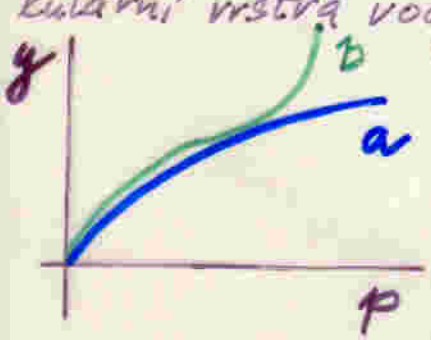
$$c_n = c \cdot \left(\frac{V_1}{V_1 + V_2}\right)^n$$

V_1 - objem filtrátu zadržovaného sraženinou
V_2 - promývací objem., c_n - konc. cizího iontu po n promytí.

Sraženina - iontex - vytěsnit cizí ionty adsorpcí elektrolytu promývacího roztoku. Krystalické sraženiny - promývání roztokem soli o společném iontu se sraženinou
Koloidní sraženiny - roztok elektrolytu zabránit jejich peptizaci. Amonné soli - snadné odstranění žíháním.
Vodou nakonec, alkohol u rozpustnějších sra.

SUŠENÍ

a) na vzduchu
Zbavení přeby tečné vlhkosti až do rovnovážného stavu s tenzí vodních par ve vzduchu při dané teplotě.
Freundlichova adsorpční izoterma $y = a \cdot x^b$. - monomolekulární vrstva vody.



a) nehygroskopické látky
b) hygroskopické látky (více vrstev)
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 exsikátoru - vysoušedla { chemicky (P_2O_5) / adsorpcí (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. analýzu
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

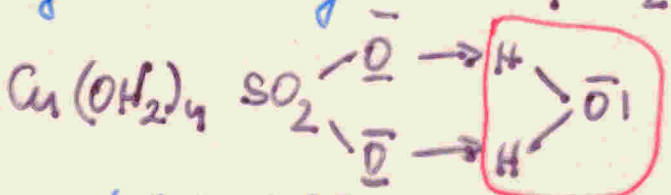
molekulové síta - silikáty Al, Ca, , Al, K, Na,

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

páry alkoholu ~ $CaCl_2$
benzin, chloroform, éter ~ parafin

c) při zvýšené teplotě

sušárny do 180°C, ± 5°C regulace, 105 - 110°C, také ztráta krystalové vody: $CuSO_4 \cdot 5H_2O \rightarrow 4H_2O + CuSO_4 \cdot H_2O$



$CuSO_4 \cdot H_2O \xrightarrow{260°C} CuSO_4 + H_2O$

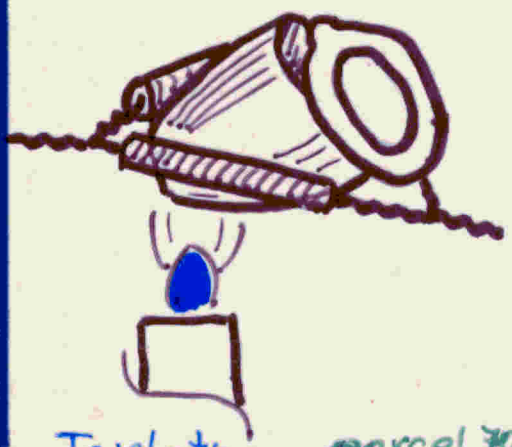
prchání: NH_3, CO_2, SO_2, amonné soli při 150°C, těkavé chloridy
filtrační papír vydrží 150°C.

Sušení do tzv. konstantní váhy - pokud je vysušená sraženina přímo formou k vážení - 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) Vysušení a vyžíhání prázdného kelímku do konstantní hmotnosti (pozvolna, nesvítivý plamen), kleště

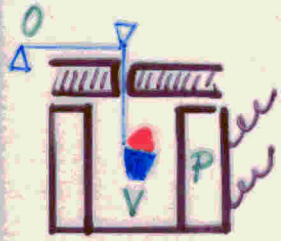
2) Sbalený filtr do kelímku:
   a) vysušit při 70°C v sušárně nebo nad kahanem
   b) spálit (uhelnatí, přístup vzduchu nesmí hořet!!)

Teploty:
Bunsen. k. – porcel. 700° - 800°
Bunsen. k. – Pt 850 - 1000°

Tecluho + 100°C × Buns.
Mecker + 200°C × Buns.

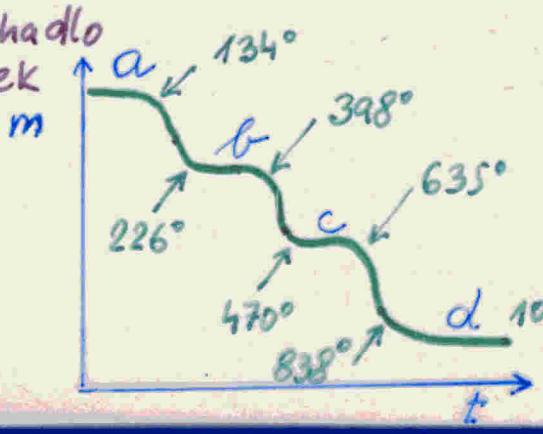
3) žíhat (500 - 1000°C) - kahan, muflová pec. Po ochlazení na 100 - 200°C → do exsikátoru. Do konstantní hmotnosti (± 0.2 mg)

TERMOGRAVIMETRIE (TGA) A DIFERENČNÍ TERMICKÁ ANALÝZA (DTA)



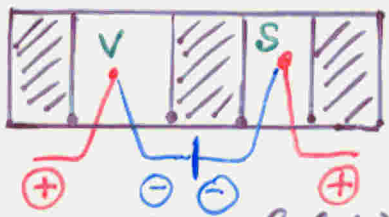
P - pec
O - vahadlo
V - vzorek

a - $CaC_2O_4 \cdot 1H_2O$
b - CaC_2O_4
c - $CaCO_3$
d - CaO



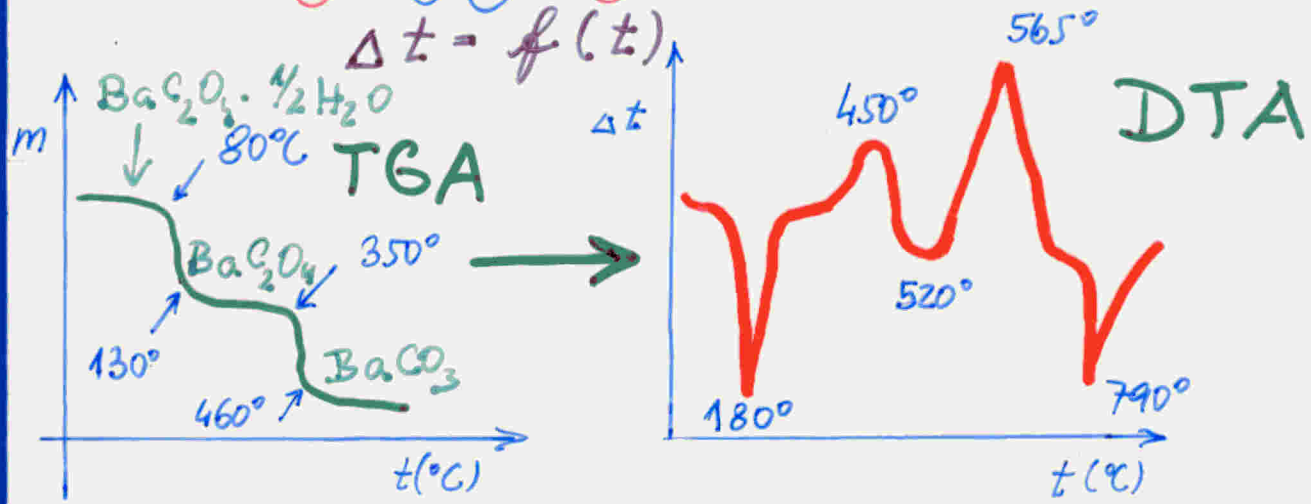
TGA křivka

DTA



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

$\Delta t = f(t)$



180° - ztráta vody (endotermní)
450° - oxidace CO z oxalátu (exotherm)
520° - rozklad oxalátu (endoterm)
565° - oxidace CO z oxal.
790° - rhomb. - hexagon. $BaCO_3$

TYPY VÁŽKOVÝCH STANOVENÍ

a) **Bez použití srážecího činidla** - žíhání solí
Soli těžkých kovů s aniontem těkavé kyseliny
(NO_3^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}) ⇒ CuO, ZnO, Fe_2O_3, Al_2O_3, Cr_2O_3, Bi_2O_3, Sb_2O_3, SnO_2, TiO_2, ZrO_2

b) **Přidáním srážecího činidla**

Srážedla: H_2S, HCl, H_2SO_4, NH_4OH, Na_2HPO_4, $AgNO_3$, $BaCl_2$. Organická srážedla: 8-hydroxychinolin, anthranilová kyselina, šťavelová kys.

c) Srážením z homogenního prostředí

pro vylučování hydroxidů:

$(NH_2)CO + H_2O \rightarrow 2NH_3 + CO_2$

pro vylučování oxalátů, fosfátů a sulfátů hydrolýza esterů:

př: $(CH_3)_2SO_4 + H_2O \rightarrow 2CH_3OH + 2H^+ + SO_4^{2-}$

pro vylučování sulfidů:

$CH_3SCNH_2 + H_2O \rightarrow H_2S + CH_3CONH_2$

thioacetamid — acetamid

Přehled vážkových stanovení některých iontů

ion	srážedlo	forma sražená/vážená	teplota suš./žíh
Ag^+	HCl	$AgCl$	130
Al^{3+}	NH_4OH	$Al(OH)_3$ / Al_2O_3	1000
	8-chinolinol	$Al(C_9H_6ON)_3$	130
Ba^{2+}	H_2SO_4	$BaSO_4$	700
	$(NH_4)_2CrO_4$	$BaCrO_4$	550
Bi^{3+}	$(NH_4)_2HPO_4$	$BiPO_4$	800
	8-chinolinol	$Bi(C_9H_6ON)_3 \cdot H_2O$ / $Bi(C_9H_6ON)_3$	130
Ca^{2+}	$(NH_4)_2C_2O_4$	$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	105
Cu^{2+}	benzoinoxim	$Cu(C_{14}H_{11}O_2N)$	110
Fe^{3+}	NH_4OH	$Fe(OH)_3$	1000
	8-chinolinol	$Fe(C_9H_6ON)_3$	120
Hg^{2+}	H_2S	HgS	110

ion	sráženo	forma sražená/vážená	teplota suš./žíh.
Mg^{2+}	$(NH_4)_2HPO_4$	$NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O / Mg_2P_2O_7$	1100
Ni^{2+}	2,3-butandion-dioxim	$Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$	120
Pb^{2+}	$K_2Cr_2O_7$	$PbCrO_4$	140
	kys. anthranilová	$Pb(C_7H_6O_2N)_2$	110
Zn^{2+}	$(NH_4)_2HPO_4$	$NH_4ZnPO_4 / Zn_2P_2O_7$	900
	8-chindinol	$Zn(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O / Zn(C_9H_6ON)_2$	130
AsO_4^{3-}	$MgCl_2, NH_4Cl$	$NH_4MgAsO_4 \cdot 6H_2O / Mg_2As_2O_7$	900
Br^-, Cl^-, J^-	$AgNO_3$	$AgCl, AgBr, AgJ$	130
CrO_4^{2-}	$BaCl_2$	$BaCrO_4$	500
PO_4^{3-}	$MgCl_2, NH_4Cl$	$NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O / Mg_2P_2O_7$	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 => b (g) AgCl, obsah chloridů je

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

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

KCl NaCl

$x + y = a$ ~ celková hmotnost chloridů K, Na

$m \cdot x + n \cdot y = b$ ~ celková hmotnost Cl^- v navážce

AgCl

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

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

[1]ODPAŘOVÁNÍ A [2]ODKUŘOVÁNÍ ROZTOKŮ

1) Zmenšení objemu roztoku před srážením
- 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 křemenných miskách nebo v použitých skleněných převládá na povrchu kyselá složka

úplné odpaření – stanovení odparku (ve vodách na pož.)

2) Odstranění přebytečných kyselin
- těkavé kyseliny na vodní lázni
- H_2SO_4, $HClO_4$, amonné soli, $HF + SiO_2$ – vyšší teplota, písk. lázeň, infralampa, přežíhnutí