
GRAVIMETRIE

Gravimetrie

- základní metoda, klasická
- určovaná složka se převádí z daného množství vzorku v definované chemické individuum, jehož návážka je mírou obsahu složky
- analytické váhy (rovnoram.dvoj. páka + kyvadlo)
 - citlivost
 - správnost

Gravimetrie

- 1) správnost – stejná délka vahadel

(Gaussova metoda dvojího vážení)

$$m_x = \sqrt{z_1 \cdot z_2} \cong \frac{z_1 + z_2}{2}$$

- 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 – hmotnost závaží

s_x, s_z – hustoty m_x a z

σ – hustota vzduchu

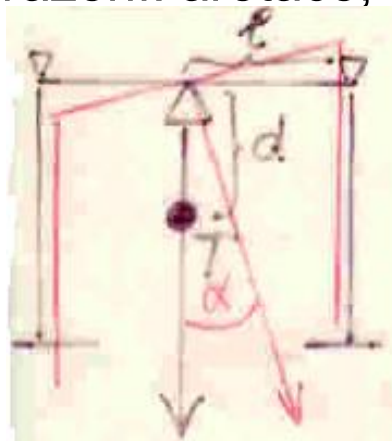
$\sigma = 0,0012 \text{ g.cm}^{-3}$, $s_z = 8,4 \text{ g.cm}^{-3}$ (mosaz) → pro $z = 1$

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

0,5 g látky \approx vztlak 0,08 mg

Gravimetrie

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



Gravimetrie

□ 2) citlivost

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

l - délka vahadla

G – tíha vahadla

d - vzdálenost

Analytické váhy: netlumené
tlumené – poloautomatické
automatické

Výrobci: SARTORIUS, METTLER, PRECISA
elektronické váhy digitální

Srážení

- klasická separační gravimetrická metoda
- preparace čistých sloučenin
 - nerozpustnost sraženiny x ztráta (< 0,1 mg)
 - rozpustnost sraženiny ≈ koncentrace nasyc. roztok nad sraženinou
 - málo rozpust. soli ≈ silné elektrolyty ≈ dokonalá disociace



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

← jednosytná aktivita tuhé fáze zahrnuta do konstanty

$$\Rightarrow (K_s)_T = a_M^m \cdot a_B^n = \text{součin rozpustnosti (termodynamická hodnota)}$$

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

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

Výpočet rozpustnosti čistých látek

$$c_M \ll 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \Rightarrow \gamma_{\pm}^{m+n} \rightarrow 1 \Rightarrow a \rightarrow c$$

uni-univalentní elektrolyt

$$c_{MB} = [M] = [B] = c \Rightarrow K_s = [M] \cdot [B] = c^2 \Rightarrow c = \sqrt{K_s}$$

- platí v dest. vodě za nepřítomnosti dalších iontů
obecně

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

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

Výpočet rozpustnosti čistých látek

- **příklad:** Kolik gramů AgCl obsahuje 1 l nasyc. roztoku 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:** Jaká je rozpustnost Ag_2CrO_4 v H_2O ?



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

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

Výpočet rozpustnosti čistých látek

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

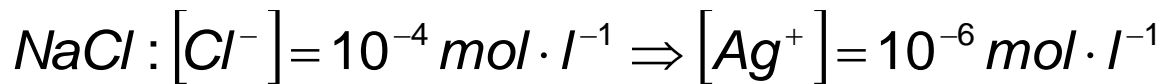
Faktory ovlivňující rozpustnost

■ 1) vliv vlastních iontů – přebytek srážedla

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



→ i promývání sraženin ne vodou, ale zřed. roztokem srážedla

x velký nadbytek → tvorba komplexů → rozpuštění



Faktory ovlivňující rozpustnost

- **příklad:** Vypočtete koncentraci SO_4^{2-} nutnou k dokonalému vysrážení BaSO_4
($M(\text{BaSO}_4) = 233,43 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $K_s = 1,08 \cdot 10^{-10}$)
 - Podmínka: $m(\text{BaSO}_4)$ v roztoku $< 10^{-4} \text{ g}$; $V = 300 \text{ cm}^3$

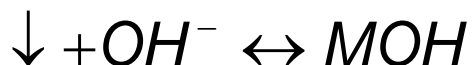
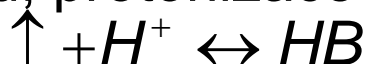
$$c(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] = \frac{10^{-4}}{233,43} \cdot \frac{1000}{300} = 1,43 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = K_s / [\text{Ba}^{2+}] = 1,08 \cdot 10^{-10} / 1,43 \cdot 10^{-6} = 7,55 \cdot 10^{-5} \approx 10^{-4} \\ = 10^{-4} \text{ M roztoku } \text{SO}_4^{2-}$$

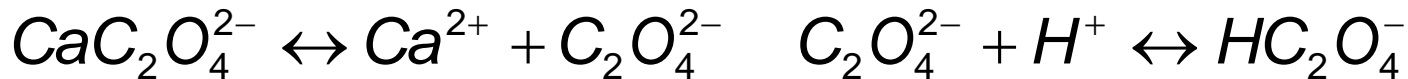
Faktory ovlivňující rozpustnost

■ 2) vliv pH a tvorby komplexů

- vedlejší rovnováhy → rozpustné komplexy (hydroxokomplexy kationů, protonizace aniontů)



- kyseliny a zásady zvyšují rozpustnost sraženiny



Faktory ovlivňující rozpustnost

- podmíněný součin rozpustnosti

$$K'_s = \frac{c(M') \cdot c(B')}{c(M) \cdot c(B)} = [M']^m \cdot [B']^n = [M]^m \cdot \alpha_{M(L)}^m \cdot [B]^n \cdot \alpha_{B(H)}^n = K_s \cdot \alpha_{M(L)}^m \cdot \alpha_{B(H)}^n$$

- α – koeficient vedlejších reakcí

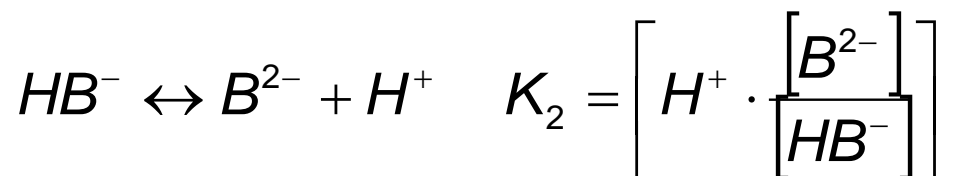
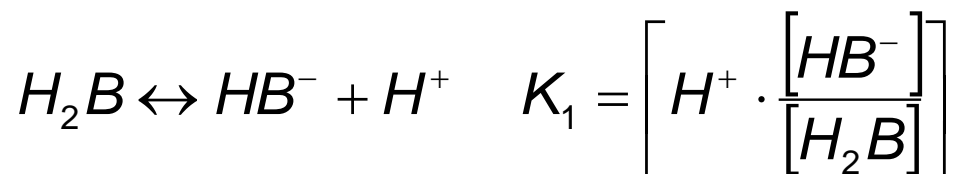
$$\alpha_{M(L)} = \frac{[M']}{[M]} = \frac{1}{[M]} \{ [M] + [ML] + [ML_2] + \dots \} = 1 + \beta_{ML}[L] + \beta_{ML_2}[L^2] \dots$$

$$\alpha \geq 1$$

$$\beta_{ML} = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad \beta_{ML_2} = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} \quad \text{celkové konstanty stability}$$

Faktory ovlivňující rozpustnost

- **příklad:** dvojsytná kyselina:



$$\begin{aligned} \alpha_{B(H)} &= \frac{1}{[B]} \{ [B] + [HB] + [H_2B] \} = \frac{1}{[B]} \left\{ [B] + [B] \cdot [H] \cdot \frac{1}{K_2} + [HB] \cdot [H] \cdot \frac{1}{K_1} \right\} = \\ &= \frac{1}{[B]} \left\{ [B] + [B] \cdot [H] \cdot \frac{1}{K_2} + [B] \cdot [H]^2 \cdot \frac{1}{K_1 K_2} \right\} = 1 + \frac{[H]}{K_2} + \frac{[H]^2}{K_1 K_2} \end{aligned}$$

Faktory ovlivňující rozpustnost

- **příklad:** Jaká je rozpustnost CaF_2 v 0,01 M – HCl?

$$K_{HF} = 6 \cdot 10^{-4}, K_s(\text{CaF}_2) = 4 \cdot 10^{-11},$$

$$\text{F}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HF} \Rightarrow \alpha_{\text{F}^-} = \left\{ 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{HF}} \right\}, \alpha_{\text{F}^-} = 1 + (6 \cdot 10^{-4})^{-1} \cdot [10^{-2}] \approx$$

$$\approx 8, c(\text{CaF}_2) = \sqrt[3]{K'_s / 4} = \sqrt[3]{K_s \cdot \alpha_{\text{F}^-}^2 / 4} = \sqrt[3]{K_s / 4} \cdot \sqrt[2]{\alpha_{\text{F}^-}^2} =$$

$$= 2,15 \cdot 10^{-4} \cdot 312^{1/3} = 2,15 \cdot 10^{-4} \cdot 6,78 = 0,0015 \text{ M}$$

Faktory ovlivňující rozpustnost

- **příklad:** Vypočtete rozpustnost AgI v 0,01 M NH₃

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

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

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

$$\begin{aligned} c'(\text{AgI}) &= \sqrt{K_s'} = \sqrt{K_s \cdot \alpha_{\text{Ag}}} = \sqrt{K_s} \cdot \left\{ 1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 \right\}^{\frac{1}{2}} = \\ &= \sqrt{10^{-16}} \cdot \left\{ 1 + 10^{3,4} \cdot 10^{-2} + 10^{7,2} \cdot 10^{-4} \right\}^{\frac{1}{2}} = 4,01 \cdot 10^{-7} \text{ M} \end{aligned}$$

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

Faktory ovlivňující rozpustnost

- **příklad:** Vypočítejte molární rozpustnost BaCO_3 při $\text{pH} = 6$ a $I = 0,1$ ($\text{p}K_s = 8,09$; $\text{p}K_1 = 6,15$; $\text{p}K_2 = 9,99$)

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

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

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

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

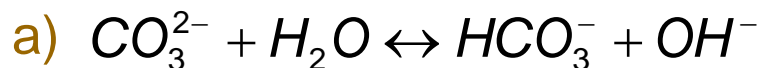
Faktory ovlivňující rozpustnost

- rozpouštění BaCO_3 v H_2O , pH se ovlivní, postup iterační

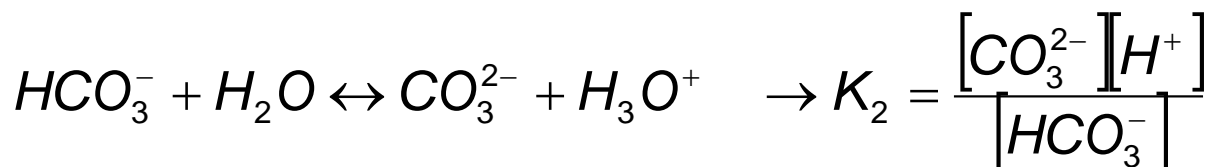
1) zanedbání hydrolýzy \rightarrow

$$c(\text{BaCO}_3) = c(\text{CO}_3^{2-}) = \sqrt{K_s} = \sqrt{10^{-8,09}} = 9,03 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

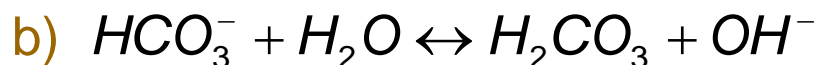
2) zjistíme hodnotu pH při hydrolýze CO_3^{2-}



$$K_{\text{CO}_3^{2-}} = K_{\text{H}_2\text{O}} / K_2 \quad \text{hydrolytická konstanta}$$



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



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

Faktory ovlivňující rozpustnost

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

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

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

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

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

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

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

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

dostaneme $pH = 9,90$, $K_s' = 10^{-7,74}$, $c(BaCO_3) = 1,35 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

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

Faktory ovlivňující rozpustnost

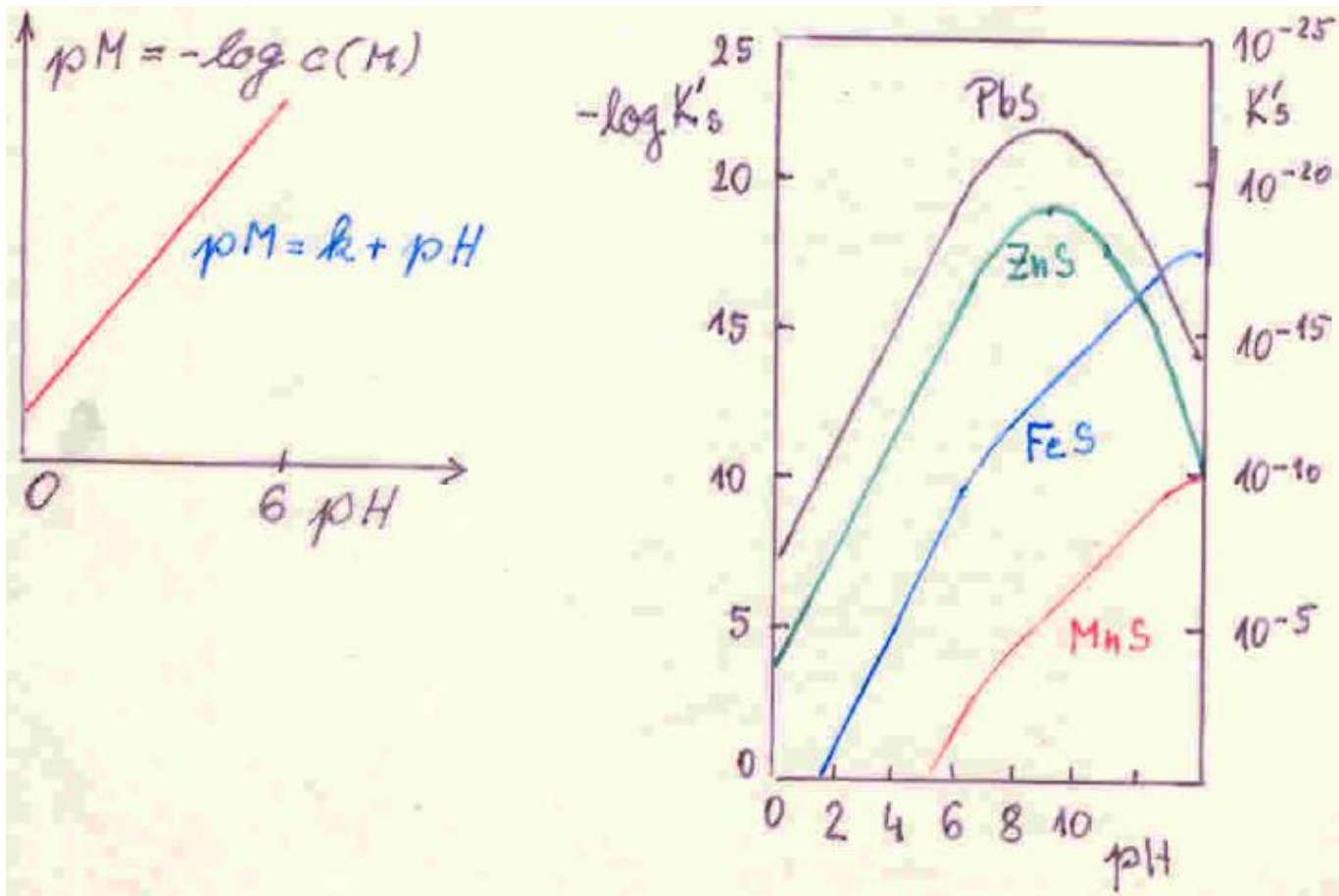
- závislost rozpustnosti sulfidů na pH – podstata klasického „sirovodíkového“ dělení kationtů
- sulfid MS: $c(M) = c(MS) = \sqrt{K_s'} = \sqrt{K_s \cdot \alpha(S)}$
- podmínka okrajová: pH ≤ 6 – zjednodušení → x (S)
zahrnuje jen 1 člen: $\alpha = (K_1 \cdot K_2)^{-1} \cdot [H^+]^2$

K_1, K_2 – disoc.konst. H_2S a HS^- , hydrolýza M se zanedbává

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

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

Faktory ovlivňující rozpustnost



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

Faktory ovlivňující rozpustnost

- vliv tvorby komplexů s vlastními ionty na rozpustnost

M – kation; B – anion, ligand; MB – málo rozpustná slouč.

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

$(MB)_r$ – rozpustný, nedisociovaný podíl slouč. MB

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

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

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



vztah pro výpočet rozpustnosti MB za přítomnosti nadbytku srážedla



Faktory ovlivňující rozpustnost

- **příklad:** AgCl, rozp. komplexy $[\text{AgCl}_2]^+$, $[\text{AgCl}_3]^+$, $[\text{AgCl}_4]^+$

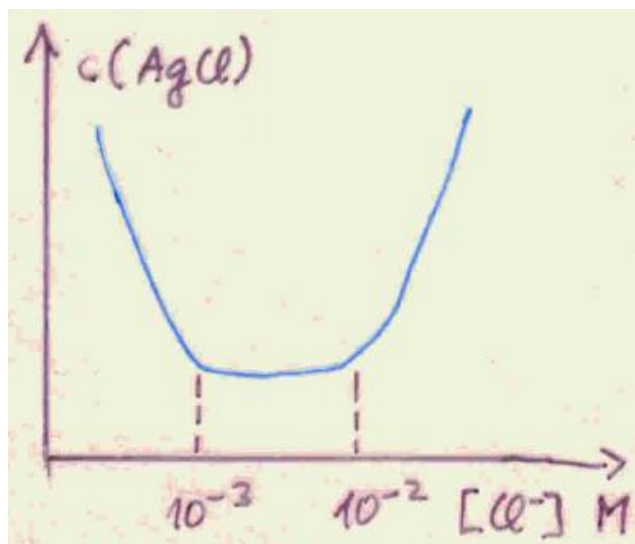
K_s, β_1

β_2

β_3

β_4

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



Faktory ovlivňující rozpustnost

- 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. $\beta_1 = \frac{[M(OH)]}{[M][OH]}$

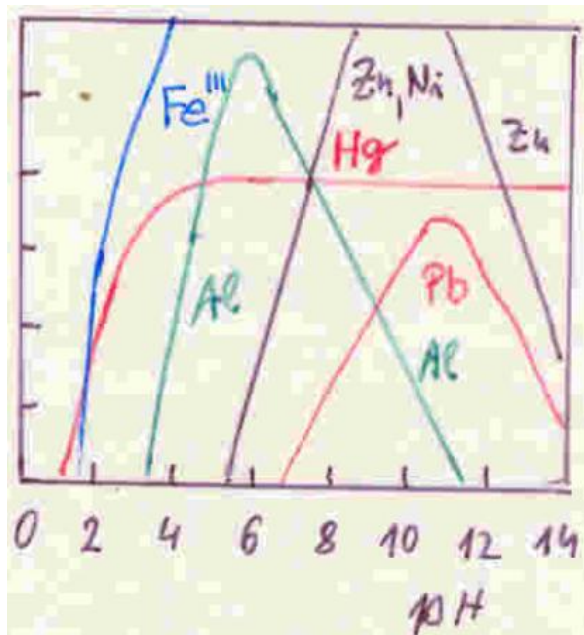
Ize dosadit $[OH^-] = K_V / [H^+] \rightarrow$

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

Faktory ovlivňující rozpustnost

Hydroxidy trojmocných kovů jsou méně rozpustné než hydroxidy dvojmocných.

Při pH 4,5 až 6: $\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$, $\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$ kvantitativně oddělí se od Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} a Mg^{2+}



Faktory ovlivňující rozpustnost

■ 3) vliv iontové síly (vliv cizích iontů)

- indiferentní elektrolyt

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

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

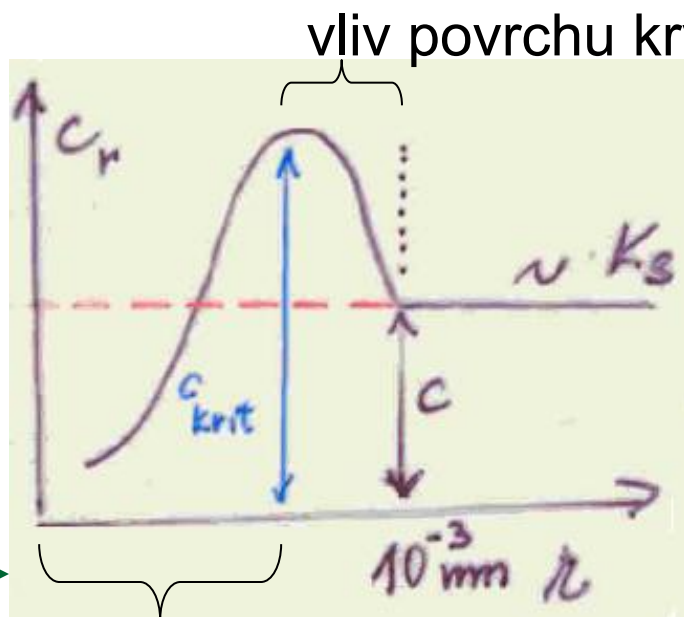
$$3) c = m+n \sqrt{\frac{K_s}{m^m \cdot n^n}}$$

$$1) + 2) + 3) \rightarrow \underline{\log c = \log c_0 + 0,5z_N z_B \sqrt{I}} \quad (c_0 \text{ pro } I \leq 10^{-4})$$

- rozpustnost látek se zvětšuje se stoupající koncentrací „cizích“ iontů v roztoku

Faktory ovlivňující rozpustnost

■ 4) vliv velikosti částic sraženiny



- pro $r > 10^{-3} \text{ mm}$ platí
$$K_s = [M]^m \cdot [B]^n$$
- rozpustnost roste – hrany krystalů – menší přitažlivé síly
- malé krystaly se rozpouštějí – větší rostou

zrání sraženiny

koloidní disperze – náboj adsorbovaných iontů snižuje rozpustnost

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

Faktory ovlivňující rozpustnost

■ 5) vliv rozpouštědla

- organická rozpouštědla snižují rozpustnost anorganických látek
- příklad: CaSO_4 v 50% EtOH kvantitativně
LiCl rozpustný 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 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$)
 - hrudkovitá (AgCl)
 - krystalická:
 - jemně (BaSO_4)
 - hrubě (PbCl_2)
 - krystalická s. vhodnější: lépe se filtruje, čistší než amorfní
- požadavky na sraženinu: filtrovatelnost, snadné sušení a žihání na definovaný stav

Vlastnosti sraženin

- mechanismus:
 - 1) vznik přesyceného 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)

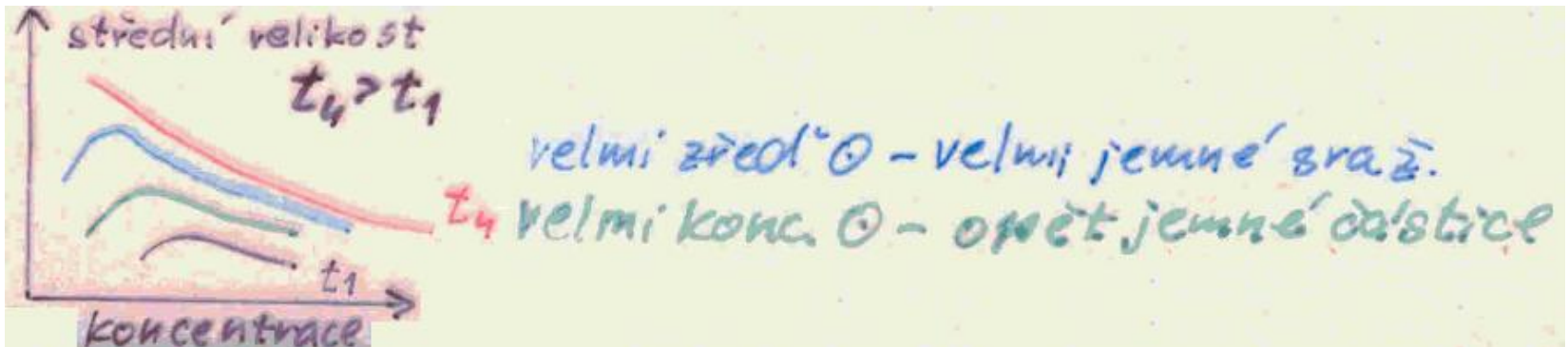
$$v = k \frac{c' - c}{c}$$

c' - okamžitá koncentrace
přesyceného roztoku

c - rozpustnost

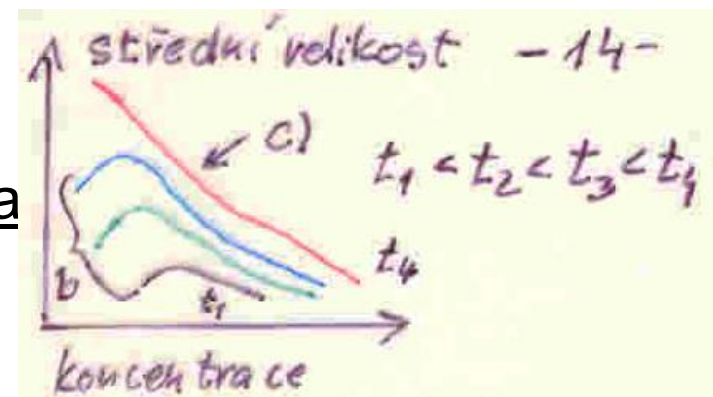
Vlastnosti sraženin

b) střední velikost částic závisí na původní koncentraci roztoku (Weimarn)



- rozpustnější látky – větší částice
- t – čas – doba zrání

c) střední velikost částic roste s dobou, po kterou byla ponechána sraženina v matečném roztoku



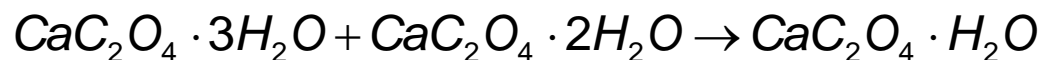
Vlastnosti sraženin

■ stárnutí (zrání) sedimentů:

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

[cm]

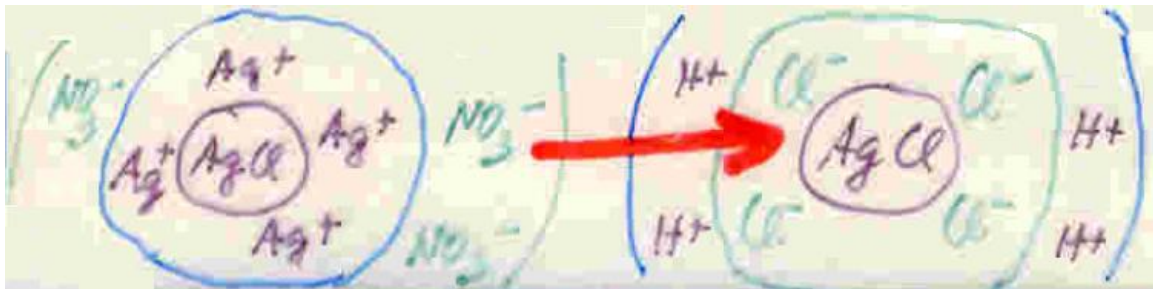
- nedokonalé → dokonalejší krystaly
- metastabilní modifikace → stabilní (aragonit → kalcit)
- změna počtu molekul krystalické vody



- 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 elastické síly
- elektrická dvojvrstva → micely
příklad: $AgNO_3 + HCl \rightarrow AgCl$



změna náboje micely v tzv.
izoelektrickém bodě x bod
ekvivalence

Koloidní vlastnosti sraženin

■ koagulace

- souhlasné náboje micel **x** shlukování
- nadbytkem elektrolytu se rozruší dvojvrstva → micely koagulují
- koagul. účinek roste s nábojem ($\text{AgCl}_3 \gg \text{NH}_4\text{Cl}$, 1000 x)
x přednost amonných solí – lze odkouřit stabilita disperze – poutání molekul vody →
 - lyofobní koloidy – **nestálé** (As_2S_3 , S, Au, AgX)
 - lyofilní koloidy – **stálé** (škrob, želatina, proteiny, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)

■ peptizace – opak koagulace

- při filtraci a promývání vodou – odstranění elektrolytu nežádoucí jev! – promýváme proto elektrolytem

Znečištění sraženin

- spolusrážení (koprecipitace)
- dodatečné srážení (indukované)

- spolusrážení
 - adsorpce
 - okluze
 - inkluze
 - směsné krystaly

a) adsorpce: závisí na

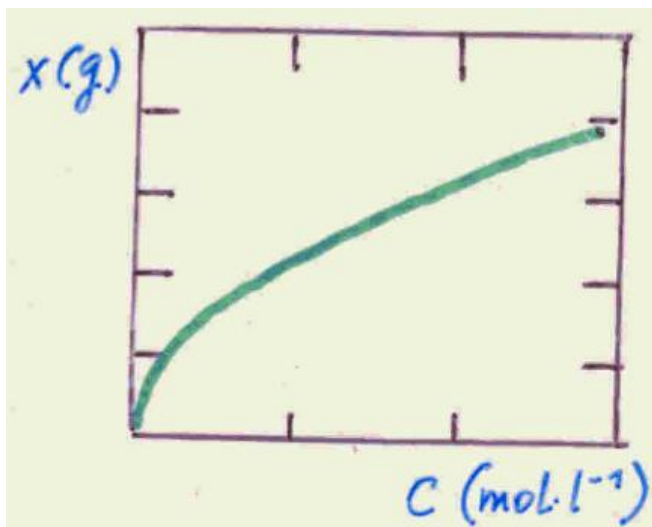
- koncentraci adsorbovaných látek
- vlastnostech adsorbovaných látek
- vlastnostech sraženiny

- **Paneth-Fajans**: nejvíce se adsorbují ionty vlastní a tvořící málo rozpustné látky

Spolusrážení (koprecipitace)

- příklad: BaSO_4 v nadbytku Ba^{2+} : $\text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{ClO}_3^- < \text{NO}_3^-$
 BaSO_4 v nadbytku SO_4^{2-} : $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$
- snadněji ionty s větším nábojem, polariz. i. org. barviv
- Freundlichova adsorpční izoterma

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



- relativně největší znečišťování je při nejmenších konc. nečistot (poslední zbytky nečistot se odstraňují nejobtížněji)
- znečištění sraženiny je úměrné povrchu → koagulované koloidní disperze **x** hrubě kryst. sraženiny

Spolusrážení (koprecipitace)

- b) okluze: mechanické strhávání cizích součástí roztoku při srážení a narůstání krystalů sraž. kolem nečistoty
 \approx koncentrace roztoku a \approx rychlosti srážení
- c) inkluze: mechanické uzavření matečného roztoku při růstu krystalů

Spolusrážení (koprecipitace)

- 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 nábojů



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

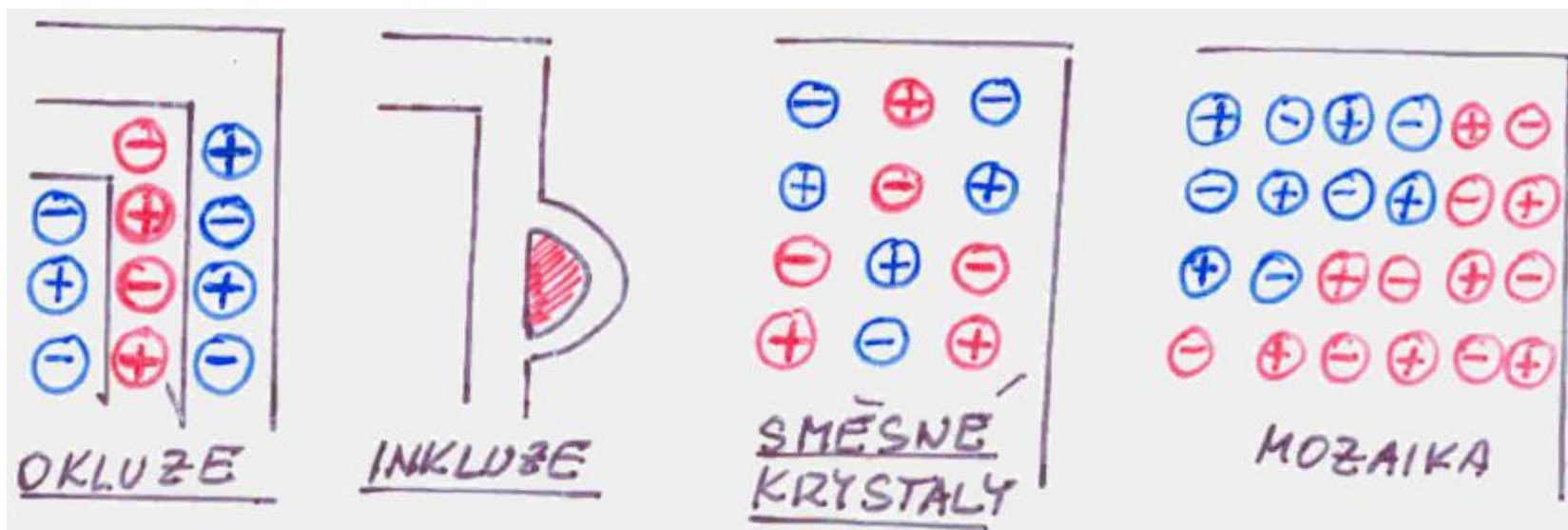
D – rozděl.koef.; c_1, c_2 – koncentrace izomorfních složek; t – sraženina; r-roztok

nelze čistit opak. sraž. týmž činidlem!!!

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

Spolusrážení (koprecipitace)

- typy znečištění



Dodatečné srážení

- postprecipitace – indukované
 - 1) původně čistá sraženina: $Ca^{2+} + Ox \rightarrow CaOx$ (Ox – oxalát)
 - 2) po čase z přesyc. roztoku $MgOx$ sráží $MgOx$
je proto nutné dodržovat konc. poměry a CaOx
brzy odfiltrovat, dtto sulfidy
- klathráty $[Ni(NH_3)_2(CN)_2]$
unvitř benzen

Amorfní sraženiny

- amorfní sraženiny – koagulací koloidů → gely
 - velký specifický povrch → velká sorpce
 - koagulace přebytkem elektrolytu – již tento znečišťuje
 - filtrace – ihned
 - promývat elektrolytem (peptizace!!!)
- snížení koprecipitace – vhodným postupem

Zásady srážení

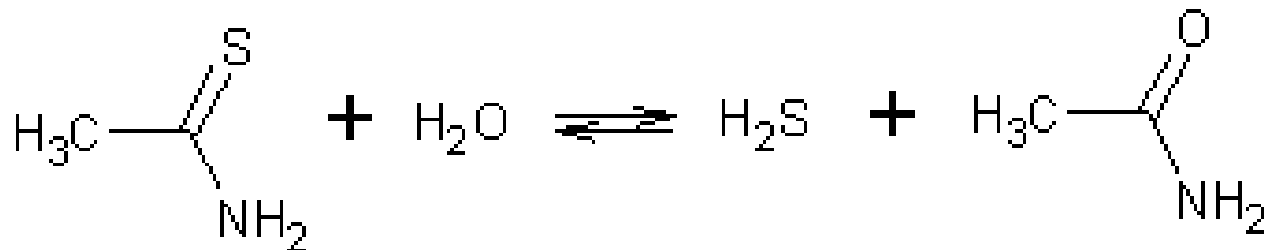
- 1) srážení z horkých roztoků – lepší tvorba dokonalé kryst. mřížky bez cizích iontů; před filtrací ochladit v případě rozpustnějších sraženin (např. MgNH_4PO_4)
- 2) srážení z dostatečně zředěných roztoků; opakovaná srážení (2x) (hydroxidy); snížení koprecipitace kationtů na sraž. A^+B^- sražením aniontem 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 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 roztokem srážedla
- 2) srážení v kádinkách 250-400 ml, vzorek upraven na cca 100-200 ml
- 3) srážedlo přidáváme pomalou z byrety nebo pipety + míchání skleněnou tyčinkou bez gumové stěrky
- 4) po usazení sraženiny zkouška na úplnost srážení

Postup srážení

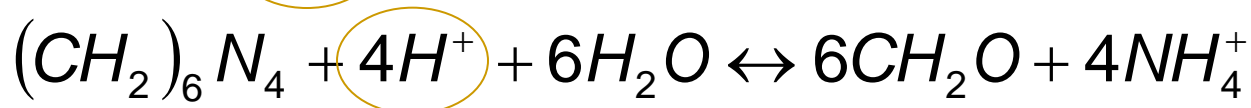
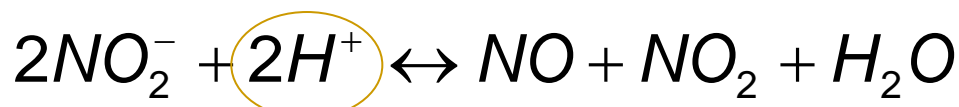
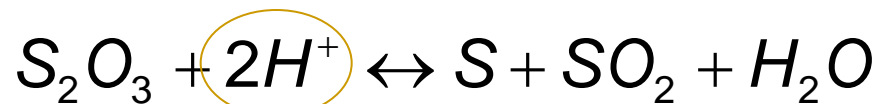
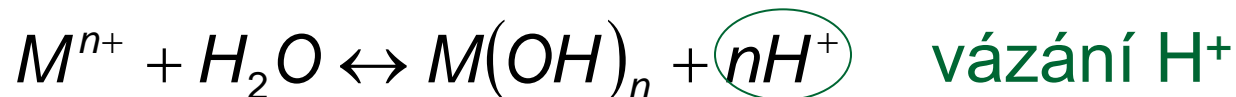
- srážení z homogenního prostředí:
 - srážecí činidlo vzniká pozvolna a plynule chemickou reakcí
 - rozklad, hydrolýza
 - příklad: srážení sulfidů thioacetamidem (za horka hyd.)



sraž. sulfidů lépe koagulují a méně adsorbují

Postup srážení

- příklad: srážení hydroxidů (M^{3+} , M^{4+}) odděl od M^{2+}



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 kapiláry

t - čas

- urychlení filtrace:

- zvětšení P (skládání filtr, frity) $p_1 - p_2$ (odsávání, delší stopka)
- zmenšení η (zahřátí)

Filtrace

- kromě mechanických vlivů:
 - hydratační efekt
 - adhezní efekt
 - adsorpční efekt
 - elektrokinetický efekt
 - povaha filtrované látky
- **hydratace** – bobtnání lyofilní filtrační hmoty → zpomalené filtrace (zachytí i menší částice)
- **adhese** – kapalina v kapilárách proudí pomaleji při stěnách

Filtrace

- **adsorpce** – částice sraženiny na stěnách kapilár ulpívají
- **elektrokinetický efekt** – potenciálový rozdíl mezi stěnou kapiláry a kapalinou →
 - záporný náboj filtr. papíru zadržuje kationty a kladně nabitě částice sraženiny
 - po promytí HCl papír zadržuje záporné 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 (bezpobel.) čistá celuloza, 0,01 mg popela
- barevné odlišení
 - červená páska (amorfní Fe_2O_3)
 - žlutá páska (koloidní, sulfidy)
 - modrá páska (jemná kryst. sraženina, BaSO_4)
 - také černá páska

Filtrace

- > 10% kys. nebo louhů rozrušuje filtry papírové a nelze filtrovat látky, které se redukují při spalování
- filtrační kelímky
 - 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. cizích iontů po n promytí

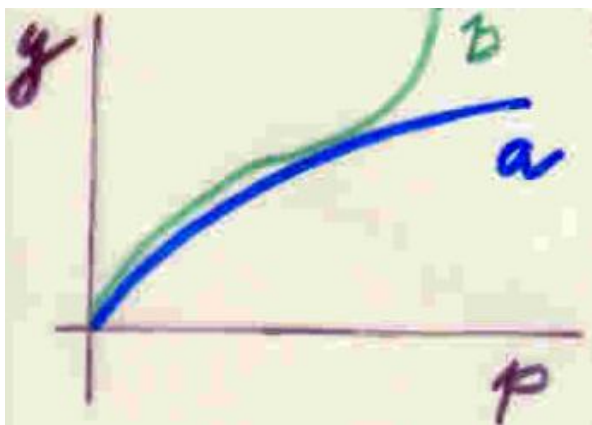
Promývání sraženiny

- sraženina – ionex – vytěsnit cizí ionty adsorpcí elektrolytu promývacího roztoku
- krystalické sraženiny – promývání roztokem solí o společném iontu se sraženinou
- koloidní sraženiny – roztok elektrolytu zabraňující peptizaci
- amonné soli – snadné odstranění žíháním
- vodou nakonec, alkohol u rozpustnějších sraženin

Sušení

■ a) na vzduchu

- zbavení přebytečné 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 H₂O)

ad b) nelze sušit na vzduchu → snížení tenze par a zvýšení teploty; vakuové sušení

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

Sušení

- b) v exikátoru – 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

$3 \cdot 10^{-2}$ – zachycení až 40 % své hmotnosti
vodních par

modifikace $CoCl_2$ – bezvodý modrý → vlhký růžový,
regenerace 180-200°C

Sušení

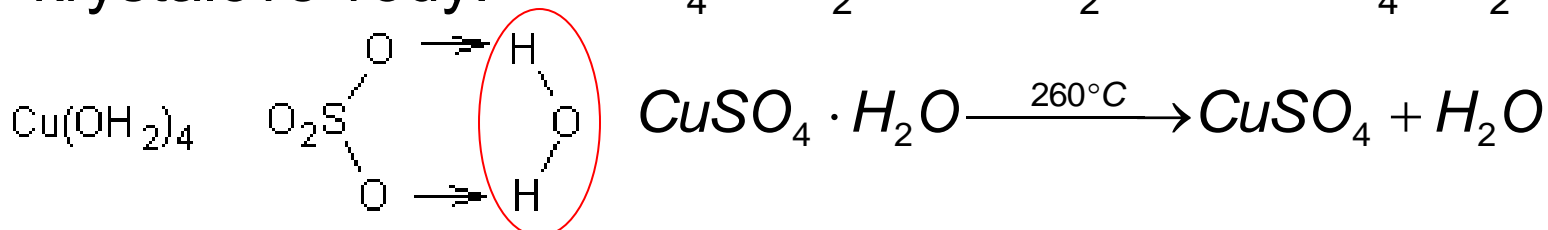
- molekulová síta – silikáty Al, Ca, K, Na
- adsorpce plynů
 - kyselých (CO_2 , SO_2) \approx CaO, KOH, NaOH
 - zásaditých (NH_3) \approx P_2O_5 , H_2SO_4
- páry alkoholu \approx CaCl_2
- benzin, chloroform, éter \approx parafin

Sušení

■ c) při zvýšené teplotě

- sušárny do 180°C, ± 5°C regulace, 105-110°C, také ztráta

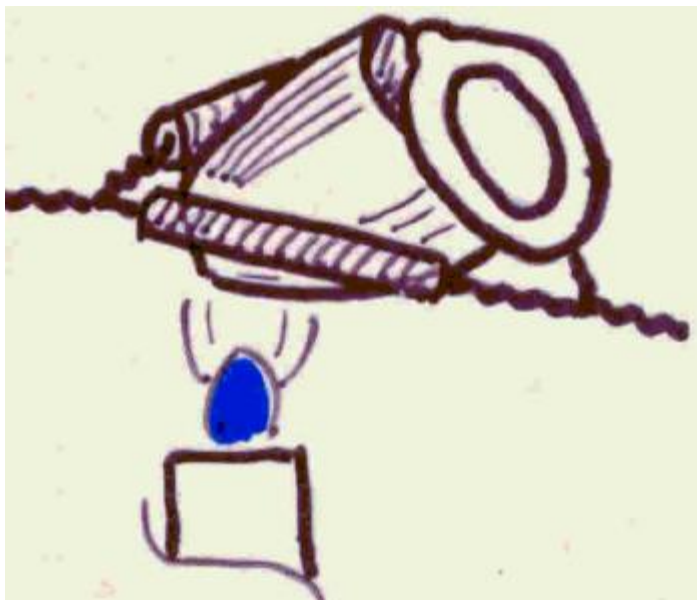
- krystalové vody: $CuSO_4 \cdot 5H_2O \rightarrow 4H_2O + CuSO_4 \cdot H_2O$



- 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
- porcelánový kelímek + trianpl s keramickými válečky (Pt- kelímek)



teploty:

Bunsen. kahan -porcel. 700-800°C
- Pt 850-1000°C

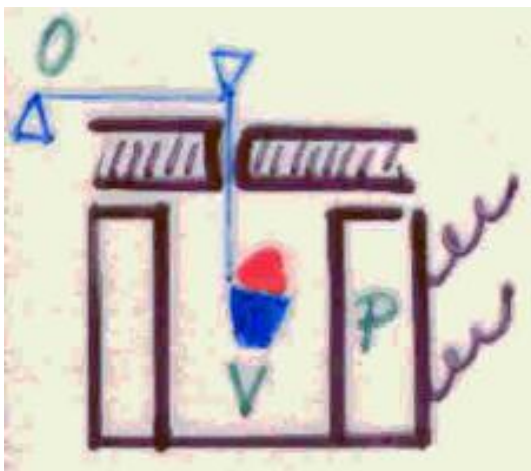
Tecluho + 100°C x Buns.

Mecker + 200°C x Buns.

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!!!)
- 3) žíhat (500-1000°C) – kahan, muflová pec; po ochlazení na 100-200°C → do exikátoru; do konstantní hmotnosti ($\pm 0,2$ mg)

Termogravimetrie (TGA) a diferenční termická analýza (DTA)

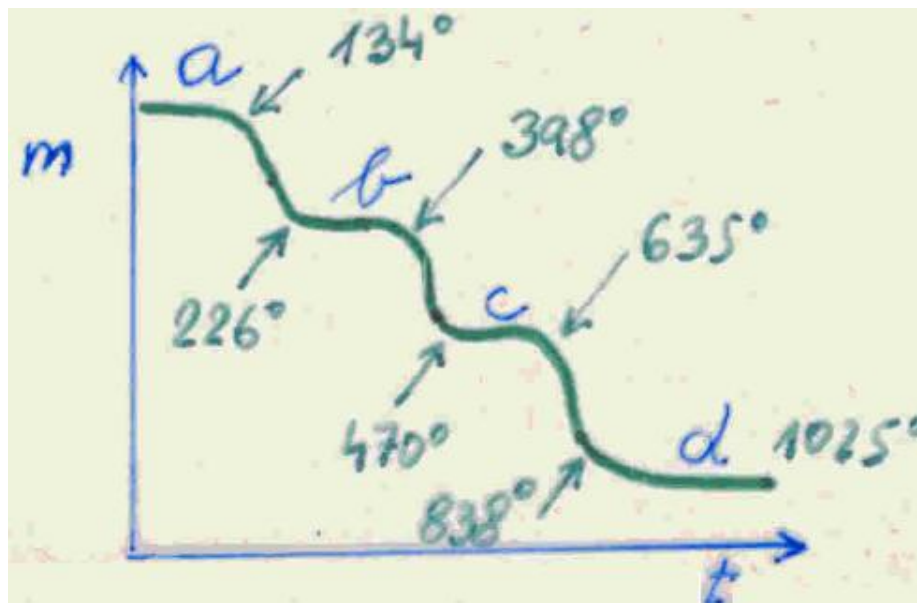


P – pec

O – vahadlo

V – vzorek

TGA křivka



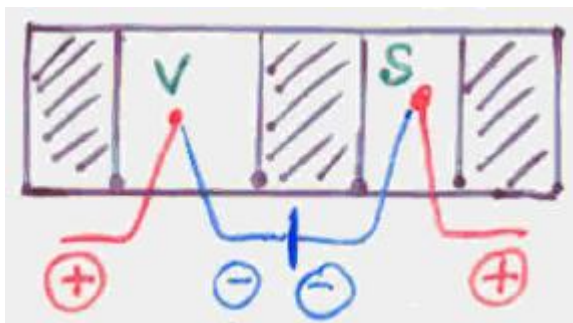
a – $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

b - CaC_2O_4

c – CaCO_3

d - CaO

Termogravimetrie (TGA) a diferenční termická analýza (DTA)



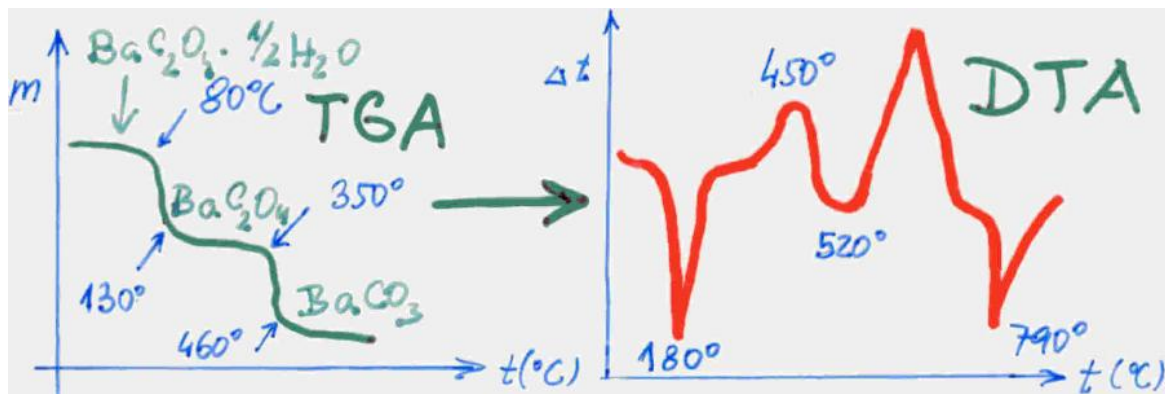
$$\Delta t = f(t)$$

v – vzorek

s – standard

endotermní reakce – pokles t

exotermní reakce – vzrůst t



180° - ztráta vody (endotermní)

520° - rozklad oxalátu (endoterm)

790° - rhomb. – hexagon. BaCO_3

450° - oxidace CO z oxalátu (exoterm)

565° - oxidace CO z oxal.

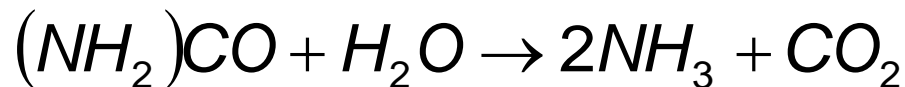
Typy vážkových stanovení

- a) bez použití srážecího činidla – žíhání solí, soli těžkých kovů s aniontem těkavé kyseliny (NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}) \rightarrow 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 kyselina

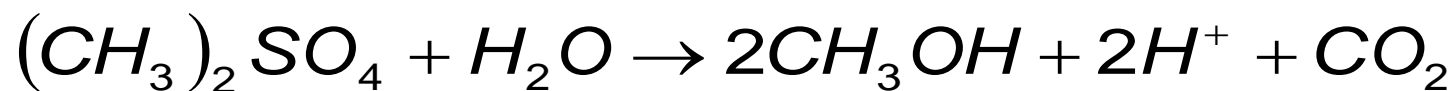
Typy vážkových stanovení

c) srážením z homogenního prostředí

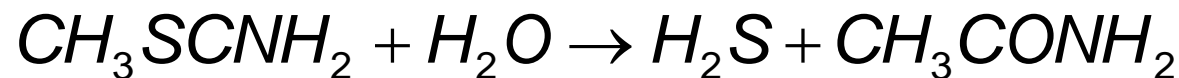
pro vylučování hydroxidů:



pro vylučování oxalátů, fosfátů a sulfátů hydrolyza esterů:



pro vylučování sulfidů



thioacetamid

acetamid

Přehled vážkových stanovení některých iontů

ion	srážedlo	forma srážená/vážená	teplota suš./žih.
Ag ⁺	HCl	AgCl	130
Al ³⁺	NH ₄ OH	Al(OH) ₃ / Al ₂ O ₃	1000
	8-chinolinol	Al(C ₉ H ₆ ON) ₃	130
Ba ²⁺	H ₂ SO ₄	BaSO ₄	700
	(NH ₄) ₂ CrO ₄	BaCrO ₄	550
Bi ³⁺	(NH ₄) ₂ HPO ₄	BiPO ₄	800
	8-chinolinol	Bi(C ₉ H ₆ ON) ₃ ·H ₂ O / Bi(C ₉ H ₆ ON) ₃	130
Ca ²⁺	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	Ca C ₂ O ₄ ·H ₂ O	105
Cu ²⁺	benzoinoxim	Cu(C ₁₄ H ₁₁ O ₂ N)	110
Fe ³⁺	NH ₄ OH	Fe(OH) ₃	1000
	8-chinolinol	Fe(C ₉ H ₆ ON) ₃	120
Hg ²⁺	H ₂ S	HgS	110

Přehled vážkových stanovení některých iontů

ion	srážedlo	forma srážená/vážená	teplota suš./žih.
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+}	$K_2Cr_2O_7$ kys.anthranilová	$PbCrO_4$ $Pb(C_7H_6O_2N)_2$	140 110
Zn^{2+}	$(NH_4)_2HPO_4$ 8-chinolinol	$NH_4ZnPO_4 / Zn_2P_2O_7$ $Zn(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O / Zn(C_9H_6ON)_2$	900 130
AsO_4^{3-}	$MgCl_2, NH_4Cl$	$NH_4MgAsO_4 \cdot 6H_2O / Mg_2As_2O_7$	900
Br^-, Cl^-, I^-	$AgNO_3$	$AgCl, AgBr, AgI$	130

Přehled vážkových stanovení některých iontů

ion	srážedlo	forma srážená/vážená	teplota suš./žih.
CrO_4^{2-}	BaCl_2	BaCrO_4	500
PO_4^{3-}	$\text{MgCl}_2, \text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	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

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

Výpočet vážkové analýzy

- nepřímé stanovení K^+ a Na^+ vedle sebe (chloridy)

KCl *NaCl*

x + y = a \approx celková hmotnost chloridů K, Na

$m \cdot x$ + $n \cdot y$ = b \approx celková hmotnost chloridů v navážce AgCl

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

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

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

$$\underline{y = a - x}$$

Odpařování a odkuřování roztoků

- 1) odpařování roztoků
 - 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 alkalická složka
 - kyselé roztoky – v křemenných miskách nebo v použitých skleněných - převládá na povrchu kyselá složka
 - úplné odpaření – stanovení odparku (např. ve vodách)

Odpařování a odkuřování roztoků

- 2) odkuřování roztoků
 - těkavé kyseliny na vodní lázni
 - H_2SO_4 , HClO_4 , amonné soli, MF + SiO_2 – vyšší teplota, písková lázeň, infralampa, přežhnutí