

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

Katedra analytické chemie

ANALYTICKÁ CHEMIE I.

**MARTIN BARTOŠ
JITKA ŠRÁMKOVÁ
VÁCLAV STANĚK
FRANTIŠEK RENGIER
JAROMÍR KALOUS**

PARDUBICE 2004

Název: Analytická chemie I.

Autoři: Ing. Martin Bartoš, CSc., Doc. Ing. Jitka Šrámková, CSc., Ing. Václav Staněk, Ph.D.,
Ing. František Renger, CSc., Ing. Jaromír Kalous, CSc.

Vydala: Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, katedra analytické chemie.

Předmluva

Učební text ANALYTICKÁ CHEMIE I je vybraným souborem základních informací a postupů, který podává uceleně náplň přednášek o teoretických základech chemických metod analytické chemie, doplněných o praktické aplikace.

I když analytická chemie prodělala v posledních letech zásadní proměny a její těžiště se přesouvá na instrumentální techniky, vyhodnocování výsledků a postupů pomocí výpočetní techniky, přesto se současná analytická chemie neobejde bez výkladů a znalostí základních analyticky důležitých rovnováh, sledování chemických reakcí a základů analytické chemie.

Skripta jsou rozčleněna do šesti kapitol, z nichž první, úvodní, seznamuje čtenáře se základními pojmy, včetně přípravy vzorků k analýze a metod rozkladu vzorků. Druhá kapitola je věnována kvalitativní analýze. Další rozsáhlejší kapitoly jsou pak věnovány jednotlivým typům chemických reakcí, tj. protolytickým, komplexotvorným, srážecím a oxidačně-redukčním, včetně praktických aplikací a příkladů pro seminární cvičení.

Autoři děkují vedoucímu katedry analytické chemie Prof. Ing. Karlu Vytřasovi, DrSc., Doc. Ing. Ivanu Švancarovi, Dr. a Mgr. Petře Brázdilové za cenné připomínky k textu a aktivní pomoc.

Všem čtenářům přejeme, aby se jim s těmito skripty dobře pracovalo.

Autoři.

V Pardubicích, prosinec 2004.

OBSAH

1.	ÚVOD	9
1.1.	Základní pojmy	9
1.2.	Rozdělení analytických metod	10
1.3.	Chemické reakce v analytické chemii	10
1.4.	Chemické rovnováhy v roztocích	11
1.4.1.	Koncentrace, aktivita, aktivitní koeficient	12
1.5.	Vyjadřování koncentrace roztoků	13
	<i>Příklady pro seminární cvičení</i>	17
1.6.	Základní principy chemické analýzy	17
1.6.1.	Rozklady na mokré cestě	19
1.6.2.	Rozklady na suché cestě	20
1.6.3.	Moderní způsoby rozkladu vzorků	21
2.	KVALITATIVNÍ CHEMICKÁ ANALÝZA	23
2.1.	Kvalitativní analýza kationtů	25
2.1.1.	Skupinové reakce vybraných kationtů	25
2.1.2.	Rozdělení kationtů do analytických tříd	35
2.1.3.	Selektivní reakce kationtů	36
2.2.	Kvalitativní analýza aniontů	50
2.2.1.	Selektivní reakce aniontů	51
2.3.	Kvalitativní analýza organických látek	57
2.4.	Instrumentální kvalitativní analýza	59
3.	PROTOLYTICKÉ REAKCE	58
3.1.	Rovnovážné konstanty protolytických reakcí	62
3.2.	Výpočty pH roztoků protolytů	65
3.2.1.	Roztoky silných kyselin a zásad	66
3.2.2.	Roztoky slabých kyselin a zásad	67
3.2.3.	Roztoky vícesytných kyselin	68
3.2.4.	Roztoky směsí kyselin	69
3.2.5.	Roztoky solí	70
3.2.5.1.	Roztoky solí silných kyselin a silných zásad	70
3.2.5.2.	Roztoky solí slabých kyselin a silných zásad	70
3.2.5.3.	Roztoky solí slabých zásad a silných kyselin	72
3.2.5.4.	Roztoky solí slabých kyselin a slabých zásad	73
3.2.5.5.	Roztoky hydrogensolí	73
3.2.6.	Tlumivé roztoky - pufry	74
	<i>Příklady pro seminární cvičení</i>	77
3.3.	Analytické aplikace protolytických reakcí	78
3.3.1.	Acidobazické titrace	80
3.3.1.1.	Potenciometrická indikace	80
3.3.1.2.	Chemická indikace - acidobazické indikátory	83
3.3.1.3.	Volba acidobazických indikátorů	86
3.3.2.	Titrační křivky acidobazických titrací	86
3.3.2.1.	Podmínky pro odvození rovnice titrační křivky	86
3.3.2.2.	Výpočet pH vybraných bodů titrační křivky	87
3.3.3.	Brønstedtova-Lowryho teorie rozpouštědel, titrace v nevodném prostředí	93
	<i>Příklady pro seminární cvičení</i>	98
3.3.4.	Příklady acidobazických stanovení	99

3.3.4.1.	Acidimetrie - titrace odměrnými roztoky kyselin	99
3.3.4.2.	Alkalimetrie - titrace odměrnými roztoky zásad	102
	<i>Příklady pro seminární cvičení</i>	106
4.	KOMPLEXOTVORNÉ REAKCE	107
4.1.	Organická analytická činidla	108
4.2.	Rovnováha komplexotvorných reakcí	112
4.3.	Vliv vedlejších reakcí na komplexotvornou rovnováhu	114
4.4.	Komplexotvorné titrace	115
4.4.1.	Chelatometrie - titrace odměrným roztokem Chelatonu 3	115
4.4.1.1.	Analytické vlastnosti Chelatonu 3	116
4.4.1.2.	Titrační křivky chelatometrických titrací	117
4.4.2.	Metalochromní indikátory	119
4.4.3.	Typy chelatometrických titrací	122
4.4.4.	Merkurimetrie - titrace odměrným roztokem Hg^{2+}	123
4.4.5.	Argentometrická titrace kyanidů podle Liebiga	124
	<i>Příklady pro seminární cvičení</i>	127
5.	SRÁŽECÍ REAKCE	128
5.1.	Tvorba a vlastnosti sraženin	128
5.2.	Rovnováha srážecích reakcí	132
5.2.1.	Výpočet rozpustnosti málo rozpustných elektrolytů	133
5.2.2.	Ovlivňování rozpustnosti	134
5.2.2.1.	Vliv nadbytku některého z iontů tvořících sraženinu	135
5.2.2.2.	Vliv pH na rozpustnost	136
5.2.2.3.	Vliv tvorby komplexů na rozpustnost	139
5.2.2.4.	Vedlejší reakce a podmíněný součin rozpustnosti	140
5.3.	Frakcionované srážení	141
5.4.	Konverze sraženin	142
	<i>Příklady pro seminární cvičení</i>	143
5.5.	Srážecí titrace	144
5.5.1.	Titrační křivky srážecích titrací	146
5.5.2.	Praktické aplikace argentometrických titrací	148
	<i>Příklady pro seminární cvičení</i>	150
5.6.	Vázková analýza - gravimetrie	152
5.6.1.	Stanovení kationtů	153
5.6.2.	Stanovení aniontů	158
5.6.3.	Dokimastická analýza	159
	<i>Příklady pro seminární cvičení</i>	160
5.7.	Termická analýza	161
5.7.1.	Termogravimetrie	161
5.7.2.	Diferenční termická analýza	162
5.7.3.	Derivační termogravimetrie	163
6.	OXIDAČNĚ-REDUKČNÍ REAKCE	165
6.1.	Oxidačně-redukční rovnováha	165
6.2.	Podmínky průběhu oxidačně-redukčních reakcí	167
6.2.1.	Určení směru oxidačně-redukční reakce	167
6.2.2.	Kvantitativnost průběhu oxidačně-redukčních reakcí	168
6.2.3.	Ovlivnění průběhu oxidačně-redukčních reakcí vedlejšími reakcemi	169
6.2.4.	Reakční kinetika oxidačně-redukčních reakcí	171

6.3.	Analytické aplikace oxidačně-redukčních reakcí	172
6.3.1.	Kvalitativní analýza	173
6.3.2.	Kvantitativní analýza	174
6.4.	Oxidačně-redukční titrace	174
6.4.1.	Titrační křivka oxidačně-redukční titrace	175
6.4.2.	Vizuální indikace při oxidačně-redukčních titracích	178
6.4.2.1.	Funkce a výběr oxidačně-redukčních indikátorů	178
	<i>Příklady pro seminární cvičení</i>	181
6.4.3.	Oxidimetrické titrační metody	181
6.4.3.1.	Manganometrie - titrace odměrným roztokem KMnO_4	182
6.4.3.2.	Bromátrie - titrace odměrným roztokem KBrO_3	183
6.4.3.3.	Cerimetrie - titrace odměrným roztokem $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	185
6.4.3.4.	Dichromátrie - titrace odměrným roztokem $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	186
6.4.3.5.	Jodometrie - titrace odměrným roztokem jodu a thiosíranu	187
6.4.4.	Reduktometrické titrační metody	190
6.4.4.1.	Titanometrie - titrace odměrným roztokem Ti^{3+}	190
6.4.4.2.	Chromometrie - titrace odměrným roztokem Cr^{2+}	191
6.4.4.3.	Ferrometrie - titrace odměrným roztokem Fe^{2+}	191
	<i>Příklady pro seminární cvičení</i>	192
	Přílohy	194
	Seznam použité literatury	197

1. ÚVOD

1.1 Základní pojmy

Analytická chemie je vědeckou disciplínou, která vyvíjí a aplikuje metody, zařízení a postupy k získání informace o složení a povaze hmoty v prostoru a čase.

Chemická analýza představuje soubor analytických postupů, které představují konkretizaci analytické chemie jako vědy. Cílem chemické analýzy je určování druhu a struktury součástí látek (iontů, prvků, skupin prvků - funkčních skupin nebo celých sloučenin) a stanovení jejich relativního množství.

Zjišťování druhu přítomných složek označujeme jako **kvalitativní určení** neboli **důkaz**. Podle zaměření kvalitativní analýzy hovoříme pak o **kvalitativní elementární analýze** (důkazech prvků či skupin) nebo o **kvalitativní strukturní analýze** (určování struktury analyzovaného materiálu).

Zjišťování a číselné vyjadřování obsahu složek ve vzorku je označováno jako **kvantitativní určování** neboli **stanovování**.

Rozbor neznámé látky začíná obvykle kvalitativní analýzou, po níž následuje kvantitativní stanovení relativního zastoupení jednotlivých (většinou jen některých) dokázaných složek. Zpravidla poskytuje již kvalitativní analýza cenné informace o přibližném složení analyzovaného materiálu v tom smyslu, že je známo, která složka tvoří hlavní podíl vzorku, které složky jsou pouze složkami doprovodnými či dokonce stopovými nečistotami. Tato informace je pak důležitým vodítkem při výběru vhodné metody kvantitativní analýzy, což je základním předpokladem pro získání správných výsledků kvantitativního rozboru. Obecně však platí, že předpokladem pro zdárné experimentální vyřešení jakéhokoli analytického úkolu je důkladný teoretický rozbor celého problému.

Analytická chemie je příkladem vědní disciplíny založené na experimentu. Jedině výsledek pečlivě provedené analýzy může podat spolehlivé informace o analyzovaném materiálu.

Velká rozmanitost problémů při řešení analytických úkolů vyžaduje využívání teoretických poznatků jiných vědních oborů, zejména anorganické, organické a fyzikální chemie, dále biochemie, fyziky, matematiky s aplikacemi výpočetní techniky a řady dalších. Naopak analytická chemie působí zpětně na rozvoj určité oblasti zmíněných vědních oborů, takže vazba mezi nimi není zdaleka jednostrannou.

Poslání analytické chemie a metod chemické analýzy je v současné době významné a v řadě vědních oborů a aplikovaných výzkumných či výrobních odvětvích nezastupitelné. Proto dochází k neustálému progresivnímu rozvoji analytické chemie, aby mohla plnit úkoly, vyplývající ze všeobecného vědeckotechnického pokroku. Ten je spojen s maximálním uplatňováním poznatků vědy a techniky v praxi. Neustálé zdokonalování a zkvalitňování výroby předpokládá zavádění nových, bezodpadových technologií (zejména v chemii), což současně předpokládá i důkladnou analytickou kontrolu nejen surovin, ale celého technologického procesu, tj. i meziproductů a finálních výrobků.

Metody chemické analýzy však nejsou jenom pouhými prostředky kontroly, ale nedílnou součástí výzkumné a průmyslové výrobní činnosti. Z tohoto hlediska je třeba hodnotit význam analytické chemie pro celé hospodářství.

Významná úloha připadá analytické chemii ještě v jedné oblasti, kterou lze bez nadsázky označit pro činnost a rozvoj lidské společnosti za klíčovou. Je to tvorba a ochrana životního prostředí.

1.2 Rozdělení analytických metod

Význam analytické chemie je v současné době jiný než v dobách, kdy věda začínala podrobně zkoumat a popisovat přírodu. Jak kvalitativní, tak kvantitativní analýza prošly řadou změn. Ryze **chemické metody** byly doplněny nebo nahrazeny novými, modernějšími a rychlejšími **instrumentálními metodami**, které dovolují automatizaci jednotlivých operací analytického rozboru a snižují vliv obsluhy (lidského faktoru) na průběh a výsledky analýzy.

Chemické metody jsou především **přímými metodami**, jejichž základem jsou stechiometricky probíhající chemické reakce. Tyto metody jsou většinou nenáročné na materiálové vybavení, jsou spolehlivé, jednoduché a vhodné pro určování vysokých obsahů složek. Jsou často metodami standardními. **Nepřímé metody** naproti tomu využívají fyzikálních a fyzikálně chemických vlastností analyzovaného materiálu. Používají srovnávacích měření a kalibračních závislostí. Obvykle jsou založeny na složité přístrojové technice, jsou metodami vysoce selektivními a mohou být použity i za podmínek, při kterých klasické chemické metody selhávají, např. při stanovování stopových koncentrací sledovaných látek.

Některé instrumentální metody jsou podobně jako metody chemické spojeny s chemickou přeměnou vzorku a mají pak charakter metod **fyzikálně chemických** (např. elektrochemické metody). Často však mají charakter metod **ryze fyzikálních**, kdy odezva přístroje je výsledkem fyzikálního procesu (např. metody optické, kdy jde o interakci záření a hmoty).

Podle dalších hledisek můžeme analytické metody dělit na metody organické a anorganické analýzy, metody destruktivní a nedestruktivní, stanovení makrosložek a mikrosložek (stopová a ultrastopová analýza), analýza kapalin, plynů a přímá analýza pevných látek, a pod.

1.3 Chemické reakce v analytické chemii

V analytické chemii nacházejí uplatnění různé typy chemických reakcí, známé jako reakce protolytické, komplexotvorné, oxidačně-redukční nebo srážecí. Pro analytické reakce má zásadní význam existence látek ve velmi reaktivní formě, kterou představují zejména roztoky ve vhodných rozpouštědlech. Proto převádíme před vlastní analýzou do roztoku jak analyzovaný vzorek, tak i tzv. **analytické činidlo**, s jehož pomocí dokazujeme přítomnost nebo stanovujeme obsah hledané látky, tzv. **analytu**, ve vzorku.

Anorganické látky se nejčastěji rozpouštějí ve vodě za tvorby iontů a mají charakter **elektrolytů**, tzn. že mají schopnost vést elektrický proud. Opakem elektrolytů jsou **neelektrolyty** tvořící elektricky nevodivé roztoky.

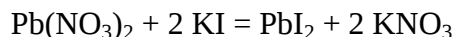
Mezi elektrolyty patří velké množství anorganických sloučenin i mnoho organických kyselin, zásad a solí.

Silné elektrolyty jsou někdy tvořeny i v krystalickém stavu ionty navzájem pevně poutanými elektrostatickými vazbami. Jsou to zvláště soli, hydroxidy alkalických kovů a některé další sloučeniny. Rozpouštěním ve vodě se ionty hydratují, snižuje se jejich vzájemná přitažlivost a dochází k jejich rozptýlu do roztoku. Fyzikálnímu ději, při němž se od sebe odpoutávají existující ionty za spolupůsobení rozpouštědla, říkáme podle úhlu pohledu iontová disociace nebo solvolýza (hydrolýza).

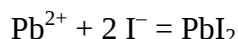
Molekuly polárních kovalentních sloučenin se účinkem rozpouštědla ionizují (při rozpouštění se ionty teprve tvoří a působením vody disociují) a podle ionizace se chovají buď jako silné elektrolyty (minimálně 90 původních molekul přešlo na ionty), nebo jako slabé elektrolyty (v rovnováze je směs nedisociovaných molekul a maximálně 10 % iontů).

Protože při většině analytických reakcí vstupují do reakce ionty, píšeme i chemické rovnice způsobem, který iontový charakter reakcí vystihuje a nejlépe odráží skutečné děje v roztocích probíhající.

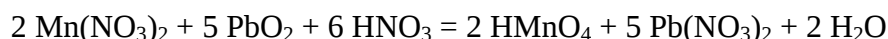
Typickým příkladem výrazné analytické reakce je důkaz olovnatých iontů ve formě žluté sraženiny jodidu olovnatého, vznikající reakcí jodidu draselného s dusičnanem olovnatým ve smyslu molekulové reakce:



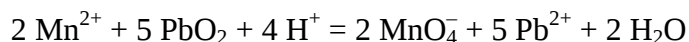
Ve skutečnosti popisuje uvedená rovnice reakci dvou silných elektrolytů, obsahujících v roztoku převážně příslušné ionty Pb^{2+} , NO_3^- , K^+ a I^- . Protože ionty NO_3^- a K^+ zůstávají nezměněny a žlutá sraženina vznikla reakcí iontů Pb^{2+} s I^- , vystihuje správněji probíhající děj rovnice iontová:



Podobně reakci dusičnanu manganatého s oxidem olovičitým v prostředí kyseliny dusičné:



vystihuje přesněji iontová rovnice:

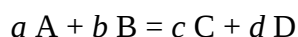


I když chemické reakce v roztocích představují jen malý výsek ze všech možných reakcí analyzované látky, je teorie roztoků a ustavování chemických rovnováh pro analytickou chemii otázkou základní. Proto bude v dalších kapitolách tohoto učebního textu věnována pozornost především chemickým rovnováhám v roztocích.

1.4 Chemické rovnováhy v roztocích

Všechny iontové reakce jsou do jisté míry reakcemi vratnými, což znamená, že jejich produkty, nejsou-li z reakčního prostředí odstraněny, mají snahu přejít na výchozí látky. Z toho současně vyplývá, že chemické reakce zpravidla neproběhnou kvantitativně, ale po určité době se ustaví rovnováha. Pokud na uvažovaný systém nepůsobí vnější vlivy, vyrovnají se reakční rychlosti obou protichůdných reakcí a výsledkem je dynamická rovnováha.

Reagují-li spolu dvě látky, např. a molů látky A s b moly látky B za vzniku c molů látky C a d molů látky D, můžeme vratný (reverzibilní) průběh reakce vyjádřit následovně:



Reakční rychlost zleva doprava v_1 je definována vztahem:

$$v_1 = K_1 \cdot [\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b$$

kde konstanta K_1 zahrnuje všechny faktory ovlivňující rychlost reakce s výjimkou koncentrací. Rychlost této reakce (okamžitá rychlost) je největší na začátku reakce, kdy jsou koncentrace výchozích látek největší.

Obdobně definujeme rychlost zpětné reakce produktů C a D:

$$v_2 = K_2 \cdot [\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d$$

Její rychlost je naopak na začátku reakce nulová a zvyšuje se s přibývajícím koncentracemi obou látek. V okamžiku dynamické rovnováhy se obě rychlosti vyrovnají, takže platí:

$$v_1 = v_2$$

a dále: $K_1 \cdot [\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b = K_2 \cdot [\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d$

Po úpravě získáme vztah, vyjadřující rovnovážnou konstantu reakce:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Rovnice je vyjádřením Guldberg-Waagova zákona a znamená, že součin molárních koncentrací reakčních produktů dělený součinem molárních koncentrací výchozích látek vratné chemické reakce při konstantní teplotě je v rovnovážném stavu konstantní. Symboly v hranatých závorkách znamenají relativní rovnovážné koncentrace složek A, B, C, D, písmeny a , b , c a d jsou vyjádřeny absolutní stechiometrické koeficienty reakce. Relativní rovnovážné koncentrace jsou vztaženy ke koncentraci 1 mol/l a tudíž jsou bezrozměrné. Konstanta K_c má pak význam tzv. **koncentrační rovnovážné konstanty** reakce, definované pro určitou teplotu a tlak.

Protože se v analytické chemii uplatňují různé typy chemických reakcí, bude v dalších kapitolách věnována pozornost jejich rovnováhám a aplikacím v chemické analýze.

1.4.1 Koncentrace, aktivita, aktivitní koeficient

Při odvození rovnovážné konstanty reakce bylo použito symbolů v hranatých závorkách, tzn. rovnovážných koncentrací. Takto definované rovnováhy platí pouze ve zředěných roztocích, které se svými vlastnostmi blíží roztokům ideálním. V reálných roztocích, se kterými v praxi většinou pracujeme, je navenek menší efektivní koncentrace látky než její koncentrace skutečná (aktuální).

Mnohem přesněji vystihuje efektivní koncentraci **aktivita**, která se skutečnou koncentrací souvisí jednoduchým vztahem, např. pro látku A:

$$a_A = \gamma_A \cdot [A]$$

kde a_A je aktivita látky A, $[A]$ je rovnovážná koncentrace látky A a γ_A je molární aktivitní koeficient, vyjadřující rozdíl mezi aktivitou a koncentrací. Tento rozdíl je způsoben vzájemným působením částic látky A s ostatními částicemi v reakčním roztoku.

Výrazný je rozdíl mezi aktivitou a koncentrací v koncentrovanějších roztocích, kde na sebe působí ionty elektrostatickými silami. Tuto skutečnost vystihují aktivitní koeficienty, jejichž hodnoty jsou tabelovány, nebo je můžeme vypočítat z přibližných rovnic.

Zředováním roztoků se rozdíl mezi aktivitou a koncentrací zmenšuje, až při nekonečném zředění se obě veličiny vyrovnají, takže hodnota $\gamma = 1$.

Např. v roztoku 0,001 M NaCl je $a = 0,00096$

0,01 M NaCl $a = 0,0089$

1 M NaCl $a = 0,68$

Rovnovážná konstanta reakce definovaná pomocí aktivit je označována jako **konstanta termodynamická** a píšeme ji ve tvaru:

$$K_a = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

Vztah mezi koncentrační a termodynamickou konstantou vystihuje vztah:

$$K_a = K_c \frac{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b}$$

Při hodnotě $\gamma = 1$ se hodnoty obou konstant rovnají.

Výpočet aktivitního koeficientu konkrétního iontu plyne z **Debye-Hückelova vztahu**:

$$-\log \gamma = \frac{A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

kde A je konstanta závislá na použitém rozpouštědle (např. ve vodném roztoku při 25°C má hodnotu $0,5115 \text{ mol}^{-1/2} \text{ l}^{-3/2}$), z_i je náboj iontu i , I je iontová síla, vystihující elektrostatické působení okolních iontů na zvolený iont.

Nahradíme-li z_i^2 výrazem $|z_+ \cdot z_-|$, lze vypočítat **střední aktivitní koeficient** $\gamma_{\pm}$:

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{0,5115 \cdot |z_+ \cdot z_-| \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

Hodnotu iontové síly můžeme vypočítat podle vztahu:

$$I = \frac{1}{2} \sum (c_i \cdot z_i^2)$$

kde c_i je látková koncentrace iontu i .

Ve velmi zředěných roztocích ($I \leq 0,01$) lze aktivitní koeficienty vypočítat pomocí **limitního Debye-Hückelova zákona**:

$$-\log \gamma_{\pm} = 0,5 \cdot |z_+ \cdot z_-| \cdot \sqrt{I}$$

Např. pro roztok 0,002 M AlCl_3 platí: $I = 0,5 \cdot (0,002 \cdot 3^2 + 0,006 \cdot 1^2) = 0,012$; $\gamma_{\pm} = 0,685$;

$$a(\text{AlCl}_3) = 0,685 \cdot 0,002 = \mathbf{0,00137}$$

1.5 Vyjadřování koncentrace roztoků

Ve vodných roztocích je obsah účinné složky v daném množství (hmotnosti nebo objemu) vody, resp. jiného rozpouštědla označován jako **koncentrace roztoku**.

Obvykle ji vyjadřujeme jako **látkovou koncentraci** c . Rozumíme jí látkové množství n v molech přesně definované látky v jednotkovém objemu roztoku, obvykle v 1000 ml. Rozměr látkové koncentrace je proto **mol/l**.

Látkové množství n je základní fyzikální veličinou a její jednotkou je **mol**. Jeden mol kterékoli látky obsahuje tolik elementárních jedinců (atomů, iontů, molekul, a pod.), kolik je atomů uhlíku v 0,012 kg nuklidu ^{12}C . Je nezbytné vždy specifikovat příslušné elementární jedince. Počet těchto jedinců v 1 molu libovolné látky je dán Avogadrovým číslem $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Mol látky je charakterizován molární (molovou) hmotností M , která má rozměr kg/mol. V analytické chemii je častěji užívána jednotka g/mol. Číselně se molová hmotnost shoduje s relativní molekulovou, resp. atomovou hmotností.

Látkové množství n získáme jako podíl hmotnosti m a molární hmotnosti M :

$$n_A = \frac{m_A}{M_A} \quad [\text{mol}]$$

Molární hmotnost látky A proto můžeme vyjádřit podílem hmotnosti m_A a jejího látkového množství n_A :

$$M_A = \frac{m_A}{n_A} \quad [\text{g/mol}]$$

Látková koncentrace roztoku c_A je definována vztahem:

$$c_A = \frac{n_A}{V} = \frac{m_A}{M_A \cdot V} \quad [\text{mol/l}]$$

Dosud se někdy používá pro vyjadřování rozměru látkové koncentrace symbolu M a nazývá se molaritou. Závazný způsob vyjadřování látkové koncentrace však ukazují následující příklady:

$$c(\text{NaOH}) = 0,05 \text{ mol/l} \quad \text{resp.:} \quad c(\text{NaOH}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}.$$

V souvislém textu (laboratorní návody) je možno používat starší způsob: ... *a titruje se odměrným roztokem 0,05 M NaOH.*

Látková koncentrace zahrnuje všechny existenční formy určité látky a při kvantitativní analýze se obvykle zachytí suma všech forem. Proto se označuje látková koncentrace často jako tzv. **celková** nebo **analytická koncentrace** látky.

Na rozdíl od celkové látkové koncentrace c_A vyjadřuje výraz v hranaté závorce $[\text{HA}]$ tzv. rovnovážnou koncentraci formy HA látky A , která je výsledkem ustálení chemické rovnováhy v roztoku.

Celková koncentrace je pak dána součtem rovnovážných koncentrací všech forem látky. Např. v roztoku kyseliny fosforečné H_3PO_4 , která disociuje různou měrou na ionty H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} a PO_4^{3-} , platí pro celkovou koncentraci:

$$c(\text{H}_3\text{PO}_4) = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$$

Rozdíl mezi analytickou (celkovou) a rovnovážnou koncentrací plyne i z následujícího příkladu: Roztok kyseliny chloristé HClO_4 o celkové látkové koncentraci $c(\text{HClO}_4) = 0,1 \text{ mol/l}$ obsahuje veškerou kyselinu v disociované formě, tzn. ve formě iontů H^+ a ClO_4^- . Rovnovážná koncentrace nedisociovaného podílu $[\text{HClO}_4]$ je prakticky nulová. Z disociační rovnováhy plyne, že:

$$[\text{H}^+] = [\text{ClO}_4^-] = c(\text{HClO}_4) = 0,1 \text{ mol/l}$$

Jiná dříve často používaná varianta vyjadřování látkové koncentrace byla založena na tzv. chemických ekvivalentech neboli valech. Lze se s ní běžně setkat ve starší literatuře a normách, dnes už ale její používání není dovoleno. Základní jednotkou koncentrace byl val/dm^3 . Roztoky byly často označovány písmenem N za číslem vyjadřujícím koncentraci, např. $1 N \text{ HCl}$ („jednonormální roztok kyseliny chlorovodíkové“). Jeden chemický ekvivalent jedné látky reagoval právě s jedním chemickým ekvivalentem druhé látky, tzn. že roztoky o stejné koncentraci spolu reagovaly v poměru 1:1. Koncentrace 1 val/dm^3 označuje roztok schopný poskytnout při spotřebě 1 dm^3 právě 1 mol iontů H^+ , resp. elektronů. Proto je normalita roztoků jednosytných kyselin totožná s jejich molaritou, $0,1 N \text{ H}_2\text{SO}_4$ je současně $0,05 M$ a $1 M \text{ H}_3\text{PO}_4$ je $3 N$. Obdobně $0,1 N \text{ Fe}^{2+}$ (přecházející při redoxní reakci na Fe^{3+}) je $0,1 M$ a $0,02 M \text{ KMnO}_4$ (přecházející o 5 elektronů na Mn^{2+}) je $0,1 N$.

Ve starší literatuře se vyskytuje v souvislosti s koncentrací odměrných roztoků pojem *faktor*. Vyjadřuje odchylku koncentrace reálného roztoku od jeho jmenovité koncentrace. Je to číslo, kterým musíme vynásobit jmenovitou koncentraci, abychom dostali skutečnou koncentraci roztoku. Např. pokud jsme měli připravit roztok o koncentraci $0,1 \text{ mol/l}$ a připravený roztok má koncentraci $0,1034 \text{ mol/l}$, pak faktor tohoto roztoku je $1,034$.

I když se v chemii nejčastěji používá látková koncentrace (mol/l), pro většinu lidí je jednotka mol zcela nesrozumitelná. Proto jsou výsledky analýz uváděny jako **relativní hmotnost** stanovované látky (příp. u analýzy plynů jako relativní objem nebo jako hmotnost v jednotce objemu). Nejběžnějšími jednotkami tohoto typu jsou **hmotnostní procenta** pro vyšší

koncentrace a **mg/kg** (příp. mg/l), resp. **µg/kg** (příp. µg/l) pro stopové a ultrastopové obsahy. Dalšími často používanými jednotkami jsou **ppm** (pars per milion) a **ppb** (pars per bilion), což je jen jiné označení jednotek mg/kg a µg/kg.

Hmotnostními procenty rozumíme počet hmotnostních dílů látky ve 100 hmotnostních dílech hotového roztoku:

$$p_{\%}(A) = \frac{m(A)}{m(\text{roztok})} \cdot 100$$

Při popisu složení roztoků připravených mísením, resp. rozpuštěním kapalin v rozpouštědlech se používají **objemová procenta** $\%(V/V)$, znamenající počet ml rozpuštěné kapaliny ve 100 ml roztoku.

Vyjadřování procentického obsahu účinné složky vychází z **hmotnostního zlomku** w , vynásobením stem. Hmotnostní zlomek tedy znamená:

$$w(A) = \frac{m(A)}{m(\text{roztok})}$$

Příklad: Kolik g NaOH a vody je třeba navážit na přípravu 750 g 15 % roztoku NaOH?

Řešení: $m(\text{NaOH}) = m(\text{roztoku}) \cdot w(\text{NaOH}) = 750 \cdot 0,15 = \mathbf{112,5 \text{ g NaOH}}$; $m(\text{H}_2\text{O}) = \mathbf{637,5 \text{ g}}$.

Užívaným způsobem vyjadřování složení roztoků je rovněž hmotnostní koncentrace látky, definovaná jako podíl hmotnosti m_A a objemu V roztoku. Označuje se symbolem p a platí:

$$p_{(m/V)A} = \frac{m_A}{V} = \frac{n_A \cdot M_A}{V} [\text{g/cm}^3]$$

Příklad: Při 20°C obsahuje nasycený roztok chloridu draselného 34,35 g KCl ve 100 g vody. Hustota tohoto roztoku je $\rho = 1,174 \text{ g/cm}^3$. Jaká je látková koncentrace c_{KCl} v tomto roztoku, je-li molární hmotnost $M_{\text{KCl}} = 74,55 \text{ g/mol}$?

Řešení: Celkový objem roztoku $V = (34,35 + 100) / 1,174 = 114,44 \text{ cm}^3$ (tj. ml).

$$c_{\text{KCl}} = n_{\text{KCl}} / V = m_{\text{KCl}} / (M_{\text{KCl}} \cdot V) = 34,5 / (74,55 \cdot 114,44 \cdot 10^{-3}) = \mathbf{4,03 \text{ mol/l}}$$

Vztah uvedený pro výpočet látkové koncentrace KCl umožňuje zcela obecně výpočet látkového množství rozpuštěné látky v daném roztoku nebo hmotnosti rozpuštěné látky v definovaném roztoku. Typy příkladů různých aplikací jednotlivých diskutovaných veličin jsou uvedeny na konci této kapitoly.

Výpočet látkového množství je základem stechiometrických výpočtů v odměrné analýze. Obecně pro látkové množství spotřebovaného titračního činidla platí:

$$n(\text{titr.čin.}) = V(\text{titr.čin.}) \cdot c(\text{titr.čin.})$$

Obdobně platí tento vztah mezi koncentrací, objemem a látkovým množstvím i při mísení nebo ředění roztoků.

1) Ředění čistým rozpouštědlem znamená zachování původního látkového množství rozpuštěné látky, ale změnu látkové koncentrace rozpuštěné látky podle vztahu:

$$n_A = V_1 \cdot c_1 = V_2 \cdot c_2$$

kde V_1 je původní objem a V_2 výsledný objem roztoku, c_1 je původní a c_2 konečná látková koncentrace rozpuštěné látky.

2) Při mísení dvou nebo více roztoků téže látky, ale různé koncentrace, je konečné látkové množství rovno součtu látkových množství, což vyjadřuje následující vztah:

$$n_{\text{výsl.}} = n_1 + n_2 + \dots + n_i = V_1 \cdot c_1 + V_2 \cdot c_2 + \dots + V_i \cdot c_i = \Sigma(V_i \cdot c_i)$$

Pro konečnou látkovou koncentraci látky A ve výsledném roztoku plyne:

$$c_A = (V_1 \cdot c_1 + V_2 \cdot c_2 + \dots + V_i \cdot c_i) / (V_1 + V_2 + \dots + V_i) = \Sigma(V_i \cdot c_i) / \Sigma(V_i)$$

3) Při mísení dvou roztoků různých látek, které spolu chemicky reagují, mohou nastat dva případy:

a) látky jsou smíchány ve stechiomerických poměrech a výsledkem je nový reakční produkt. Jeho koncentrace se vypočte z původní koncentrace kterékoli složky s ohledem na výsledný objem reakčního roztoku;

b) roztoky dvou různých látek jsou smíchány v nestechiometrických poměrech. Látkové množství přebývajících složky je dáno rozdílem původního a zreagovaného látkového množství této látky na základě reakční stechiometrie.

Existuje řada dalších způsobů vyjadřování koncentrace. Např. v biochemii a lékařství je velmi časté nepřímé vyjadřování obsahu účinné složky v *jednotkách (units)*. Jako příklad uveďme enzym glukóza oxidázu, jehož jedna *jednotka (unit)* je definována jako *množství enzymu, které zoxiduje 1,0 μmol β-D-glukózy na D-glukonolakton a peroxid vodíku za 1 minutu při pH 5,1 a 35°C*. Koncentrace enzymu se vyjadřuje počtem těchto jednotek na gram látky nebo mililitr roztoku.

Několika způsoby se vyjadřovala (a vyjadřuje) tvrdost vody, která se stanovuje mj. jako obsah iontů Ca^{2+} a Mg^{2+} . Stále se můžeme setkat s jednotkami *stupeň německý °N*, *milival/l* a *milimol/l*, přičemž $1^\circ\text{N} = 10 \text{ mg CaO v 1 litru}$ a $1 \text{ mmol/l} = 2 \text{ mval/l} = 5,6^\circ\text{N}$.

Vzorové příklady ředění a mísení roztoků

Příklad: Kolik ml H_2O je třeba přidat k 1000 ml 0,125 M roztoku H_2SO_4 , aby vznikl roztok o látkové koncentraci 0,100 mol/l?

Řešení: $1000 \cdot 0,125 = (x + 1000) \cdot 0,1$; $x = 1250 \text{ ml}$

K 1000 ml roztoku H_2SO_4 o látkové koncentraci 0,125 mol/l je třeba přidat 250 ml vody, aby vznikl roztok o koncentraci 0,100 mol/l H_2SO_4 .

Příklad: Bylo smícháno 140 ml 0,5 M H_2SO_4 a 160 ml 1,250 M H_2SO_4 . Jaká je výsledná látková koncentrace kyseliny sírové?

Řešení: $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = (0,140 \cdot 0,5 + 0,160 \cdot 1,250) / (0,140 + 0,160) = 0,900 \text{ mol/l}$

Výsledná látková koncentrace kyseliny sírové v roztoku je 0,900 mol/l.

Příklad: K 750 ml roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o látkové koncentraci 0,01 mol/l bylo přilito 30 ml HCl o látkové koncentraci 0,5 mol/l. Vypočtěte, zda oba roztoky byly smíchány ve stechiometrickém poměru či nikoli a jaká je látková koncentrace vzniklého chloridu vápenatého.

Řešení: Reakce obou látek probíhá podle rovnice: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2 \text{HCl} = \text{CaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Pro poměr látkových množství platí: $n(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{1}{2} n(\text{HCl})$

$$n(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 0,750 \cdot 0,01 = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}; \quad n(\text{HCl}) = 0,030 \cdot 0,5 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$c(\text{CaCl}_2) = 0,750 \cdot 0,01 / 0,780 = 9,615 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Oba roztoky byly smíchány ve stechiometrickém poměru, tzn. že nepřebývá žádná složka. Látková koncentrace vzniklého CaCl_2 je $9,615 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$.

Příklad: Na oxidaci 60 ml roztoku antimonité soli o látkové koncentraci 0,1 mol/l bylo použito 40 ml roztoku KBrO_3 o koncentraci $c(\text{KBrO}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$. Zjistěte, z kolika procent byl roztok antimonité soli zoxidován a jaký je případný přebytek jedné z obou reagujících složek v mol/l.

Řešení: Obě látky reagují podle rovnice: $\text{BrO}_3^- + 3 \text{Sb}^{3+} + 6 \text{H}^+ = \text{Br}^- + 3 \text{Sb}^{5+} + 3 \text{H}_2\text{O}$
 Pro poměr reagujících látkových množství obou látek platí: $n(\text{BrO}_3^-) = \frac{1}{3} n(\text{Sb}^{3+})$
 Smícháno bylo: $0,060 \cdot 0,1 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol Sb}^{3+}$ a $0,040 \cdot 0,1 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol KBrO}_3$.

Ze stechiometrie plyne, že na oxidaci $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol Sb}^{3+}$ stačí $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ bromičnanu. Ze zadání plyne, že bylo použito dvojnásobného látkového množství oxidovadla, tzn. jeho 100 % přebytek. Látková koncentrace přebytečného KBrO_3 ve výsledném roztoku je:

$$c(\text{BrO}_3^-) = \frac{V(\text{BrO}_3^-) \cdot c(\text{BrO}_3^-) - V(\text{Sb}^{3+}) \cdot c(\text{Sb}^{3+}) / 3}{V(\text{BrO}_3^-) + V(\text{Sb}^{3+})} ; \quad c(\text{BrO}_3^-) = \mathbf{0,02 \text{ mol/l}}$$

Roztok antimonité soli byl zoxidován úplně a v reakčním roztoku zůstal přebytek 0,02 mol/l KBrO_3 .

Příklady pro seminární cvičení

1) Výpočty látkových koncentrací

Vypočítejte látkovou koncentraci následujících roztoků kyselin a zásad:

a) 20,0 % NH_3	$\rho = 0,923 \text{ g/ml}$	[10,858 mol/l]
b) 8,16 % HCl	$\rho = 1,040 \text{ g/ml}$	[2,327 mol/l]
c) 85,6 % H_3PO_4	$\rho = 1,700 \text{ g/ml}$	[14,848 mol/l]
d) 44,9 % KOH	$\rho = 1,49 \text{ g/ml}$	[11,93 mol/l]
e) 99,5 % CH_3COOH	$\rho = 1,053 \text{ g/ml}$	[17,46 mol/l]
f) 50,7 % NaOH	$\rho = 1,526 \text{ g/ml}$	[19,34 mol/l]
g) čisté vody	$\rho = 1,000 \text{ g/ml}$	[55,55 mol/l]

2) Příprava roztoků příslušné látkové koncentrace

Kolik g (ml) kyseliny, resp. zásady je třeba na přípravu roztoků z daných výchozích látek:

a) 3000 ml 0,2 M HCl z 34 % HCl o hustotě 1,1691 g/ml	[55,02 ml]
b) 2500 ml 0,1 M H_2SO_4 z 80 % H_2SO_4 o hustotě 1,7272 g/ml	[17,74 ml]
c) 1000 ml 0,1250 M NaOH z 50 % NaOH o hustotě 1,5253 g/ml	[6,55 ml]
d) 250 ml 0,1 M NH_4OH z 26 % NH_3 o hustotě 0,904 g/ml	[1,808 ml]
e) 500 ml 0,1 M NaHCO_3 z pevného NaHCO_3	[4,2 g]

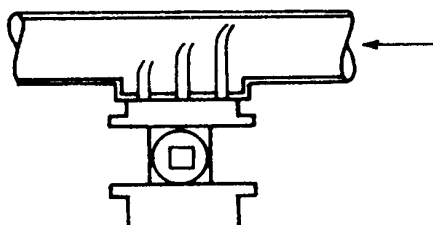
1.6 Základní principy chemické analýzy

Správnost kvalitativní i kvantitativní analýzy závisí na mnoha faktorech. K nejdůležitějším analytickým operacím patří správný odběr vzorku. Tento úkon by si měl každý analytik provádět sám, zvláště tehdy, nejde-li o vzorek na první pohled homogenní. Vzorek by měl být obecně odebrán tak, aby jeho množství bylo skutečným průměrným reprezentantem třeba i velkého množství k analýze určené nehomogenní látky. Pro tyto účely slouží řada zařízení, umožňujících odběr látek pevných, kapalných nebo plyných.

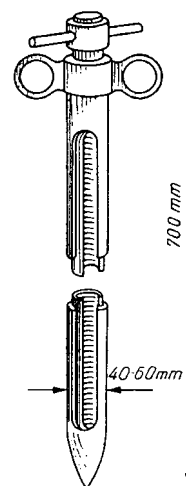
Odebraný **reprezentativní** či **průměrný vzorek** je dále před vlastní analýzou upravován mletím hrubých kusů, následujícím roztíráním a kvartací jemně rozetřeného materiálu. **Kvartace** je operace, při níž vzorek rozdělíme na čtvrtiny, dvě protilehlé čtvrtiny odstraníme, zbývající dvě spojíme, zhomogenizujeme a poté je opět rozdělíme na čtvrtiny. V této činnosti



Nádoba pro odběr plyných vzorků



Zařízení pro vzorkování tekutin z potrubí



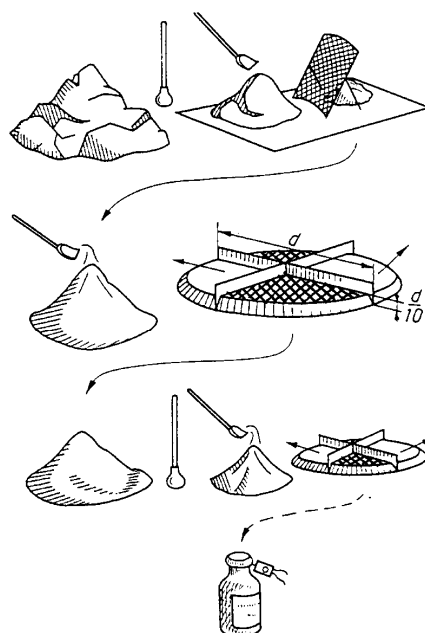
Dvouplášťový dutý vzorkovač pro sypké materiály

pokračujeme, až získáme přiměřené množství vzorku ke kvalitativnímu i kvantitativnímu rozboru.

Dalším důležitým faktorem pro získání správných výsledků rozboru je **výběr optimální analytické metody**.

Jedním z kritérií pro volbu vhodné analytické metody je orientační zjištění, zda je analyzovaný materiál organického nebo anorganického původu. K tomu obvykle postačí vnesení látky do plamene a zjištění, zda látka uhelnatí nebo hoří. V pozitivním případě jde o organický materiál. Ukáže-li plamenová zkouška přítomnost směšného materiálu, je třeba organickou a anorganickou složku rozdělit vhodnou separační metodou, např. extrakcí.

Podle povahy vzorku a předpokládaného obsahu složek pak volíme nejvhodnější analytickou metodu. Pro analýzu pevného materiálu budeme např. volit metodu emisní spektrální analýzy (obvykle v rentgenové oblasti spektra), pro rozbor kapalných vzorků vhodnou odměrnou metodu a pro analýzu plynů plynovou chromatografií.



Kvartace a postup při jejím provedení

Obvykle je nutné **převedení tuhého vzorku do roztoku**, zejména u vzorků anorganických.

Ve výjimečných případech je k analýze předložen vzorek rozpustný ve vodě už za studena, jindy až po zahřátí. Vzorky ve vodě jen částečně rozpustné zkoušíme rozpustit přidávkem zředěných roztoků kyselin nebo hydroxidů. Podobně se rozpouští také vzorky podléhající hydrolýze.

Materiál ve vodě nerozpustný je třeba rozložit a převést na formu vhodnou pro další analytický postup.

Rozklady probíhají jak na **cestě mokré**, tj. kyselinami nebo zásadami, tak na **cestě suché (tavením, sintrací)**, klasickými metodami nebo moderními instrumentálními postupy.

1.6.1 Rozklady na mokré cestě

Pro tyto typy rozkladů se používají prakticky všechny známé minerální kyseliny a jejich směsi.

Rozklady kyselinami

Při rozkladech kyselinami převádíme vzorek do roztoku tím, že aniont tvořící nerozpustnou sůl nahradíme jiným vhodným aniontem. Použití kyselin má mimo jiné dvě významné výhody: nadbytek kyseliny lze odstranit odpařením do sucha, tj. odkouřením, navíc je celá řada kyselin dostupná ve zvláště vysoké čistotě (suprapur), takže je minimalizována kontaminace vzorku. Rozklady lze provádět jak v otevřeném systému v kádinkách a kelímcích na topné desce a vodní či pískové lázni, tak v uzavřeném systému v zatavených ampulích nebo speciálních tlakových nádobkách. Zvláště rozšířené jsou mikrovlnné mineralizátory s teflonovými nádobkami.

Rozklad HCl (konc. 37 %)

Kyselina chlorovodíková nemá oxidační ani redukční vlastnosti a většina jejích solí je rozpustná ve vodě. S řadou kovových iontů tvoří chlorokomplexy, využitelné při úpravě vzorku před vlastní analýzou, především k dělení kationtů na silně bazických anexech. Rozklady kyselinou chlorovodíkovou nevyžadují speciální vybavení laboratoře. Kyselina je používána zředěná i koncentrovaná při rozpouštění tavenin po alkalickém tavení, rozkladech uhličitanových, oxidických a případně i sulfidických a křemičitanových rud a hornin, rozpouštění kovů a jejich slitin, atd.

Rozklad HNO₃ (konc. 65 %)

Prakticky všechny dusičnany jsou rozpustné. Kyselina dusičná je používána koncentrovaná i zředěná, obvykle ve směsi s dalšími minerálními kyselinami, k rozpouštění kovů, slitin a některých rud a k rozkladu organických látek. Je nejčastěji používanou kyselinou při rozkladech v mikrovlnných mineralizátorech.

Koncentrovaná HNO₃ má oxidační vlastnosti. Ve směsi s HCl rozpouští i zlato a platinové kovy - směs koncentrované **HCl a HNO₃** v poměru 3 : 1 je nazývána **lučavka královská**, směs obsahující obrácený poměr kyselin je tzv. **obrácená lučavka**, resp. lučavka Lefortova. Přídavek H₂SO₄ zvyšuje teplotu varu a tím i účinnost rozkladu. HCl + HNO₃, někdy za přídavku jiných oxidovadel (např. Br₂, KClO₃), je vhodná pro rozklad ferroslitin nebo sulfidických rud. Směs HNO₃ + H₂O₂ se používá především k rozkladům organických matric v mikrovlnných mineralizátorech. Při rozkladech organických materiálů může dojít ke vzniku nebezpečných nitroderivátů (nebezpečí exploze).

HNO₃ nenapadá silikátovou matici, a proto obvykle vystačíme s běžným laboratorním vybavením. Zvláštností je pasivační účinek koncentrované HNO₃ na některé kovy, zvláště hliník. Na povrchu kovu se vytváří kompaktní nerozpustná vrstva oxidu, která brání rozpouštění kovu.

Rozklad H₂SO₄ (konc. cca 98 %)

Kyselina sírová má vysoký bod varu (≈280°C) a vysokou afinitu k vodě. Zředěná rozpouští slitiny a řadu technických kovů. Koncentrovaná má navíc oxidační účinky. Nevýhodou je nerozpustnost síranů alkalických zemin a olova. Pro svůj vysoký bod varu a schopnost odnímat vodu je přidávána při rozkladech i k jiným minerálním kyselinám.

Ve směsi se síranem draselným, který zvyšuje bod varu až na 330°C, a s ionty mědi nebo selenu a rtuti, které působí jako katalyzátor, je koncentrovaná kyselina sírová používána k mineralizaci organických látek.

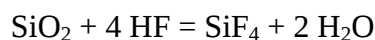
Rozklad HClO_4 (konc. 70 %)

Koncentrovaná kyselina chloristá má oxidační účinky. Většina chloristanů je dobře rozpustná ve vodě a nepodléhá hydrolýze, takže kyselinu chloristou lze s výhodou použít tam, kde by vadil vznik nerozpustných síranů a chloridů. Při manipulaci s HClO_4 je nutná velká opatrnost, ve styku s určitými typy látek může dojít k explozi.

HClO_4 se používá často ve směsi s jinými kyselinami (HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 nebo HF). Ve směsi s HNO_3 představuje velmi účinné činidlo k rozkladu organických látek, kovových karbidů nebo legovaných ocelí.

Rozklad HF (konc. 40 %)

Hlavním důvodem, proč je kyselina fluorovodíková používána při rozkladech vzorku, je její schopnost rozkládat jinak jen obtížně rozložitelné vzorky se silikátovou matricí. Je to způsobeno tím, že HF vytváří s SiO_2 těkavý SiF_4 (tetrafluorsilan, fluorid křemičitý) a tím odstraní křemík ze vzorku:



Obvykle se používá ve směsi s H_2SO_4 . Vzorky se zahřívají (odkuřují) až do dýmů kyseliny sírové. K rozkladům nelze použít skleněné nebo porcelánové nádoby, obvyklým materiálem rozkladných nádob je platina, případně teflon. Skleněné nádoby lze někdy nouzově chránit vrstvou parafinu.

Další často využívanou vlastností kyseliny fluorovodíkové a alkalických fluoridů je jejich schopnost tvořit rozpustné fluorokomplexy s řadou iontů kovů (především Fe^{3+} a Al^{3+}). Nevýhodou je nerozpustnost fluoridu vápenatého CaF_2 .

Rozklady hydroxidy

Roztok hydroxidu sodného lze použít k rozpouštění lehkých slitin, např. hliníku a zinku. Ve směsi s H_2O_2 rozkládá hydroxid některé sulfidy As, Sb a Sn.

1.6.2 Rozklady na suché cestě

Neuspějeme-li s rozkladem *na mokré cestě*, přistoupíme k rozkladu *na suché cestě*, tj. obvykle k tavení.

Tavení

Tavením se snažíme převést vzorek na formu rozpustnou ve vodě nebo v roztocích minerálních kyselin, případně i hydroxidu. Nejčastěji je k rozpouštění tavenin používána kyselina chlorovodíková.

Podle charakteru přidávaných činidel můžeme tavení dělit na **kyselé**, **alkalické**, **oxidační**, **redukční** a jejich kombinace. Kyselým tavením převedeme do roztoku bazické složky (kovové oxidy), alkalickým tavením složky kyselé (síraný, křemičitany).

Tavení obvykle probíhá v kelímcích, jejichž materiál je nutno volit podle charakteru činidla. Nejčastěji používaným materiálem je platina. Činidla jsou ke vzorku přidávána ve značném, až desetinásobném nadbytku. To může způsobovat kontaminaci vzorku, protože používané chemikálie nejsou obvykle dostupné v dostatečné čistotě.

Obvykle se snažíme pomocí tavení převést na rozpustnou formu celý vzorek i s použitými činidly. Spíše výjimečně jsou dnes používány postupy mající za cíl převést stanovovanou složku do vhodné fáze taveniny, případně ji nakoncentrovat, jako je tomu u tavení srážecího a koncentračního.

Následující tabulka shrnuje různé typy tavení, tavidla a materiály vhodných kelímků:

Název tavení	Tavidlo	Vhodné pro	Kelímek
alkalické-uhličitanové	Na_2CO_3 či $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$	křemičitany, fluority, sírany	Pt
alkalické-louhové	NaOH nebo KOH	bauxit, křemičitany, SiC	Ag, Ni, Fe
alkalické-oxidační	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3$ nebo KClO_3 ; NaOH + Na_2O_2	rudý chromu (např. chromit $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$)	Ni, Pt
síroalkalické	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{S}$ (1:1)	rudý As, Sb, Sn	porcelán
speciální	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	korund, ZrO_2	Pt
kyselé	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ nad $250^\circ\text{C} \rightarrow \text{SO}_3$	oxidické rudy Al, Ti, Be; spinely	porcelán, SiO_2 , Pt

Tavení je jednou z řady tepelných operací prováděných *na suché cestě*. Dalšími jsou např. sintrace, pražení a žíhání.

Sintrace neboli **slinování** je zahřívání směsi vzorku s vhodným činidlem, aniž by došlo k tavení. Např. při stanovení alkálií v křemičitanech se vzorek zahřívá v platinovém kelímku se směsí $\text{CaCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ (vzniká nerozpustný křemičitan vápenatý a rozpustné chloridy alkalických kovů) nebo se směsí $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{F}$ (křemičitan přechází na těkavý SiF_4) až do odkouření amonných solí. Při stanovení celkové síry v horninách se vzorek převede sintrací se směsí ZnO a Na_2CO_3 na síran sodný a nerozpustné uhličitany.

Pražení je zahřívání vzorku za přístupu vzduchu a bez přísad tak, aby nedošlo k jeho roztavení nebo spékání (sintraci). Nejtypičtějším využitím je snižování obsahu síry v sulfidických vzorcích, kdy síra uniká jako oxid siřičitý a sulfidy přechází na oxidy.

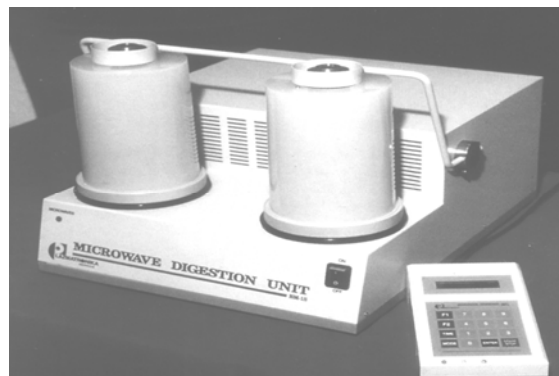
Žíháním se ze vzorku odstraňují těkavé součásti, např. voda (pak mluvíme o dehydrataci), oxid uhličitý (pak mluvíme o kalcinaci), rtuť, zinek, a pod. Žíhání je používáno i k úpravě fyzikálních vlastností vzorku.

1.6.3 Moderní způsoby rozkladu vzorků

Tyto metody rozkladu neboli mineralizace vzorků využívají většinou moderní instrumentaci, ale v podstatě jde ve většině případů o modifikace klasických cest rozkladů. Jejich výhodou je vysoká účinnost, většinou časová nenáročnost, poměrně jednoduché postupy a hlavně **minimální kontaminace**. Nevýhodou bývá vyšší pořizovací cena a v některých případech i provozní náklady.

Moderní metody rozkladů lze opět rozdělit na metody, které využívají mokrý rozklad, kam zahrnujeme vysokotlakou mineralizaci (vysokotlaké zpopelnění a mikrovlnná mineralizace), fotolýzu UV zářením, rozklad vzorků ultrazvukem, a metody využívající suchý rozklad, kam lze zahrnout rozklady oxidačními plyny ve speciálních zařízeních.

Z těchto moderních způsobů rozkladů je v praxi nejpoužívanější **mikrovlnná mineralizace**, a to buď s rozptýleným nebo s usměrněným (fokusem) mikrovlnným zářením. Mineralizátory s rozptýleným zářením pracují podobně jako kuchyňské mikrovlnné trouby. Dnes se již



Mikrovlnný mineralizátor s fokusovaným polem (Plazmatronika, Polsko)

ale většinou používají přístroje s fokusovaným mikrovlnným polem. Mikrovlny pak působí především přímo na vzorek v rozkladné nádobce, ve kterém se pak mění energie mikrovlnného záření na teplo. Materiál rozkladných nádobek (kvalitní teflon) působí navenek jako izolátor. Toto uspořádání dovoluje v závislosti na konstrukci rozkládat vzorky za normálního, středního i vysokého tlaku.

Využití mikrovlnných mineralizátorů je dnes už mnohostranné a jeho velké rozšíření je spojeno zejména s významným zkrácením času potřebného na rozklad vzorku, dosažením prakticky úplného rozrušení matrice vzorku, snížením množství používaných kyselin a dalších činidel, minimální kontaminací vzorku, zamezením ztrát těkavých analytů, zlepšením hygieny práce, atd.

Rozkládat lze materiály homogenní i heterogenní, anorganické i organické. Tento typ rozkladu je dnes zcela nepostradatelný pro biologické a potravinářské vzorky.

Při používání této techniky je třeba vzít v úvahu především charakter vzorku (pokud je znám), hmotnost navážky, druh a množství rozkladného činidla, způsob reakce vzorku s činidlem, objem rozkladné nádoby a rychlost ohřevu a možnosti chlazení rozkladných nádobek. Výrobci rozkladných zařízení většinou dodávají software se širokou nabídkou rozkladů pro různé typy materiálů.

K rozpouštění **organických látek**, nerozpustných ve vodě, použijeme obvykle vhodné organické rozpouštědlo. Chceme-li vzorek organického původu převést na iontovou formu, můžeme tak učinit oxidačním nebo redukčním rozkladem na suché nebo mokré cestě.

Před přípravou nebo po přípravě vzorku obvykle následuje **kvalitativní rozbor**, kterým se zjistí přítomnost jednotlivých elementů či skupin, a zároveň získáme informaci, která z přítomných složek je složkou hlavní, resp. složkou doprovodnou. Na základě těchto údajů zvolíme optimální postup kvantitativní analýzy.

2. KVALITATIVNÍ CHEMICKÁ ANALÝZA

Již v úvodu bylo řečeno, že analytická chemie využívá všechny známé typy chemických reakcí, především reakce protolytické, oxidačně-redukční, srážecí a komplexotvorné. O jednotlivých typech reakcí bude pojednáno v následujících kapitolách a ukázáno jejich využití v jednotlivých oblastech analytické chemie.

Ke kvalitativním důkazům volíme především takové reakce, jejichž průběh je provázen tvorbou výrazně zbarveného produktu, ať již ve formě sraženiny či roztoku.

Při větším množství vzorku můžeme pracovat s většími objemy ve zkumavkách. V tomto případě hovoříme o **zkumavkových reakcích**. Při nedostatku vzorku pracujeme kapkovací technikou na tečkovací desce nebo na filtračním papíře. Pak mluvíme o **kapkových reakcích**. Zvláště malé množství vzorku vyžadují **mikroskopické reakce**, prováděné na podložním sklíčku a sledované mikroskopem.

Chemické reakce některého činidla mají charakter skupinových reakcí, reaguje-li činidlo s celou skupinou iontů. Takové **činidlo** pak označujeme jako **skupinové**. Analogicky budou **selektivní činidla** reagovat selektivně pouze s určitými ionty. V ideálním případě reaguje **specifické činidlo** zcela specificky s jediným iontem, i když se nachází ve směsi s jinými ionty. Činidla tohoto typu jsou velmi vyhledávaná, v analytické praxi však téměř neexistují. Vhodnou úpravou experimentálních podmínek se mnohá selektivní činidla stávají téměř specifickými. Jejich využití pak záleží na znalostech a zkušenostech pracovníka a jeho schopnosti aplikovat je případ od případu pro konkrétní příklady.

Důležitým kritériem pro využití určité chemické reakce v kvalitativní analýze je tzv. **citlivost reakce** (důkazuschopnost), která záleží na její výraznosti, způsobu provedení a na složení reakční směsi.

Citlivost analytických reakcí se vyjadřuje dvojím způsobem: **mezi postřehu P** a **mezním zředěním D** . Mez postřehu je nejmenší množství látky v mikrogramech, které lze danou reakcí ještě dokázat. Mezní zředění je největší zředění roztoku dokazované látky, při němž je reakce ještě pozitivní. Mezi oběma veličinami platí jednoduchý vztah:

$$D = \frac{P \cdot 10^{-6}}{V} \quad [\text{g/ml; } \mu\text{g; ml}]$$

kde V značí objem, v němž je reakce uskutečněna.

Pro přehlednost byl zaveden symbol pD jako $-\log D$ (srovnej s vodíkovým exponentem pH). Hodnoty pD jsou u jednotlivých reakcí udány. Známe-li objem, v němž důkaz provedeme (souvisí s metodou důkazu), můžeme z uvedeného vztahu vypočítat mez postřehu.

Příklad: Hodnota pD při důkazu určitého iontu je 4,7. Pracujeme-li v makrozkumavce, tzn. v objemu 5 ml, pak obdržíme:

$$pD = 4,7; \quad D = 2 \cdot 10^{-5} \text{ g/ml}; \quad P = D \cdot 10^6 \cdot V; \quad P = 2 \cdot 10^{-5} \cdot 10^6 \cdot 5 = 100 \mu\text{g}.$$

Z výsledku vyplývá, že při obsahu dokazovaného iontu menšího než 100 $\mu\text{g}/5 \text{ ml}$ je reakce negativní. Chceme-li uvažovaný iont ve vzorku dokázat, musíme volit reakci citlivější, schopnou dokázat koncentrace menší než 100 $\mu\text{g}/5 \text{ ml}$.

Vedle citlivosti analytické reakce požadujeme i jednoznačný průběh reakce v reálném čase.

Typický **postup kvalitativní analýzy** můžeme rozdělit na několik částí: popis vzorku, orientační zkoušky, rozpuštění pevných vzorků, rozdělení do skupin a dokazování přítomnosti

jednotlivých druhů kationtů a aniontů, ověření výsledků analýzy. Součástí **protokolu**, dokladujícího celý postup a výsledky analýzy, je i způsob odběru vzorku.

Některé významné údaje lze získat už při **popisu vzorku**. Barva, vzhled, zápach, homogenita, krystalický charakter, u roztoků přítomnost sraženiny či zákalu, atd., jsou významnými údaji, důležitými pro stanovení dalšího postupu analýzy.

Každý analytický rozbor může být usnadněn, je-li předložený vzorek typicky zabarvený, vykazuje-li jednoznačně kyselé nebo alkalické *pH*, má-li oxidační nebo naopak redukční vlastnosti, atd. Uvedené orientační vlastnosti dovolí již v úvodu zjednodušit předpokládané složení vzorku, neboť určitá vlastnost roztoku eliminuje možnou přítomnost některých iontů. Např. v kyselých roztocích vzorků nebudeme očekávat přítomnost uhličitánů, v roztoku redukčních vlastností sotva nalezneme typická oxidovadla, jako chroman či dichroman.

Mezi základní **orientační zkoušky** patří zkoušení vzorku v plameni. Vzorek se může např. vysušovat, odpařovat, tát, těkat (za případného vývoje dýmu), traskat, hořet, barvit plamen, zanechávat zbytek i po žíhání, typicky zapáchat, atd. Další zkouškou je u pevných vzorků rozpouštění postupně ve vodě, zředěné a koncentrované kyselině chlorovodíkové a dusičné, tavení s uhličitánem sodným. Mezi orientační zkoušky patří i reakce vzorku se zředěnou a koncentrovanou kyselinou sírovou, kdy nás především zajímají uvolňované plyny.

K **rozpuštění pevného vzorku** lze kromě vody a zředěných minerálních kyselin použít odpařování s koncentrovanou kyselinou dusičnou (nerozpustí se platinové kovy, zlato, rtuťné, stříbrné a olovnaté halogenidy, fluorid vápenatý, sírany kationtů alkalických zemin a olova, křemičitany, oxidy vzácných zemin, atd.) a dále různých způsobů tavení (především s uhličitánem sodným). Pro řadu látek je nutné použít speciální postupy (např. rozklad křemičitanů kyselinou fluorovodíkovou, nerozpustných fluoridů koncentrovanou kyselinou sírovou, atd.). Je zřejmé, že drastičtější způsoby rozkladu výrazně mění složení vzorku, což se zvláště týká aniontů (odstranění křemičitanů kyselinou fluorovodíkovou, rozklad uhličitanů a sulfidů kyselinou dusičnou, atd.).

Před dokazováním aniontů je obvykle nutné **oddělení kationtů těžkých kovů**. Nejvhodnějším způsobem je přelití roztoku vzorku přes **katex** v sodíkovém cyklu, kdy veškeré kationty přítomné ve vzorku budou nahrazeny iontem Na^+ . U silně kyselých vzorků lze použít katex ve vodíkovém cyklu, kdy anionty budou převedeny na příslušné kyseliny, které je ale nutné před dalším dokazováním neutralizovat hydroxidem sodným.

Druhou možností, jak odstranit kationty těžkých kovů, je povaření roztoku vzorku s uhličitánem sodným (sodou). Kationty se vysrážejí v podobě hydroxidů, uhličitanů nebo hydrolytických produktů a v roztoku zůstanou pouze kationty alkalických kovů a NH_4^+ . Filtrací reakční směsi získáme filtrát, tzv. **sodový výluh**, a sraženinu, kterou po rozpuštění ve zředěné HNO_3 nebo HCl použijeme k důkazům kationtů. Sodový výluh opatrně zneutralizujeme a pak v něm dokazujeme anionty. Sodné a uhličitanové ionty, které zaneseme do vzorku při přípravě sodového výluhu, musíme dokazovat v původním materiálu. Obdobná situace je u síranů a fosforečnanů, které se silně sorbují na sraženinu uhličitanů, takže při nízkých koncentracích by jejich důkaz v sodovém výluhu mohl být negativní. Další komplikací představuje snadná oxidace některých aniontů vzdušným kyslíkem v alkalickém prostředí, např. siřičitanů, sulfidů a dusitanů, a přítomnost rozpustných komplexů těžkých kovů (např. s fluoridem, kyanidem a thiosíranem), které přecházejí do filtrátu.

Výklad systému kvalitativní analýzy bude v této kapitole omezen na vybrané soubory kationtů a aniontů.

2.1 Kvalitativní analýza kationtů

V roztoku kationtů se snažíme skupinovými činidly rozdělit přítomné kationty do jednotlivých tříd (skupin), dalším dělením ve skupinách oddělit kationty navzájem a selektivními reakcemi je dokázat.

2.1.1 Skupinové reakce vybraných kationtů

Pomocí skupinových reakcí se orientujeme ve složení roztoku. Zjišťujeme jimi přítomnost celých skupin iontů. Jsou základem dělení iontů do analytických skupin a eliminujeme jimi přítomnost těch skupin, jejichž reakce jsou vysloveně negativní. Čím více skupinových reakcí použijeme, tím dokonaleji se orientujeme ve složení analyzovaného roztoku. Výsledky reakcí je v některých případech vhodné porovnat s reakcemi srovnávacích roztoků (standardů) a s reakcemi v příslušné literatuře.

Nejčastěji používanými skupinovými činidly pro důkazy kationtů jsou: **kyselina chlorovodíková** pro skupinu kationtů, které se srážejí jako nerozpustné chloridy (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}), **uhličitán sodný** a **amonný** pro kationty těžkých kovů, **sulfid amonný** pro kationty těžkých kovů, **zředěná kyselina sírová** pro kationty tvořící nerozpustné sírany, **sulfanová voda** (neboli „sirovodíková voda“ - nasycený roztok sulfanu ve vodě) pro skupinu kationtů, jejichž sulfidy jsou nerozpustné v kyselinách, **alkalický hydroxid** pro ionty neamfoterních hydroxidů, **amoniak** pro skupinu hydroxidů, zásaditých solí a rozpustných amminokomplexů a **kyselina šťávelová** (oxalová) pro srážení vápenatých iontů a iontů vzácných zemin. Ve speciálních případech lze použít reakce chromanu draselného, fosforečnanu sodného, jodidu draselného nebo octanu sodného.

Reakce zředěné kyseliny chlorovodíkové

Zředěná HCl (0,1 M) sráží pouze ionty Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} a Tl^+ ve formě bílých chloridů.

AgCl je bílá sraženina, která na světle fialoví až šedne vyloučeným kovovým Ag. Obtížně se rozpouští v koncentrované HCl a koncentrovaných roztocích alkalických chloridů na komplexní iont $[\text{AgCl}_2]^-$, který se zředěním rozkládá zpět na AgCl. Snadno se rozpouští ve zředěném amoniaku na bezbarvý komplexní iont $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, rozložitelný kyselinou dusičnou na AgCl nebo jodidem draselným na žlutý AgI. Rozpouští se rovněž v thiosíranu a kyanidu.

PbCl₂ je bílá krystalická sraženina, snadno rozpustná v horké vodě (tím lze oddělit PbCl₂ od ostatních nerozpustných chloridů - s výjimkou TlCl, který je v horké vodě rovněž poněkud rozpustný), alkalických hydroxidech, koncentrované HCl a koncentrovaných roztocích chloridů (na komplexní iont $[\text{PbCl}_4]^{2-}$) a thiosíranu (na $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$); nerozpustná v amoniaku a alkoholu. Zředěné roztoky Pb^{2+} se HCl nesrážejí.

Hg₂Cl₂ je bílá amorfnní sraženina, která působením amoniaku zčerná. Zčernání je způsobeno elementární rtutí, která vzniká disproportionací Hg_2^{2+} . Kromě elementární rtuti vzniká i Hg^{2+} , přecházející na sraženinu tzv. bílých precipitátů, tvořenou převážně amidchloridem rtuťnatým HgNH_2Cl .

TlCl je bílá sraženina, rozpustná v horké vodě, nerozpustná v amoniaku a na rozdíl od PbCl₂ i v thiosíranu.

Reakce sulfanu

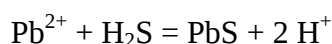
Nasycený roztok sulfanu ve vodě (sulfanová, resp. sirovodíková voda) sráží z kyselého prostředí kovové ionty I. a II. analytické skupiny (viz dále) jako nerozpustné sulfidy, které jsou s výjimkou sulfidů rtuti rozpustné v horké zředěné HNO_3 podle rovnice:



Řada sulfidů je černé barvy (Ag_2S , PbS , Hg_2S , HgS , CuS), některé mají charakteristické zbarvení (žlutý CdS , tmavěhnědý Bi_2S_3 , oranžový Sb_2S_3 , žlutý SnS_2).

Ag^+ tvoří černou sraženinu Ag_2S , která vzniká ve slabě kyselých i amoniakálních roztocích. Rozpouští se v horké HNO_3 za současného vyloučení síry. Ag_2S je dále rozpustný v roztoku KCN na kyanokomplex. Roztokem bromu v kyselině chlorovodíkové přechází na nažloutlý nerozpustný AgBr .

Pb^{2+} se sráží jako černý PbS jen z mírně kyselého prostředí v důsledku vratné reakce:



PbS se rozpouští za tepla ve zředěné HNO_3 , přičemž se částečně tvoří bílá sraženina PbSO_4 v důsledku oxidace sulfidického iontu.

Tl^+ tvoří ve slabě kyselém prostředí (octanový pufr) černou sraženinu Tl_2S , rozpustnou v kyselinách, nerozpustnou v amoniaku a alkalickém sulfidu.

Hg_2^{2+} se vylučuje jako směs $\text{Hg}_2\text{S} + \text{Hg}$. Působením lučavky královské nebo povařením se směsí $\text{HCl} + \text{Br}_2$ se sraženina rozpustí. Působením Na_2S a Na_2S_2 přechází sraženina na HgS a dále až na thiortuťnatán $\text{Na}_2[\text{HgS}_2]$, který je rozpustný, ale zředěním roztoku hydrolyzuje zpátky na HgS .

Hg^{2+} poskytuje působením H_2S v silně kyselých roztocích sraženinu, která přechází postupně přes bílou, hnědou až na černou sedlinu HgS . Přechodné světlé zbarvení sraženiny je přisuzováno tvorbě podvojných sloučenin rtuti proměnlivého složení. Na rozdíl od jiných sulfidů se HgS nerozpouští ve zředěné HNO_3 . Snadno se rozpouští v lučavce královské a v Na_2S za vzniku thiortuťnatanu $\text{Na}_2[\text{HgS}_2]$, který zředěním hydrolyzuje podle rovnice:



Cu^{2+} se sráží jako černá sraženina směsí $\text{CuS} + \text{Cu}_2\text{S} + \text{S}$, která je snadno rozpustná za tepla ve zředěné HNO_3 a koncentrované HCl . Rozpustná je též v KCN .

Bi^{3+} tvoří hnědočernou sraženinu Bi_2S_3 , rozpustnou za tepla ve zředěné HNO_3 i v koncentrované HCl . Nerozpouští se v polysulfidu amonném ani alkalickém.

Ni^{2+} a Co^{2+} se srážejí ze slabě kyselého prostředí (pufrovaného) jako černé sulfidy NiS a CoS . Pro srážení je vhodné prostředí octanové nebo i amoniakální. Oba sulfidy se rozpouštějí v silných minerálních kyselinách.

Cd^{2+} se sráží jako žlutý CdS , nerozpustný v polysulfidu amonném $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ (rozdíl od žlutých sulfidů arsenu) a kyanidu (rozdíl od CuS). CdS je za tepla rozpustný ve zředěných minerálních kyselinách; nesráží se ze silně kyselých roztoků.

As^{III} a As^{V} tvoří žlutý As_2S_3 (As^{V} se nejdříve redukuje sulfanem na As^{III} ; výjimečně lze srážet směs $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{As}_2\text{S}_5 + \text{S}$), rozpustný v $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$, amoniaku, uhličitanu amonném a alkalických hydroxidech, nerozpustný v horké zředěné HCl (rozdíl od sulfidů Cd , Sn , Sb). Koncentrovaná HNO_3 jej oxiduje na $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Sb^{III} a **Sb^V** se chová podobně jako **As^{III}** a **As^V**. Se sulfanem vzniká oranžověčervená sraženina **Sb₂S₃**, rozpustná v **(NH₄)₂S**, amoniaku a uhlíčitanu amonném. Koncentrovaná **HNO₃** oxiduje **Sb₂S₃** na bílou sraženinu **Sb₂O₅·xH₂O**.

Sn²⁺ a **Sn^{IV}** tvoří černohnědý **SnS** a špinavě žlutý **SnS₂** jen z mírně kyselého prostředí. Sulfidy jsou rozpustné v polysulfidu amonném **(NH₄)₂S_x**, s koncentrovanou **HNO₃** vzniká bílá sraženina kyseliny cíničité **SnO₂·xH₂O**.

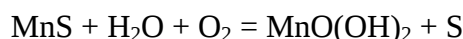
Reakce sulfidu amonného

Sulfid amonný sráží kationty všech kovů s výjimkou alkalických kovů a kovů alkalických zemin, tedy i kationty srážející se sulfanem v kyselém prostředí. Vzhledem k jeho alkalické reakci sráží některé kationty ve formě hydroxidů (**Al³⁺**, **Cr³⁺**). Nadbytek činidla převádí některé sulfidy na rozpustné thiosloučeniny, ze kterých lze okyselením vyloučit příslušné sulfidy.

Sulfid amonný je srážedlem kationtů III. analytické třídy.

Ni²⁺ a **Co²⁺** poskytují z alkalického prostředí černé sedliny **NiS** a **CoS**, nerozpustné ve zředěné **HCl**, rozpustné v kyselině dusičné nebo v lučavce královské. **NiS** je rozpustný ve velkém nadbytku činidla na koloidní roztok.

Mn²⁺ se sráží jako světle růžový **MnS**, který varem přechází na zelenou modifikaci. Při delším působení vzdušného kyslíku se růžová sraženina zbarvuje hnědě v důsledku oxidace podle sumární reakce:



Sraženina **MnS** je rozpustná v kyselinách, nerozpustná v hydroxidech.

Zn²⁺ tvoří bílou sraženinu **ZnS**, nerozpustnou v přebytku činidla.

Fe²⁺ tvoří černý **FeS**, rozpustný v kyselině octové. Na vzduchu oxiduje na rezavě hnědou sraženinu **Fe(OH)₃**. Ze zředěných roztoků vzniká zelený koloidní roztok.

Fe³⁺ tvoří černý **Fe₂S₃**, rozpustný v kyselině octové. Pomalu hydrolyzuje na rezavě hnědou sraženinu **Fe(OH)₃**, rozpustnou ve zředěných kyselinách.

Cr³⁺ je svými vlastnostmi snadno hydrolyzujícího iontu podobný iontům **Fe³⁺**. Tvoří působením sulfidu amonného šedozelenou sraženinu **Cr(OH)₃**, která se snadno rozpouští ve zředěných kyselinách a částečně i v alkalických hydroxidech.

Al³⁺ tvoří bílou sraženinu hydroxidu, rozpustnou ve zředěných kyselinách a alkalických hydroxidech.

Reakce amoniaku

Amoniak sráží některé kationty jako hydroxidy, některé jako zásadité soli. Některé hydroxidy se v přebytku **NH₃** rozpouštějí za tvorby příslušných amminokomplexů.

Ag⁺ se sráží jako černohnědý **Ag₂O**, rozpustný v nadbytku amoniaku na bezbarvý komplex **[Ag(NH₃)₂]⁺**. Stáním těchto roztoků se vylučuje tzv. třaskavé stříbro **(NH₃)₂OAg₂**.

Pb²⁺ poskytuje bílou sraženinu zásadité soli, nerozpustné v nadbytku **NH₃**.

Hg₂²⁺ tvoří v důsledku disproportionace černou sraženinu směsi elementární rtuti s tzv. bílými precipitáty (více u důkazů **Hg²⁺**).

Hg²⁺ tvoří bílou sraženinu tzv. bílých precipitátů (více u důkazů **Hg²⁺**).

Cu²⁺ reaguje s amoniakem za tvorby charakteristicky zbarveného modrofialového komplexu $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Při této reakci nejdříve vzniká světlemodrá sraženina zásadité soli, která v nadbytku amoniaku přechází na intenzivně fialověmodrý amminokomplex. Komplex se odbarvuje působením KCN v důsledku tvorby kyanokomplexu měďného iontu $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$.

Bi³⁺ se sráží jako bílá sedlina, nerozpustná v nadbytku srážedla.

Cd²⁺ tvoří bílou sraženinu zásadité soli, rozpustné v nadbytku činidla na bezbarvý komplex $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Fe²⁺ tvoří bílou sraženinu hydroxidu, rozpustnou v nadbytku činidla. Za přítomnosti vzdušného kyslíku se vylučuje rezavá sraženina $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Fe³⁺ tvoří rezavě hnědou sraženinu hydroxidu, nerozpustnou v přebytku činidla.

Cr³⁺ poskytuje přechodně šedozelenou sraženinu $\text{Cr}(\text{OH})_3$, která se v koncentrovaném amoniaku, zvláště za přítomnosti iontů NH_4^+ , rozpouští za vzniku červenofialového roztoku komplexního iontu $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Al³⁺ poskytuje bílou sraženinu $\text{Al}(\text{OH})_3$, nerozpustnou v nadbytku činidla.

Ni²⁺ patří mezi ionty, které tvoří amminokomplexy. Nejdříve se vylučuje světlezelená sraženina zásaditých solí, která se v přebytku NH_3 rozpouští na fialověmodrý komplex $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. V přítomnosti amonných solí sraženina vůbec nevzniká.

Co²⁺ reaguje zpočátku s amoniakem za vzniku modré sraženiny, rozpustné v nadbytku činidla na hnědožluté roztoky amminokomplexu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Za přítomnosti nadbytku amonných solí sraženina nevzniká.

Zn²⁺ tvoří bílou sraženinu hydroxidu, resp. zásadité soli nebo amminosoli, v nadbytku činidla rozpustné na $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Za přítomnosti nadbytku amonných solí sraženina nevzniká.

Mn²⁺ tvoří přechodně bílou sraženinu zásaditých solí, rozpustnou v nadbytku činidla. Za přítomnosti amonných solí bílá sraženina nevzniká. Oxidací vzdušným kyslíkem vzniká hnědá sraženina hydratovaných oxidů Mn^{III} a Mn^{IV} .

Ca²⁺, **Sr²⁺** a **Ba²⁺** neposkytují s amoniakem ani s alkalickým hydroxidem žádnou sraženinu, pokud nejsou přítomny uhličitany. Při větší koncentraci vápníku se může vylučovat bílý $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Mg²⁺ může tvořit bílou rosolovitou sraženinu $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Srážení je nedokonalé vzhledem k rozpustnosti hydroxidu v roztocích amonných solí.

Charakteristické zbarvení mají amminokomplexy: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ - růžověčervený, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ - hnědožlutý, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ a $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ - fialověmodrý.

Reakce alkalického hydroxidu

Působením alkalických hydroxidů se vylučuje řada kationtů ve formě hydroxidů, častěji však jako nepřesně definované zásadité soli. K vylučování hydroxidů dochází v širokém rozmezí pH (viz kapitola o protolytických reakcích a srážecích reakcích). Např. už v kyselém prostředí se vylučuje $\text{Al}(\text{OH})_3$ a $\text{Fe}(\text{OH})_3$, v neutrálním prostředí $\text{Pb}(\text{OH})_2$, naopak až v zásaditém prostředí $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Některé hydroxidy se snadno rozpouštějí v nadbytku činidla za vzniku příslušných hydroxokomplexů, jiné přecházejí na hydroxokomplexy teprve tavením s NaOH či KOH. Podle toho rozdělujeme hydroxidy na **amfoterní** (vytvářejí rozpustné hydroxokomplexy

v roztocích o pH nižším než 14) a na **neamfoterní** (nerozpouští se v alkalickém prostředí nebo vyžadují na rozpuštění vyšší alkalitu než pH 14).

Ag⁺ nejdříve tvoří nestálý hydroxid Ag(OH), který přechází dehydratací na hnědou sraženinu Ag₂O, nerozpustnou v nadbytku hydroxidu, ale snadno rozpustnou v amoniaku a ve zředěné HNO₃. Z amoniakálního roztoku se časem vylučuje třaskavá sůl stříbra (NH₃)₂OAg₂. Při srážení z roztoku obsahujícího Pb²⁺ vzniká žlutá sraženina.

Pb²⁺ reaguje za vzniku bílé amfoterní sraženiny Pb(OH)₂, která je rozpustná v nadbytku hydroxidu a v některých minerálních a organických kyselinách (např. vinné, octové).

Hg₂²⁺ poskytuje černou sraženinu obsahující směs Hg, Hg₂O a HgO, nerozpustnou v nadbytku činidla. Za tepla se rozpouští v HNO₃ a v lučavce královské.

Hg²⁺ stejně jako všechny ušlechtilé kovy tvoří nestálý hydroxid, který se dehydratuje na žlutou sraženinu HgO, rozpustnou v siřičitanech, kyselinách, alkalických sulfidech, kyanidech a jodidech za vzniku příslušných komplexů.

Cu²⁺ se sráží v podobě světlemodré sraženiny (varem přecházející na hnědočerný CuO), rozpustné v minerálních kyselinách a v amoniaku na modrofialový roztok.

Bi³⁺ vytváří bílou sraženinu, která není v nadbytku činidla rozpustná. Snadno se rozpouští v minerálních kyselinách.

Cd²⁺ tvoří bílou sraženinu hydroxidu Cd(OH)₂, nerozpustnou v nadbytku činidla, rozpustnou v NH₃. Žiháním přechází na hnědý CdO.

Sn²⁺ tvoří bílou sraženinu hydroxidu Sn(OH)₂, rozpustnou v nadbytku činidla na cínatan [Sn(OH)₃]⁻, nerozpustnou v NH₃. Za varu se z roztoku cínatanů vylučuje Sn a SnO.

Sn^{IV} tvoří bílou sraženinu Sn(OH)₄, za čerstva rozpustnou v nadbytku činidla.

Sb³⁺ tvoří bílou amorfnní sraženinu Sb(OH)₃, rozpustnou v nadbytku činidla a kyselinách.

Fe²⁺ se sráží v inertní atmosféře jako bílý Fe(OH)₂, na vzduchu rychle oxiduje na rezavě hnědý Fe(OH)₃.

Fe³⁺ tvoří s alkalickými hydroxidy rezavě hnědou sraženinu Fe(OH)₃, nerozpustnou v nadbytku hydroxidu, snadno rozpustnou v minerálních kyselinách i v organických hydroxysloučeninách (glycerol, kyselina citronová, atd.), převádějících ionty Fe³⁺ na příslušné komplexní sloučeniny (maskování Fe³⁺).

Cr³⁺ tvoří šedozelenou sraženinu Cr(OH)₃, rozpustnou v přebytku činidla na zelený roztok [Cr(OH)₆]³⁻, který se varem rozkládá na původní hydroxid chromitý. Za přítomnosti H₂O₂ a nadbytku hydroxidu přechází Cr(OH)₃ varem na žlutý roztok CrO₄²⁻.

Al³⁺ tvoří bezbarvý amorfnní hydroxid Al(OH)₃, rozpustný v nadbytku činidla na [Al(OH)₄]⁻. Rozpustný je i v kyselinách.

Ni²⁺ poskytuje světlezelenou sraženinu, nerozpustnou v nadbytku činidla.

Co²⁺ tvoří přechodně modrou sraženinu bazických solí, která v přebytku činidla zrudne za vzniku hydroxidu Co(OH)₂. Na vzduchu se hydroxid kobaltnatý snadno oxiduje na Co(OH)₃. Za přítomnosti amonných solí se hydroxid kobaltitý nesráží.

Mn²⁺ tvoří slabě růžovou sraženinu Mn(OH)₂, pomalu přecházející oxidací vzdušným kyslíkem na černohnědou sraženinu MnO₂·xH₂O. Amoniak a soli amonné rozpouštějí pouze Mn(OH)₂. Oxidace Mn(OH)₂ lze urychlit přidávkou H₂O₂.

Zn²⁺ tvoří bílou sraženinu Zn(OH)₂, rozpustnou v nadbytku činidla na [Zn(OH)₃]⁻, v NH₃ na [Zn(NH₃)₄]²⁺. V přebytku amonných solí se Zn(OH)₂ nesráží.

Mg²⁺ tvoří bílou sraženinu Mg(OH)₂, rozpustnou v roztocích amonných solí.

Ca²⁺, **Sr²⁺** a **Ba²⁺** neposkytují s hydroxidem sraženinu, pokud nejsou přítomny uhličitany. Při vysoké koncentraci iontu Ca²⁺ se může vylučovat bílá sraženina Ca(OH)₂.

Reakce uhličitanu sodného

Všechny kationty, kromě alkalických kovů (a částečně také Be²⁺, Th⁴⁺ a UO₂²⁺, které tvoří rozpustné karbonátokomplexy), poskytují nerozpustné sraženiny s roztokem Na₂CO₃. Za varu se většina kationtů sráží dokonale (viz příprava sodového výluhu). V důsledku hydrolyzy uhličitanu sodného a jeho alkalické reakce vznikají při srážení směsi hydroxidů, zásaditých solí a normálních uhličitánů. V přebytku činidla se částečně rozpouštějí amfotery, v amoniaku jsou rozpustné kationty tvořící amminkomplexy. Reakce s uhličitanem se využívá hlavně k ověření přítomnosti kationtů těžkých kovů.

Ag⁺ tvoří bílou sraženinu Ag₂CO₃, která je zbarvena oxidem stříbrným žlutě. Povařením se tvoří černohnědý Ag₂O.

Pb²⁺ za studena vytváří bílou sraženinu PbCO₃, za tepla zásaditý uhličitan.

Hg₂²⁺ nejdříve tvoří špinavě žlutou sraženinu, která postupně černá vyloučenou rtutí.

Hg²⁺ tvoří červenohnědou sraženinu zásaditých uhličitánů.

Cu²⁺ tvoří zelenomodrou sraženinu zásaditých solí, která varem černá.

Co²⁺ tvoří nahnědlou až načernalou sraženinu zásaditých solí.

Ni²⁺ tvoří nazelenalou sraženinu uhličitanu nikelnatého, rozpustnou v amonných solích.

Mn²⁺ tvoří bílou, postupně hnědnoucí sraženinu uhličitanu.

Fe²⁺ tvoří bílou sraženinu uhličitanu, která se snadno oxiduje a hydrolyzuje na rezavý Fe(OH)₃.

Fe³⁺ tvoří hnědou sraženinu, obsahující převážně hydroxid železitý.

Cr³⁺ tvoří šedozelenou sraženinu, v níž převládá Cr(OH)₃.

UO₂²⁺ tvoří červenohnědou sraženinu, rozpustnou v nadbytku činidla.

Li⁺ tvoří bílou sraženinu, která se sráží pouze z koncentrovanějších roztoků.

Sraženiny téměř všech dalších kationtů jsou bílé.

Reakce uhličitanu amonného

Reakce uhličitanu amonného jsou podobné reakcím Na₂CO₃. Přítomnost solí amonných zabraňuje srážení hořečnatých iontů. Rovněž kationty tvořící rozpustné amminkomplexy mohou částečně zůstat v roztoku.

Roztok uhličitanu amonného je vhodným činidlem pro oddělení iontů Na⁺, K⁺ a Mg²⁺, které se na rozdíl od ostatních kationtů nesrážejí.

Reakce kyseliny sírové

Zředěný roztok kyseliny sírové sráží ionty **Ba²⁺**, **Sr²⁺**, **Ca²⁺** a **Pb²⁺** v podobě bílých síranů. Rozpustnost BaSO₄ je nejmenší, nerozpustnější je CaSO₄, který se sráží jen z koncentrovanějších roztoků (jeho rozpustnost lze snížit přidávkem ethanolu).

Na rozdíl od síranů barnatého, strontnatého a vápenatého se rozpouští PbSO₄ v alkalických hydroxidech za vzniku hydroxokomplexu, dále v octanu a vínanu amonném za vzniku acetátokomplexu, resp. vínanového komplexu, a s Na₂S tvoří černý sulfid.

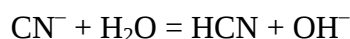
Srážením směsi iontů Ba²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺ a Pb²⁺ nasyceným roztokem CaSO₄ (sádrová voda) se vylučují BaSO₄ a PbSO₄ okamžitě, SrSO₄ až po čase. Při vysoké koncentraci iontů Ca²⁺ se vylučuje po delší době (15 minut) také CaSO₄.

Reakce octanu sodného

Přídavek octanu sodného ke kyselému roztoku vzorku způsobí vysrážení hydroxidů a zásaditých solí **Bi³⁺**, **Sb^{III}**, **Sn²⁺** a **Sn^{IV}**. Při vyšších koncentracích mohou rušit ionty Ag⁺, Pb²⁺ a Hg₂²⁺, které předem vysrážíme přidávkem chloridu sodného. Rozpustné komplexy acetátosolí poskytují **Cr³⁺** (modrofialový), **Fe³⁺** (hnědočervený) a **Al³⁺** (bezbarvý).

Reakce kyanidu draselného

Při reakci kyanidu draselného se uplatňují jak komplexotvorná schopnost kyanidového ligandu, tak i alkalická reakce roztoku v důsledku hydrolyzy kyanidového iontu ve smyslu protolytické reakce:



Ag⁺ tvoří bílou sraženinu AgCN, rozpustnou v přebytku činidla na bezbarvý komplexní iont [Ag(CN)₂]⁻.

Pb²⁺ tvoří bílou sraženinu zásadité soli, v nadbytku činidla částečně rozpustnou na [Pb(OH)₃]⁻.

Hg₂²⁺ tvoří nestálý kyanid rtuťný, který se rozkládá na šedou sraženinu elementární rtuti a rozpustný kyanid rtuťnatý.

Hg²⁺ viditelně nereaguje. Vzniká nedisociovaný, ale rozpustný Hg[Hg(CN)₄].

Cu²⁺ tvoří nestálou žlutozelenou sraženinu kyanidu měďnatého, která se v přebytku činidla rozkládá na komplexní iont [Cu(CN)₄]³⁻ a dikyan (CN)₂.

Bi³⁺ tvoří bílou sraženinu zásaditých solí.

Cd²⁺ tvoří bílou sraženinu, rozpustnou v nadbytku činidla na bezbarvý roztok kyanokademnatanu [Cd(CN)₄]²⁻, ze kterého lze srážet sulfanem žlutý CdS.

Fe²⁺ tvoří světle hnědou sraženinu Fe(CN)₂, rozpustnou v přebytku činidla na [Fe(CN)₆]⁴⁻.

Fe³⁺ tvoří rezavě hnědou sraženinu Fe(OH)₃, nerozpustnou ve zředěném roztoku činidla.

Cr³⁺ tvoří špinavě zelenou sraženinu Cr(OH)₃, částečně rozpustnou v přebytku činidla na žlutý [Cr(CN)₆]³⁻.

Al³⁺ tvoří bílou sraženinu Al(OH)₃, nerozpustnou ve zředěném roztoku činidla.

Co²⁺ tvoří nahnědlou sraženinu Co(CN)₂, rozpustnou v přebytku činidla na hnědý roztok komplexního iontu [Co(CN)₆]³⁻.

Ni²⁺ tvoří světle zelenou sraženinu Ni(CN)₂, v přebytku činidla rozpustnou na nažloutlý komplexní iont [Ni(CN)₄]²⁻, který se bromnanem nebo chlornanem rozkládá za vzniku černé sraženiny Ni(OH)₃.

Mn²⁺ tvoří nahnědlou sraženinu Mn(CN)₂, rozpustnou v nadbytku činidla na žlutý roztok komplexního hexakyanomangananu, který se varem rozkládá za vzniku zelené sraženiny.

Zn²⁺ tvoří bílou sraženinu, rozpustnou v nadbytku činidla na bezbarvý kyanozinečnan [Zn(CN)₄]²⁻, ze kterého lze srážet sulfanem bílý ZnS.

Reakce alkalických fosforečnanů

Většina kationtů vytváří ve vodě nerozpustné fosforečnany, pouze alkalické kovy se ve formě fosforečnanů nesrážejí (s výjimkou Li₃PO₄, který je málo rozpustný). Většina fosforečnanů je rozpustná ve zředěných minerálních kyselinách.

Ve zředěné kyselině octové (pH 3) jsou nerozpustné fosforečnany iontů Hg₂²⁺, Pb²⁺, Hg²⁺, Bi³⁺, Sn²⁺, Sn^{IV}, Sb³⁺, Fe³⁺ a Al³⁺.

Ve zředěné kyselině chlorovodíkové jsou špatně rozpustné fosforečnany Bi³⁺, Sn²⁺ a Sn^{IV}.

V koncentrovaném amoniaku se rozpouštějí fosforečnany kationtů, které tvoří snadno amminkomplexy. Patří sem ionty Ag⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ a Mn²⁺.

V koncentrovaných roztocích alkalických hydroxidů se rozpouštějí fosforečnany amfoterních hydroxidů, např. Pb²⁺, Sn²⁺, Sn^{IV}, Sb³⁺, Cr³⁺, Al³⁺ a Zn²⁺.

V koncentrovaném roztoku činidla jsou fosforečnany Fe³⁺ a Al³⁺ rozpustné na příslušné fosfátokomplexy.

V amoniakálním roztoku fosforečnanu amonného jsou rozpustné pouze kationty I. skupiny periodického systému (Na⁺, K⁺, atd.) s výjimkou Li⁺.

Barevné sraženiny poskytují:

Ag⁺ žlutou sraženinu Ag₃PO₄, rozpustnou v kyselině octové i amoniaku.

Hg₂²⁺ bílou sraženinu, která působením amoniaku zčerná.

Cu²⁺ modrozelenou sraženinu Cu₃(PO₄)₂·3H₂O, rozpustnou v kyselinách i koncentrovaném amoniaku. Vlivem zředěného amoniaku nebo srážením v přítomnosti amonných iontů přechází na světlemodrou sraženinu NH₄CuPO₄·xH₂O.

Fe²⁺ bílou sraženinu Fe₃(PO₄)₂, přecházející na modrozelenou barvu.

Fe³⁺ žlutavou sraženinu FePO₄, rozpustnou v minerálních kyselinách, nerozpustnou v kyselině octové; působením alkalických hydroxidů přechází na Fe(OH)₃.

Cr³⁺ zelenou sraženinu CrPO₄, rozpustnou v kyselinách i hydroxidech.

Co²⁺ modrofialovou sraženinu Co₃(PO₄)₂·7H₂O, rozpustnou v amoniaku (roztok časem hnědne). V přítomnosti amonných solí vzniká růžová sraženina NH₄CoPO₄·xH₂O.

Ni²⁺ žlutozelenou sraženinu Ni₃(PO₄)₂·7H₂O, rozpustnou v kyselině octové, nebo krystalickou sraženinu NH₄NiPO₄·xH₂O (v přítomnosti amonných solí).

Reakce chromanu draselného

Chroman poskytuje některé charakteristické sraženiny, většinou rozpustné ve zředěných minerálních kyselinách. V přebytku činidla se sraženiny nerozpouštějí. Rozpustnost chromanů v alkalických hydroxidech a v amoniaku je analogická jako u fosforečnanů.

Chroman má rovněž oxidační vlastnosti, jeho oxidačně-redukční potenciál roste s klesajícím pH. Okyselením jeho roztoku dojde v přítomnosti oxidovatelných kationtů (např. Sn^{2+} , Sb^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+}) nebo aniontů (např. SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, H_2AsO_3^-) k redukci žlutého chromanu na zelený roztok chromité soli. Proto pokud možno provádíme zkoušení při neutrálním pH.

Výraznost většiny reakcí se zvýší při provedení na kapkovací desce nebo na filtračním papíře.

Ag⁺ poskytuje červenohnědou sraženinu Ag_2CrO_4 , snadno rozpustnou v kyselině dusičné i v amoniaku.

Pb²⁺ poskytuje žlutou sraženinu, rozpustnou v HNO_3 a v alkalických hydroxidech, nerozpustnou v kyselině octové a amoniaku.

Tl⁺ poskytuje žlutou sraženinu Tl_2CrO_4 , nerozpustnou ve zředěných kyselinách za studena, za tepla rozpustnou.

Hg₂²⁺ poskytuje červenohnědou amorfní sraženinu, nerozpustnou ve velmi zředěné HNO_3 , která povařením zčervená v důsledku tvorby Hg_2CrO_4 , s amoniakem zčerná.

Hg²⁺ poskytuje červenohnědou sraženinu HgCrO_4 , která po přidavku amoniaku zbělá.

Cu²⁺ poskytuje žlutohnědou sraženinu, rozpustnou ve zředěných kyselinách a v amoniaku.

Bi³⁺ poskytuje oranžověžlutou sraženinu $(\text{BiO})_2\text{CrO}_4$, nerozpustnou v alkalických hydroxidech a amoniaku, rozpustnou v kyselinách.

Cd²⁺ poskytuje žlutavou sraženinu, rozpustnou ve zředěných kyselinách a amoniaku.

Sn²⁺ poskytuje žlutavou sraženinu, zvolna redukující chroman na zelený roztok Cr^{3+} .

Sn^{IV} poskytuje žlutavou sraženinu, rozpustnou v alkalických hydroxidech.

Sb³⁺ poskytuje hnědožlutou sraženinu, ve větších koncentracích redukující chroman na zelený roztok Cr^{3+} .

Fe²⁺ poskytuje žlutohnědou sraženinu, v kyselém prostředí redukující chroman na zelený Cr^{3+} .

Fe³⁺ poskytuje hnědou sraženinu, rozpustnou ve zředěných kyselinách, nerozpustnou v amoniaku a alkalických hydroxidech.

Cr³⁺ poskytuje žlutou hnědnoucí sraženinu, rozpustnou v kyselině, v alkalických hydroxidech zelená a rozpouští se.

Al³⁺ poskytuje žlutou rosolovitou sraženinu, rozpustnou v kyselině octové a alkalických hydroxidech.

Co²⁺ poskytuje červenohnědou sraženinu zásaditého chromanu, rozpustnou v amoniaku.

Ni²⁺ poskytuje čokoládově hnědou sraženinu, snadno rozpustnou v kyselinách i v amoniaku.

Mn²⁺ poskytuje hnědou sraženinu oxidů manganu.

Zn²⁺ poskytuje žlutou sraženinu zásaditého chromanu, rozpustnou ve zředěných kyselinách, amoniaku a alkalických hydroxidech.

Ba²⁺ poskytuje žlutou sraženinu, snadno rozpustnou v minerálních kyselinách, špatně v kyselině octové.

Sr²⁺ poskytuje světle žlutou sraženinu, která vzniká nejlépe v amoniakálním prostředí. Je snadno rozpustná v kyselině octové.

Ionty alkalických kovů, NH_4^+ a Ca^{2+} se nesrážejí.

Reakce jodidu draselného

Většina jodidů je ve vodě nebo v přebytku jodidu rozpustná. Pouze jodid stříbrný a jodid měďný s nadbytkem jodidu draselného nereagují.

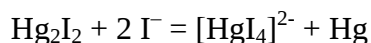
Vedle komplexotvorných vlastností jodidového ligandu se projevují v kyselém prostředí i jeho redukční vlastnosti. Již slabá oxidovadla oxidují jodid na elementární jod, který zbarvuje roztok podle koncentrace vyloučeného jodu žlutě až hnědě. Specifickým činidlem pro důkaz jodu je škrobový maz, zbarvující se modře až fialově (také při jodometrických titracích je uváděn jako vysoce selektivní indikátor).

Silně oxidující anionty mohou rušit vznik sraženiny jodidů, proto je odstraňujeme siřičitanem nebo thiosíranem.

Ag⁺ poskytuje žlutou sraženinu AgI, nerozpustnou ve zředěných kyselinách a amoniaku. Rozpouští se v alkalickém thiosíranu nebo kyanidu na příslušné komplexy.

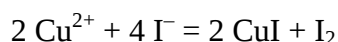
Pb²⁺ poskytuje žlutou sraženinu, rozpustnou v koncentrovaném roztoku činidla na komplexní tetrajododolovnat $[\text{PbI}_4]^{2-}$. Sraženina PbI_2 se snadno rozpouští v horké vodě a po ochlazení se vylučuje zpět v podobě charakteristických lesklých šupinek, nazývaných *zlatý děšť*.

Hg²⁺ poskytuje žlutozelenou sraženinu Hg_2I_2 , rozkládající se za vylučování šedé elementární rtuti. V přebytku činidla se sraženina rozpouští na bezbarvý tetrajodortuťnat:



Hg²⁺ poskytuje červenooranžovou sraženinu HgI_2 . Ta se v přebytku činidla rozpouští na bezbarvý tetrajodortuťnat, který je podstatou Nesslerova činidla používaného k dokazování amoniaku a amonných solí.

Cu²⁺ poskytuje bílou sraženinu CuI, zbarvenou vyloučeným jodem v důsledku reakce:



Uvedená reakce je základem jodometrického stanovení iontů Cu^{2+} .

Bi³⁺ poskytuje černohnědou sraženinu BiI_3 , hydrolyzující na červený oxidojodid BiOI. V přebytku činidla se rozpouští oba produkty na intenzívně žlutý roztok komplexního tetrajodobismutitanu $[\text{BiI}_4]^-$.

Sb³⁺ sráží ze slabě kyselého prostředí žlutou sraženinu SbI_3 , rozpustnou ve zředěné HCl.

Sb^V oxiduje v prostředí HCl jodid na jod.

Fe³⁺ oxiduje v kyselém prostředí jodid na jod.

Reakce šřavelanového (oxalátového) iontu

Šřavelan sráží v neutrálním nebo slabě zásaditém prostředí řadu kationtů. Sraženiny jsou však v mnoha případech v nadbytku činidla rozpustné, přičemž se tvoří příslušné oxalátové komplexy. Šřavelan amonný je skupinovým činidlem především pro ionty kovů alkalických zemin, s nimiž tvoří bílé krystalické sraženiny typu $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, rozpustné v kyselinách.

Použije-li se ke srážení místo šťavelanu amonného v nadbytku kyselina šťavelová, pak je činidlo selektivní pro důkaz iontů Ca^{2+} , Sr^{2+} , Hg_2^{2+} a iontů vzácných zemin. Méně rozpustné sraženiny poskytují ještě stříbrné, olovnaté, bismutité a měďnaté ionty, které se v nadbytku kyseliny šťavelové velmi neochotně rozpouštějí.

Ca^{2+} tvoří bílou, jemně práškovou sraženinu $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, srážející se ihned z neutrálních i amoniakálních roztoků. Snadno se rozpouští v minerálních kyselinách, nerozpouští se v kyselině octové a v nadbytku činidla. Roztok 0,5 M kyseliny šťavelové je velmi selektivním činidlem pro vápenaté ionty, které se z neutrálních roztoků vylučují okamžitě, kdežto strontnaté ionty až po chvíli. Barnaté ionty se za těchto podmínek nesráží vůbec.

Sr^{2+} tvoří s kyselinou šťavelovou a rozpustnými šťavelany v neutrálním nebo amoniakálním prostředí po chvíli bílou krystalickou sraženinu šťavelanu strontnatého $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, která se snadno rozpouští v minerálních kyselinách, nesnadno ve zředěné kyselině octové.

Ba^{2+} tvoří se šťavelanem amonným bílý krystalický šťavelan barnatý $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ snadno, rozpustný ve zředěné kyselině octové.

Hg_2^{2+} tvoří s kyselinou šťavelovou bílý práškovitý šťavelan rtuťný.

2.1.2 Rozdělení kationtů do analytických tříd

Na základě chování některých kationtů ve formě chloridů, sulfidů, hydroxidů a uhličitanů byly již na počátku 19. století **Freseniem** rozděleny kationty do pěti analytických tříd, z nichž některé se dále dělí na podskupiny. Tímto uspořádáním vznikl systém dovolující postupné oddělování skupin iontů z jejich směsí.

Freseniův klasický „sirovodíkový“ postup (sirovodík je starší označení sulfanu) byl postupem času zdokonalován, zejména byla hledána náhrada za toxický a zapáchající sulfan. Přes určité úpravy zůstal však klasický postup zachován.

Vývoj analytické chemie znamenal později ústup od klasického dělicího systému, který byl nahrazen větším počtem rozmanitých orientačních zkoušek původního materiálu i roztoku po jeho rozpuštění nebo rozkladu. Zároveň bylo využíváno vysoce selektivních reakcí k identifikaci iontů přímo ve směsi. Značný pokrok znamenalo zavedení organických činidel.

Na příkladu vybraného souboru kationtů ukážeme jejich zařazení do analytických tříd klasického dělicího postupu.

I. třída zahrnuje ionty, které se srážejí **zředěnou kyselinou chlorovodíkovou** za vzniku bílých chloridů, tj. Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} a Tl^+ . Sraženinu po odfiltrování lze selektivně rozpouštět v horké vodě (rozpustí se PbCl_2 a TlCl) a amoniaku (rozpustí se AgCl).

II. třída zahrnuje ionty Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} a As^{III} , As^{V} , Sb^{III} , Sb^{V} , Sn^{II} , Sn^{IV} , které se sráží v kyselém prostředí **plynným sulfanem** nebo jeho nasyceným vodným roztokem jako sulfidy. As^{V} , Sb^{V} a Sn^{IV} se přitom redukují. Sraženinu sulfidů lze rozpustit v kyselině dusičné, kromě HgS , a v lučavce královské. Tato třída se dělí na dvě další třídy, tzv. podskupinu mědi a podskupinu arsenu:

II.A třída obsahuje ionty Pb^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} a Cd^{2+} . Jejich sulfidy jsou nerozpustné v **polysulfidu amonném** $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$.

II.B třída obsahuje ionty As^{III} , As^{V} , Sb^{III} , Sb^{V} , Sn^{II} , Sn^{IV} . Jejich sulfidy se **rozpouštějí polysulfidem amonným** $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ na thiosoli AsS_4^{3-} , SbS_4^{3-} a SnS_3^{2-} . Po okyselení roztoku thiosolí kyselinou chlorovodíkovou se opět vyloučí As_2S_5 , Sb_2S_5 a SnS_2 .

III. třída se sráží amoniakálním roztokem **sulfidu amonného**, přičemž vznikají **sulfidy** Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} a **hydroxidy** Al^{3+} a Cr^{3+} . Lze je rozpustit v kyselině chlorovodíkové (s výjimkou CoS a NiS), resp. dusičné. Třída se dělí na dvě části (tzv. podskupinu železa a podskupinu zinku):

III.A třída obsahuje kationty Fe^{3+} , Cr^{3+} a Al^{3+} , které se sráží amoniakem v přítomnosti amonných solí za tvorby nerozpustných hydroxidů. Sraženinu lze rozpustit zředěnou HCl . K dělení lze využít oxidovatelnosti Cr^{3+} na Cr^{VI} a rozpustnosti Al^{3+} v silně alkalickém prostředí.

III.B třída zahrnuje kationty Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} a Fe^{2+} , které se srážejí sulfidem amonným jako sulfidy a s amoniakem tvoří rozpustné amminkomplexy.

IV. třída obsahuje kationty Ca^{2+} , Sr^{2+} a Ba^{2+} , které se sráží roztokem **uhličitanu amonného** ve formě bílých uhličitanů, které lze po odfiltrování rozpustit kyselinou chlorovodíkovou. Při dělení je vhodné nejdříve vysrážet baryum jako chroman a stroncium jako síran.

V. třída zahrnuje ionty Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} a Li^+ , které se nesráží žádným z uvedených činidel.

Kationty po rozdělení do tříd dokazujeme selektivními nebo specifickými reakcemi nebo je dále dělíme navzájem uvnitř tříd.

Klasická soustava dělení kationtů je dobře použitelná pro běžné kationty, ale i pro ně je dosti pracná a časově náročná. Proto v případech, kdy je to možné, dáváme přednost dělení (srážení) podílů původního vzorku několika činidly místo postupného srážení jednoho podílu vzorku. Přesto existují skupiny, které je vhodné předem z roztoku vzorku oddělit. Jedná se o kationty tvořící nerozpustné chloridy (Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Tl^+), sírany (Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}), případně i kationty, které zůstanou v roztoku po srážení uhličitanem a sulfidem amonným (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+}).

2.1.3 Selektivní reakce kationtů

Uvnitř základních skupin kationtů lze v některých kombinacích iontů dokázat přítomnost určitého kationtu bez dalšího dělení, jindy je nutné přikročit ke vzájemnému oddělení přítomných kationtů.

Další často používanou možností jak odstranit vliv rušícího iontu je jeho **maskování** neboli **stínění**, tj. převedení na málo disociovanou, ale pokud možno rozpustnou sloučeninu, která již neposkytuje pozitivní reakce na daný iont. Obvykle se jedná o převedení do vhodného komplexu, někdy má obdobný charakter i změna pH . Často doporučovaným činidlem býval kyanid, který převádí řadu těžkých kovů na velmi stabilní komplexy. V jeho přítomnosti je možné např. oddělit Cd^{2+} od Cu^{2+} nebo Zn^{2+} od Ni^{2+} srážením v podobě sulfidů. Kyanokomplexy mědi a niklu jsou tak stabilní, že se příslušné kationty nesráží. K maskování trojmocných a čtyřmocných kationtů je k dispozici celá řada činidel. Např. alkalický fluorid tvoří stabilní komplexy s Fe^{3+} , Al^{3+} , Sn^{IV} , Ti^{IV} , aj. Podobně lze použít i některá organická činidla, např. vínan, citronan, kyselinu ethylendiamintetraoctovou (EDTA) nebo kyselinu fosforečnou (stínění Fe^{3+} a Al^{3+}).

Odmaskování kationtů z komplexů lze dosáhnout někdy změnou pH (amminkomplexy, komplexy aniontů těkavých kyselin) nebo činidlem tvořícím s ligandem ještě stabilnější komplex. Např. přidávkem iontů Hg^{2+} lze vytěsnit kationty z kyanokomplexů, fluorokomplexy lze rozložit boritanem za vzniku $[\text{BF}_4]^-$.

I. třída: Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Tl^+

Dělení: Po vysrážení směsi chloridů, filtraci a promytí sraženiny následuje obvykle dělení. Promytím sraženiny horkou vodou přejde do roztoku PbCl_2 a TlCl , na filtru zůstávají AgCl a Hg_2Cl_2 . Ve filtrátu lze Pb^{2+} vysrážet zředěnou kyselinou sírovou (oddělení od TlCl). Prolitím sraženiny zředěným roztokem amoniaku se rozpustí AgCl (ve filtrátu dokazujeme komplexní iont $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$) a zčernání sraženiny na filtru je důkazem Hg_2^{2+} .

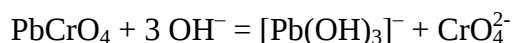
Pb^{2+} se kyselinou chlorovodíkovou sráží nedokonale, a proto proniká částečně do II. třídy kationtů.

Reakce iontu Pb^{2+}

Kovové olovo se rozpouští v HNO_3 a za horka v koncentrované H_2SO_4 , nerozpouští se v HCl a zředěné H_2SO_4 .

Olovnatý iont tvoří rozpustné komplexy s thiosíranem, octanem a organickými hydroxykyselinami. Olovičité soli ve vodě okamžitě hydrolyzují na PbO_2 .

Roztok chromanu sráží žlutý PbCrO_4 , rozpustný v HNO_3 i NaOH . V alkalických hydroxidech vznikají z většiny rozpustných i nerozpustných sloučenin olova hydroxokomplexy (olovnaty):



Roztok jodidu sráží žlutý PbI_2 , který se rozpouští za horka ve vodě a po ochlazení se vylučuje ve formě zlatožlutých perleťově lesklých krystalků, nazývaných *zlatý děšť*.

Roztok sulfanu nebo sulfidu amonného sráží černý PbS , rozpustný ve zředěných minerálních kyselinách.

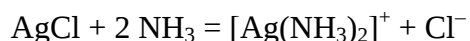
Roztok zředěné kyseliny sírové vylučuje bílý PbSO_4 , rozpustný za studena v koncentrované H_2SO_4 na hydrogensíran olovnatý. Na rozdíl od síranů kationtů IV. třídy se rozpouští síran olovnatý v alkalických hydroxidech, vínanu i octanu amonném za vzniku příslušných komplexů.

Reakce iontu Ag^+

Kovové stříbro se rozpouští v HNO_3 , zvolna v horké koncentrované H_2SO_4 a také v roztoku kyanidu za spolupůsobení vzdušného kyslíku, přičemž vzniká $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. Nerozpouští se v HCl a zředěné H_2SO_4 .

Rozpustné stříbrné soli jsou dusičnan, chloristan, fluorid, síran (omezeně) a komplexní ionty $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ a $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$.

Zředěná kyselina chlorovodíková sráží bílý AgCl , rozpustný ve zředěném amoniaku (rozdíl od AgBr a AgI) na komplexní diamminstříbrný iont:



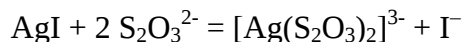
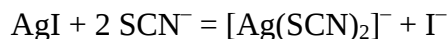
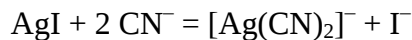
který okyselením kyselinou dusičnou do zřetelně kyselé reakce poskytuje zpátky AgCl :



Působením koncentrované HCl se AgCl rozpouští za vzniku komplexního dichlorostříbrnanu $[\text{AgCl}_2]^-$.

Roztok alkalického bromidu sráží nažloutlou sraženinu AgBr, nerozpustnou ve zředěném amoniaku (rozdíl od AgCl), ale rozpustnou v koncentrovaném amoniaku na diamminstříbrný komplex.

Roztok alkalického jodidu sráží žlutý AgI (dokonce i z amminkomplexu stříbrného), který je rozpustný v kyanidu, thiosíranu nebo thiokyanatanu na následující komplexní ionty:



Podobně se rozpouštějí také ostatní stříbrné sloučeniny.

Roztok chromanu sráží červenohnědý chroman stříbrný Ag_2CrO_4 , rozpustný v HNO_3 i v amoniaku.

Sulfan nebo **roztok sulfidu amonného** sráží černý Ag_2S , rozpustný v horké HNO_3 nebo v koncentrovaném roztoku KCN.

Reakce iontu Tl^+

Nerozpustné thalné soli jsou chlorid, bromid, jodid, sulfid, chroman a azid.

Thalový iont je stálý v silně kyselém prostředí a má silné oxidační vlastnosti. Reakcemi se podobá Al^{3+} , příp. Fe^{3+} (hydrolýza na červenohnědý neamfoterní $\text{Tl}(\text{OH})_3$).

Thalium **barví plamen smaragdově zeleně**.

Kyselina chlorovodíková sráží bílou sraženinu TlCl , poněkud rozpustnou v horké vodě.

Chlorid thalný se sráží i z amoniakálního prostředí, na světle zvolna fialoví až černá.

Jodid draselný sráží i v přítomnosti EDTA (resp. kyanidu a vínanu, které maskují rušící ionty) žlutý jodid thalný, který na světle zvolna zelená až černá.

Thiomočovina tvoří v prostředí HClO_4 bílou sraženinu $[\text{Tl}(\text{H}_2\text{NCSNH}_2)_4]\text{ClO}_4$.

Zinek redukuje thalné soli až na kov.

Reakce iontů Hg_2^{2+} a Hg^{2+}

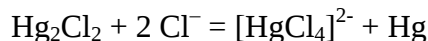
Kovová rtuť je rozpustná v HNO_3 a teplé koncentrované H_2SO_4 , nepatrně v HCl a zředěné H_2SO_4 .

Ze **rtuťných** solí je ve vodě rozpustný pouze chloristan a dusičnan rtuťný. Typickou reakcí rtuťných iontů je jejich disproportionace v alkalickém prostředí na elementární rtuť a rtuťnaté ionty:



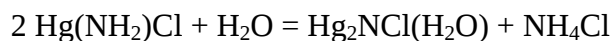
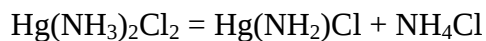
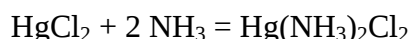
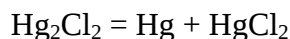
Ze **rtuťnatých** solí jsou ve vodě disociovány pouze dusičnan, chloristan a fluorid. Ostatní rozpustné soli Hg^{2+} jsou v roztoku disociovány jen nepatrně.

Zředěná kyselina chlorovodíková sráží bílý Hg_2Cl_2 (kalomel), rozpustný v koncentrovaných roztocích alkalických chloridů na komplexní tetrachlorortuťnatan a elementární rtuť:

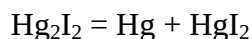


Amoniak tvoří s Hg^{2+} směs tzv. bílých precipitátů. S iontem Hg_2^{2+} proběhne nejdříve disproportionace na elementární rtuť a rtuťnatou sůl a až pak vznikne směs bílých precipitátů. V ní

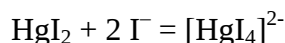
obvykle převažuje $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$, pokud amoniak přidáváme k HgCl_2 , nebo $\text{Hg}_2\text{N}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$, pokud jej přidáváme k roztoku dusičnanu. Vznik směsi sraženin vystihují rovnice:



Roztok jodidu sráží s Hg_2^{2+} žlutozelenou sraženinu Hg_2I_2 , která dále disproportionuje na elementární rtuť a červenooranžový jodid rtuťnatý:



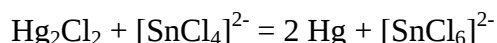
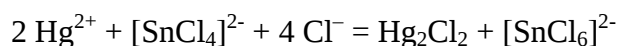
Jodid rtuťnatý se v nadbytku jodidu rozpouští na komplexní tetrajodortuťnan:



Analogicky reagují s jodidem ionty Hg^{2+} . Vznikající $[\text{HgI}_4]^{2-}$ je podstatou Nesslerova činidla, užívaného k důkazu amoniaku a amonných solí.

Sulfan nebo **sulfid amonný** tvoří s Hg_2^{2+} černou sraženinu obsahující směs sulfidu rtuťnatého a elementární rtuti. Obdobně iont Hg^{2+} tvoří sraženinu HgS .

Roztok chloridu cínatého redukuje Hg_2^{2+} nejdříve na bílý Hg_2Cl_2 , který s nadbytkem činidla poskytuje elementární rtuť:



II. třída: Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , As^{III} , As^{V} , Sb^{III} , Sb^{V} , Sn^{II} , Sn^{IV}

Dělení: Sulfidy II. třídy, vysrážené plynným sulfanem, rozdělíme na dvě podskupiny jejich rozpouštěním v roztoku polysulfidu amonného $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$. Na filtru zůstanou kationty II.A třídy, tvořící sulfidy nerozpustné v polysulfidu amonném. Do roztoku přejdou kationty II.B třídy ve formě příslušných thiosolí.

II.A třída: Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+}

Dělení: Směs sulfidů rozpustíme ve zředěné HNO_3 , HgS je nutné rozpouštět v lučavce královské. Z filtrátu lze Pb^{2+} vysrážet zředěnou H_2SO_4 , poté je možno vyloučit amoniakem bílou sraženinu $\text{Bi}(\text{OH})_3$, přičemž Cu^{2+} a Cd^{2+} přejdou na rozpustné amminkomplexy. Po přidavku KCN k filtrátu lze Cd^{2+} vysrážet sulfanem jako CdS , Cu^{2+} se redukuje a zůstává v roztoku jako kyanokomplex měďný.

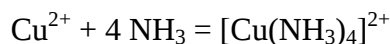
Reakce iontu Cu^{2+}

Kovová měď se rozpouští v HNO_3 , a horké koncentrované H_2SO_4 a také v roztoku kyanidu za spolupůsobení vzdušného kyslíku, kdy vzniká $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$.

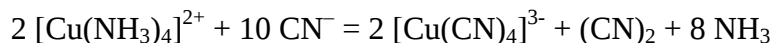
Iont Cu^+ se chová podobně jako Ag^+ .

Iont Cu^{2+} tvoří modrý aquakomplex $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, intenzivně fialově modrý amminkomplex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ a v HCl žlutozelený chlorokomplex $[\text{CuCl}_4]^{2-}$.

Amoniak nejprve sráží měďnaté ionty jako světle zelenou sraženinu zásadité soli, v nadbytku činidla rozpustnou na modrofialový komplexní iont:

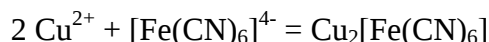


který se působením roztoku KCN odbarví v důsledku reakce:

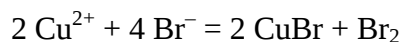
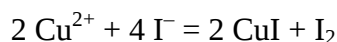


V průběhu reakce se redukuje Cu^{2+} na Cu^+ a část kyanidu se oxidační na dikyan.

Roztok hexakynoželesnatanu draselného sráží ionty Cu^{2+} ve formě červenohnědé sraženiny Hatchettovy hnědi:

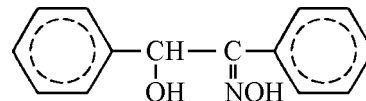


Vodný roztok jodidu nebo bromidu draselného redukuje měďnaté ionty za současného vyloučení elementárního jodu nebo bromu podle rovnice:



Kupral (vodný roztok diethyldithiokarbaminanu sodného $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCSSNa}$) reaguje s měďnatými ionty za vzniku hnědého roztoku až hnědé sraženiny (podle koncentrace Cu^{2+}), stále v neutrálních, kyselých i zásaditých roztocích a vytřepatelné do chloroformu. Ruší řada iontů, jejichž vliv lze omezit maskováním a extrakcí.

Kupron (benzoinoxim) reaguje s měďnatými ionty v poměru 1 : 1 za vzniku zelené sraženiny, nerozpustné ve zředěném amoniaku. Rušící ionty se maskují vínánem.

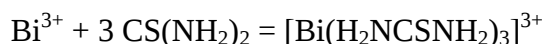


Reakce iontu Bi^{3+}

Bezbarvé ionty Bi^{3+} jsou stále v silně kyselém prostředí. Již od pH 1 až 2 snadno hydrolyzují na bílou amorfni sraženinu zásaditých solí (nejlépe za přítomnosti iontů Cl^-), přecházející až na $\text{Bi}(\text{OH})_3$.

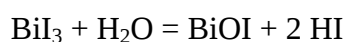
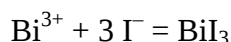
Sulfan sráží hnědočernou sraženinu Bi_2S_3 , rozpustnou za horka ve zředěné HNO_3 .

Thiomočovina poskytuje s iontem bismutitým velmi citlivou reakci, kterou lze využít pro orientační zjištění přítomnosti Bi^{3+} bez předchozího oddělování:



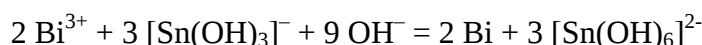
Vzniklý komplexní iont je intenzívně žlutý. Reakce je rušena ionty Sb^{3+} , které poskytují rovněž žluté roztoky. Obdobné, ale slabší zbarvení dává s Bi^{3+} i thiokyanatan (rhodanid).

Roztok alkalického jodidu sráží černou sraženinu BiI_3 , která snadno hydrolyzuje na červený BiOI :



V přebytku jodidu se rozpouštějí jodid i oxidjodid bismutitý na oranžově žlutý tetrajodo-bismutitan $[\text{BiI}_4]^-$.

Alkalický cínatan redukuje ionty Bi^{3+} za vyloučení černého elementárního bismutu:



Reakce iontu Cd^{2+}

Kovové kadmium je snadno rozpustné v zředěné HNO_3 , zvolna ve zředěné HCl a H_2SO_4 .

Ionty Cd^{2+} jsou bezbarvé, snadno tvoří amminkomplexy $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ a halogenkomplexy $[\text{CdX}_4]^{2-}$. Hydroxid $\text{Cd}(\text{OH})_2$ není amfoterní.

Sulfan sráží ze slabě kyselých roztoků žlutý CdS , rušící ionty lze maskovat kyanidem. CdS se rozpustí za tepla ve zředěných minerálních kyselinách, nerozpouští se v $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Feroin (*tris-fenanthrolinoželeznatý iont* - viz kapitola o organických činidlech) tvoří s $[\text{CdI}_4]^{2-}$ červenou sraženinu $[\text{Fe}(\text{fen})_3]\text{CdI}_4$, extrahovatelnou do chloroformu. Ruší Hg^{2+} .

Šťavelan sodný tavený s odparkem vzorku redukuje Cd^{2+} na elementární Cd . Na stěnách zkumavky vznikne lesklé zrcátko kadmia lemované hnědým oxidem CdO .

II.B třída: As^{III} , As^{V} , Sb^{III} , Sb^{V} , Sn^{II} , Sn^{IV}

Dělení: Z roztoku sulfosolí arsenu, antimonu a cínu se po okyselení HCl vyloučí sraženina směsi $\text{As}_2\text{S}_5 + \text{Sb}_2\text{S}_5 + \text{SnS}_2 + \text{S}$. V koncentrované HCl se nerozpouští As_2S_5 a S . Z roztoku Sb^{V} a Sn^{IV} lze kovovým železem vyredukovat elementární Sb , Sn^{IV} přechází za těchto podmínek pouze na Sn^{2+} .

Reakce iontů As^{III} a As^{V}

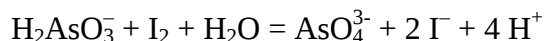
As^{III} má amfoterní povahu. As^{V} tvoří iont AsO_4^{3-} , který poskytuje podobné reakce jako fosforečnan. Sloučeniny arsenu lze redukovat na elementární arsen až arsan AsH_3 .

Sulfan sráží ze silně kyselých roztoků (HCl) As_2S_3 , nerozpustný v HCl (rozdíl od Sb_2S_3 , SnS a SnS_2), rozpustný v sulfidu amonném na H_2AsS_3^- a v polysulfidu amonném na AsS_4^{3-} . As_2S_3 je rozpustný i v uhličitanu amonném (rozdíl od sulfidů Sb a Sn).

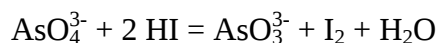
Síran měďnatý tvoří s arsenitanem zelenou sraženinu CuHAsO_3 , rozpustnou v alkalických hydroxidech na modrý roztok $[\text{CuAsO}_3]^-$, zahřátím se vylučuje černý Cu_2O . Arseničnan tvoří světle modrou sraženinu, rozpustnou v NH_3 , nerozpustnou v alkalických hydroxidech.

Dichroman se redukuje v kyselém prostředí za přítomnosti arsenitanu na zelený Cr^{3+} .

Jod se redukuje v prostředí NaHCO_3 vlivem arsenitanu na jodid:



Jodid se v kyselém prostředí oxidační působením arseničnanu na jod:



Soluce hořečnatá sráží v přítomnosti arseničnanu bílou sraženinu $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, rozpustnou ve zředěných kyselinách, nerozpustnou v amoniaku, která po přidání kapky roztoku AgNO_3 zhnědne (sraženina fosforečnanu zežloutne).

Soluce molybdenová sráží v přítomnosti arseničnanu žlutou krystalickou sraženinu $(\text{NH}_4)_3[\text{AsMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, redukovatelnou chloridem cínatým na modrou formu.

Dusičnan stříbrný tvoří s arseničnanem čokoládově hnědou sraženinu Ag_3AsO_4 , rozpustnou v kyselinách (v octové špatně) i amoniaku. Fosforečnan a arsenitan tvoří žlutou sraženinu, rozpustnou v kyselině octové.

Oddělit As^{III} od As^{V} lze pomocí roztoku hořečnaté nebo molybdenové, které tvoří s As^{V} sraženiny. Ve filtrátu (obsahujícím nadbytek roztoku) můžeme dokazovat As^{III} : v jeho přítomnosti se po přidání peroxidu vodíku (oxidace As^{III} na As^{V}) začne vylučovat sraženina.

Marshova-Liebigova zkouška: Zinek v kyselém prostředí redukuje sloučeniny arsenu na plynný AsH_3 (a sloučeniny antimonu na SbH_3), který prochází skleněnou trubičkou zvenčí zahřívanou malým plamenem. AsH_3 se teplem rozkládá na vodík a elementární arsen, který se na chladnějších místech vylučuje v podobě tzv. arsenového zrcátka. Zrcátko lze vzhledem k těkavosti arsenu přesouvat (rozdíl od Sb). Případně přítomný rušící sulfan se odstraňuje průchodem přes octan olovnatý a voda se zachycuje na bezvodém chloridu vápenatém. Při použití **cínu** místo zinku neruší sloučeniny antimonu (redukuje se pouze na kovový Sb). Unikající AsH_3 lze dokazovat i pomocí AgNO_3 (vzniká žlutá sraženina) a HgCl_2 (vzniká žlutohnědá sraženina).

Hliník v alkalickém prostředí redukuje As^{III} na AsH_3 (As^{V} se neredukuje). Unikající arsan lze dokázat např. pomocí HgCl_2 nebo AgNO_3 .

Reakce iontů Sb^{III} a Sb^{V}

Antimónitý iont má amfoterní povahu, může se vyskytovat v silně kyselém nebo alkalickém roztoku, rozpustný komplex tvoří mj. s vínanem. Při ředění kyselých roztoků velmi snadno **hydrolyzuje**, zvláště v přítomnosti chloridů a po přidání octanu sodného.

Sulfan sráží oranžověčervený Sb_2S_3 , nerozpustný ve zředěných kyselinách, amoniaku a uhličitane amonném (rozdíl od As_2S_3), rozpustný za tepla v HCl a dále v sulfidu amonném na SbS_3^{3-} , v polysulfidu amonném na SbS_4^{3-} , v alkalických sulfidech a hydroxidech.

Redukce na elementární antimon lze dosáhnout **zinkem**. Antimon je nerozpustný v HCl (rozdíl od cínu), v HNO_3 přechází na bílou sraženinu kyseliny antimoničné (podobně přechází cín na kyselinu cíničitou). Při redukci **železem** neruší sloučeniny cínu, které se redukuje jen na Sn^{2+} . K redukci lze použít i **cín**, vyredukováný antimon je rozpustný v polysulfidu amonném (rozdíl od As a Cu).

Redukcí zinkem v silně kyselém prostředí (Marshova-Liebigova zkouška) vzniká stiban SbH_3 . Ten se teplem rozkládá na zrcátko antimonu, které není pohyblivé (rozdíl od As).

Thiomočovina a **thiokyanatan amonný** tvoří s Sb^{3+} žlutý roztok. Zbarvení je méně intenzivní než s Bi^{3+} .

Reakce iontů Sn^{II} a Sn^{IV}

Kovový cín se rozpouští v zředěné HNO_3 a v koncentrovaných HCl a H_2SO_4 na Sn^{2+} (resp. komplexní soli), v alkalickém hydroxidu na cíničitan $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$, v koncentrované HNO_3 vzniká bílá sraženina tzv. kyseliny metacíničité $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Základní vlastností **cínatých** solí je jejich **redukční charakter**. Redukují např. HgCl_2 na Hg_2Cl_2 až elementární rtuť, žlutou formu sraženiny molybdátofosforečnanu amonného na modrou formu, Fe^{3+} na Fe^{2+} (lze prokázat vznikem červeného zbarvení za přítomnosti dimethylglyoximu), odbarvují methylenovou modř, atd.

Zinek redukuje roztoky solí Sn^{2+} i Sn^{IV} po okyselení kyselinou chlorovodíkovou na šedou houbovitou sraženinu kovového cínu. Po odstranění zinku se cín v HCl rozpustí (rozdíl od Sb). Takto lze cín prokazovat i v některých pevných vzorcích.

Sn^{IV} obvykle redukuje na Sn^{2+} a pak dokazujeme. Vhodným redukčním činidlem je kovový hliník nebo železo.

III. třída: Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+}

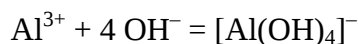
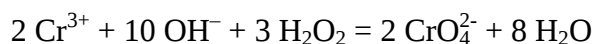
Před srážením kationtů III. třídy je nutné odstranit fosforečnanový a fluoridový aniont jinak by se srážely i kationty IV. třídy. Existuje více způsobů dělení kationtů III. třídy. Vždy je nutné mít na paměti, že hydroxidy iontů III.A třídy mají velkou adsorbční schopnost, zvláště silně se na ně adsorbují amminokomplexy kobaltitý a nikelnatý.

Dělení: Sraženinu sulfidů a hydroxidů kationtů III. třídy lze rozpustit v kyselině chlorovodíkové, s výjimkou CoS a NiS , které se rozpouští v kyselině dusičné. Po zalkalizování a oxidaci filtrátu směsí $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ zůstanou nerozpuštěny $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a $\text{Mn}(\text{OH})_3$, po přidavku chloridu amonného se vysráží $\text{Al}(\text{OH})_3$. Z prostředí kyseliny octové lze vysrážet ZnS .

Někdy se doporučuje nejprve vysrážet amoniakem kationty III.A třídy a po jejich oddělení srážet sulfidem kationty III.B třídy.

III.A třída: Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+}

Dělení: Sraženinu hydroxidů Fe^{3+} , Cr^{3+} a Al^{3+} lze rozpustit zředěnou HCl . Směsí $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ lze převést Cr^{3+} na chroman, Al^{3+} na hlinitan a Fe^{3+} na nerozpustný hydroxid. Z filtrátu lze po úpravě pH vysrážet $\text{Al}(\text{OH})_3$:



Sraženina může vznikat i z iontu Fe^{2+} , který se v alkalickém prostředí vzdušným kyslíkem rychle oxiduje na $\text{Fe}(\text{OH})_3$, a z iontu Mn^{2+} , který se poněkud pomaleji oxiduje na sraženinu $\text{Mn}(\text{OH})_3$, resp. $\text{MnO}(\text{OH})_2$. Fosforečnanový a fluoridový aniont je třeba odstranit z roztoku před srážením III. třídy, jinak by mohlo dojít ke srážení iontů Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} a Li^+ .

Reakce iontů Cr^{3+}

Kovový chrom se rozpouští ve zředěné HCl a H_2SO_4 , nerozpouští se v HNO_3 .

Vodné roztoky chromitých iontů obsahují fialově zbarvené aquakomplexy $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ i zelené komplexní ionty $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$, atd. Tato vlastnost roztoků chromitých solí je velmi užitečným vodítkem při popisu vzorku a zároveň při volbě dělicího postupu pro systematický rozbor.

Roztok alkalického hydroxidu sráží gelovitý amfoterní hydroxid chromitý šedozelené barvy, který se rozpouští v přebytku hydroxidu na hydroxokomplex $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$. V kyselinách se $\text{Cr}(\text{OH})_3$ rozpouští na chromitou sůl.

Amoniak sráží šedozelený hydroxid chromitý, který se za přítomnosti amonných solí rozpouští v nadbytku koncentrovaného amoniaku na červenofialový komplexní iont $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Sulfid amonný sráží v důsledku hydrolyzy šedozelený $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Peroxidem vodíku v alkalickém prostředí se chromité soli oxidují na žluté chromany, které lze dokázat řadou reakcí (viz důkazy chromanu).

Reakce iontů Fe^{2+} a Fe^{3+}

Železo se rozpouští ve zředěných minerálních kyselinách, koncentrovanou HNO_3 se pasivuje.

Hydratované železité ionty $[Fe(H_2O)_x]^{3+}$ jsou nafialovělé, obvyklejší je ale žluté až hnědé zbarvení způsobené přechodnými komplexy mezi Fe^{3+} až $Fe(OH)_3$. Hydroxid železitý není amfoterní.

Hydratované železnaté ionty jsou nazelenalé, v kyselém prostředí jsou stálé, s rostoucím pH ale roste jejich redukční schopnost. V alkalickém prostředí se vzdušným kyslíkem rychle oxidují a tvoří $Fe(OH)_3$. Vzhledem ke snadné oxidovatelnosti vzdušným kyslíkem jsou roztoky železnatých solí obvykle doprovázeny železitými ionty.

Železnaté i železité ionty tvoří některé velmi stabilní komplexní sloučeniny. Jsou to např. hexakynoželesnatan, hexakynoželezitan, hexafluoroželezitan, komplexní sloučeniny s řadou organických činidel, atd. Řada těchto sloučenin je používána k maskování iontů železa.

Důkazy iontu Fe^{2+} :

Hexakynoželesitan (ferrikyanid) draselný poskytuje sraženinu berlínské (pruské) modři, označovanou dříve jako modř Turnbullova. Při reakci iontů Fe^{2+} s komplexním iontem $[Fe(CN)_6]^{3-}$ probíhá oxidačně-redukční reakce za vzniku iontu Fe^{3+} a komplexního iontu $[Fe(CN)_6]^{4-}$, které spolu tvoří berlinát draselný $K\{Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]\}$, který při nadbytku iontu Fe^{2+} nebo Fe^{3+} přechází na berlinát železnatý $Fe^{II}\{Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]\}_2$ nebo berlinát železitý $Fe^{III}\{Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]\}_3$.

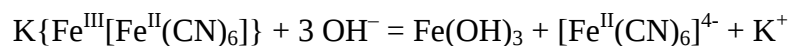
Hexakynoželesnatan (ferrokyanid) draselný sráží bílou sraženinu na vzduchu nestálého hexakynoželesnatanu draselného $K_2\{Fe^{II}[Fe^{II}(CN)_6]\}$, obvykle slabě modře zbarvenou stopami Fe^{3+} , která oxidací přechází na berlínskou modř.

1,10-fenanthrolin a **2,2'-bipyridyl** tvoří s ionty Fe^{2+} červené roztoky komplexních solí (viz kapitola o organických činidlech).

Důkazy iontu Fe^{3+} :

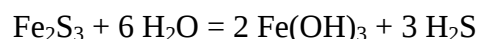
Thiokyanatan (rhodanid) draselný nebo amonný tvoří s železitými ionty intenzívně červené roztoky thiokyanatanoželezitanových komplexů, vytřepatelné do polárních organických rozpouštědel, jejichž složení závisí na pH roztoku a charakteru rozpouštědla.

Hexakynoželesnatan draselný sráží tmavěmodrý berlinát (berlínskou či pruskou modř) $K\{Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]\}$, který působením alkalického hydroxidu poskytuje rezavěhnědý hydroxid železitý podle rovnice:

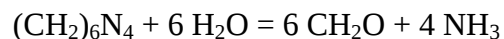


Hexakynoželezitan draselný reaguje s ionty Fe^{3+} za vzniku hnědého roztoku hexakynoželezitanu železitého $Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_6]$.

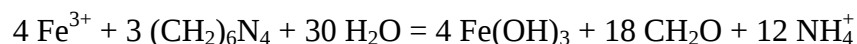
Sulfid amonný sráží v amoniakálním nebo neutrálním prostředí černou sraženinu Fe_2S_3 , která ve vodě hydrolyzuje za vzniku rezavěhnědého hydroxidu:



Urotropin (hexamethylentetramin) hydrolyzuje za tepla ve vodě za vzniku amoniaku



Za přítomnosti železitých iontů probíhá hydrolyza urotropinu podle rovnice:



Podobně reaguje urotropin se všemi ionty, které podléhají hydrolýze (Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , atd.). Dvojmocné kationty nehydrolyzují, takže urotropinu lze využít k jejich dělení od iontů troj- a čtyřmocných.

Octan sodný reaguje za chladu v neutrálním prostředí s železitými ionty za vzniku hnědočervených roztoků. Zahřátím dochází k rozkladu komplexu za vyloučení sraženiny zásaditého octanu, resp. hydroxidu, který ochlazením přechází zpět na rozpustný komplex $[\text{Fe}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_6]^+$.

Kyseliny salicylová a sulfosalicylová dávají ve slabě kyselém prostředí červenofialový roztok komplexu, který lze fluoridem odbarvit.

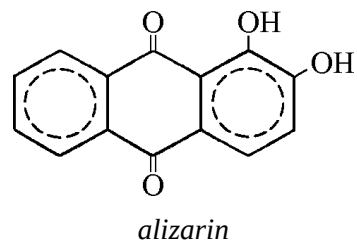
Reakce iontu Al^{3+}

Kovový hliník se rozpouští v roztocích alkalických hydroxidů, ve zředěné HCl a horké koncentrované H_2SO_4 , špatně ve zředěné H_2SO_4 . Nerozpouští se za studena ve zředěné i koncentrované HNO_3 (za varu se rozpouští). Rozpouštění urychlují např. měďnaté ionty.

Bezbarvý iont $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ snadno hydrolyzuje na bílý nerozpustný hydroxid, který má amfoterní povahu, s alkalickým hydroxidem tvoří rozpustný hlinitan $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. Rozpustné jsou i fluoro-, vínano-, oxaláto- a acetátokomplexy, použitelné k jeho maskování.

Alizarin a alizarinsulfonan dávají s Al^{3+} cihlově červený lak, nerozpustný v kyselině octové. Rušící ionty lze oddělit po převedení Al^{3+} na hlinitan.

Fosforečnan sodný sráží bílý AlPO_4 , nerozpustný ve zředěné kyselině octové, rozpustný v minerálních kyselinách a alkalických hydroxidech.



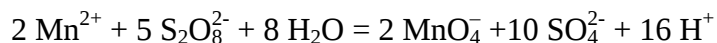
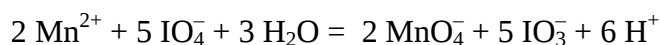
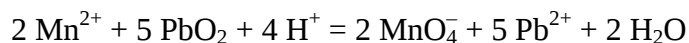
III.B třída: Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+}

Dělení: Sulfidy kationtů III.B třídy lze snadno rozpustit za tepla v koncentrované HNO_3 . Použijeme-li k rozpouštění sulfidů zředěné HCl , přejde do roztoku pouze Mn^{2+} , Zn^{2+} a Fe^{2+} , zatímco CoS a NiS se v HCl nerozpouštějí. V roztoku směsi kationtů III.B třídy není třeba oddělovat jednotlivé ionty, neboť všechny poskytují dostatečně specifické reakce.

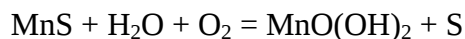
Reakce iontu Mn^{2+}

Ionty $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ jsou slabě narůžovělé. V alkalickém prostředí se na vzduchu oxidují na hnědé sraženiny hydratovaných oxidů Mn^{III} a Mn^{IV} , energickou oxidací lze vytvořit purpurový iont MnO_4^- .

Důkaz manganatých iontů spočívá především v jejich oxidaci na purpurový manganistan. Obvykle se jako oxidační činidla používají **oxid olovičitý**, **jodistan draselný** nebo **peroxodisíran amonný** (v tomto případě je třeba reakci katalyzovat malým množstvím iontů Ag^+). Oxidace probíhají podle rovnic:



Sulfid amonný sráží růžovou sraženinu MnS , která pozvolna hnědne v důsledku reakce:



Srážíme-li sulfidem za horka nebo povaříme-li čerstvou sraženinu, vyloučí se špinavě zelená modifikace sulfidu manganatého $3\text{MnS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Alkalický hydroxid sráží nejdříve slabě růžovou sraženinu $\text{Mn}(\text{OH})_2$, která oxidací na vzduchu hnědne za vzniku sraženiny $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Za přítomnosti H_2O_2 vzniká ihned černohnědá sraženina $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

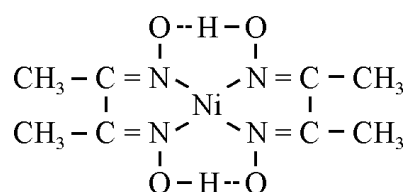
Hydrogenfosforečnan amonný poskytuje s ionty Mn^{2+} bílou krystalickou sraženinu NH_4MnPO_4 , rozpustnou v kyselinách.

Reakce iontu Ni^{2+}

Kovový nikl se snadno rozpouští v HNO_3 , špatně v HCl a H_2SO_4 .

Nikelnaté ionty jsou ve vodných roztocích hydratovány na zelený aquakomplex $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, s amoniakem tvoří fialověmodré ionty $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (považením se sráží nazelenalý hydroxid nikelnatý), s HCl tvoří žlutý chlorokomplex $[\text{NiCl}_4]^{2-}$.

Diacetyldioxim (dimethylglyoxim, Čugajevovo činidlo) sráží z amoniakálního nebo octanového prostředí červenou sraženinu, rozpustnou v kyselinách, nerozpustnou ve zředěném amoniaku.



dimethylglyoximát nikelnatý

Amoniak sráží nejdříve světle zelenou sraženinu zásadité soli, rozpustnou v kyselinách nebo v přebytku činidla za vzniku fialověmodrého roztoku komplexního hexaamminnikelnatého iontu $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

Kyanid draselný tvoří nejdříve světle zelenou sraženinu, která v přebytku činidla přechází na rozpustný $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$.

Reakce iontu Co^{2+}

Kobaltnatý iont tvoří růžový aquakomplex $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. V neutrálním a alkalickém prostředí se obvykle ochotně oxidují komplexy Co^{II} na Co^{III} .

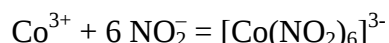
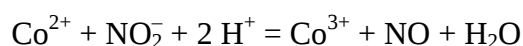
Chlorokobaltnatan kobaltnatý $\text{Co}[\text{CoCl}_4]$ - modrá skvrna na filtračním papíře vznikne po vysušení skvrny vzorku okyseleného koncentrovanou HCl .

Sulfid amonný sráží černou sraženinu CoS , rozpustnou v silných minerálních kyselinách. V pufrovaném octanovém, neutrálním nebo amoniakálním prostředí se sráží CoS také plynným H_2S .

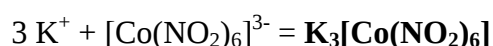
Amoniak vylučuje z roztoku kobaltnaté soli modrou zásaditou sůl, rozpustnou v kyselinách a přebytku činidla.

Thiokyanatan amonný poskytuje modrý roztok $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$, který lze zintenzivnit acetonem nebo vytřepat do amylalkoholu, tzv. Vogelova reakce. Reakci ruší ionty Fe^{3+} , které lze stínit alkalickým fluoridem.

Dusitan draselný (nikoli sodný) reaguje s dostatečně koncentrovanými roztoky iontů Co^{2+} v přítomnosti kyseliny octové za vzniku žluté, jemně krystalické sraženiny Fischerovy soli:

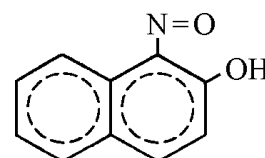


Kölinckovo činidlo



Fischerova sůl

1-nitroso-2-naftol sráží z neutrálního nebo alkalického prostředí červenohnědou sraženinu nitroso-naftolátu kobaltitého, nerozpustnou ve zředěné HCl. Během reakce se oxiduje Co^{2+} na Co^{3+} . Kromě jiných iontů ruší i Fe^{3+} , který lze stínit fluoridem.



Reakce iontu Zn^{2+}

Běžné vzorky kovového zinku se snadno rozpouští v kyselinách, alkalických hydroxidech i amoniaku. Čistý zinek se v kyselinách rozpouští špatně, rozpouštění lze výrazně urychlit měďnatými ionty.

Vodné roztoky obsahují iont $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$. V silně alkalickém prostředí vzniká rozpustný zinečnatan $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, v amonném prostředí komplexní iont $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Sulfan sráží ze slabě kyselého prostředí (octanový pufr) bílý ZnS , rozpustný ve zředěných minerálních kyselinách. Ruší ionty tvořící barevné sulfidy (k jejich maskování je vhodný kyanid).

Hexakynoželeznatan draselný dává bílou sraženinu $\text{K}_2\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, nerozpustnou ve zředěné HCl, rozpustnou v alkalických hydroxidech.

IV. třída: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}

Ionty IV. třídy charakteristicky barví plamen, přičemž se výrazně liší těkavostí (nejdříve se v plameni projeví vápník). Další významnou vlastností je tvorba sraženin s řadou aniontů. Ve směru od vápníku k baryu klesá rozpustnost síranu a chromanu (a chloridu) a stoupá rozpustnost šťavelanu, fluoridu (a hydroxidu). Rozpustnost uhličitanu je u všech iontů přibližně stejná.

Dělení: Izolovanou sraženinu uhličitanů iontů IV. třídy rozpustíme na filtru zředěnou kyselinou octovou. K filtrátu přidáme roztok octanu sodného a chromanu draselného a vysrážený žlutý BaCrO_4 odfiltrujeme. Ve filtrátu pak vysrážíme síranem sodným bílý SrSO_4 , zatímco vápenaté ionty zůstanou v roztoku.

Reakce iontu Ba^{2+}

Za přítomnosti chloridových iontů barnaté soli **barví plamen zeleně**.

Uhličitan amonný sráží bílou krystalickou sraženinu BaCO_3 , rozpustnou v kyselinách. Odparek BaCl_2 po rozpuštění sraženiny uhličitanu v HCl není rozpustný v ethanolu, čímž se BaCl_2 liší od SrCl_2 a CaCl_2 .

Kyselina sírová sráží barnaté ionty ve formě bílé krystalické sraženiny BaSO_4 , která je jen nepatrně rozpustná v koncentrované H_2SO_4 . Ve srovnání se síranem strontnatým a vápenatým je BaSO_4 nejméně rozpustný ve vodě.

Nasyceným roztokem CaSO_4 (sádrovou vodou) se sráží BaSO_4 ihned, sraženina SrSO_4 se tvoří pomalu. Pro rozlišení iontů Ba^{2+} a Sr^{2+} je vhodné srážet BaSO_4 nasyceným roztokem SrSO_4 (strontnatou vodou).

Chroman nebo **dichroman** draselný sráží žlutou sraženinu BaCrO_4 , rozpustnou v minerálních kyselinách, nerozpustnou v kyselině octové. Srážením v prostředí kyseliny octové lze oddělit BaCrO_4 od iontů Sr^{2+} a Ca^{2+} , které se za těchto podmínek nesrážejí.

Reakce iontu Sr^{2+}

Strontnaté ionty **barví plamen karmínově červeně**.

Zředěná kyselina sírová sráží jemně krystalickou sraženinu SrSO_4 . K rozlišení iontů Sr^{2+} od Ca^{2+} lze použít ke srážení SrSO_4 sádrovou vodu.

Uhličitán amonný nebo **alkalický** vylučuje z neutrálních roztoků strontnatých solí bílou sraženinu SrCO_3 , snadno rozpustnou v kyselinách.

Reakce iontu Ca^{2+}

Vápenaté ionty **barví plamen cihlově červeně**. Reakce je citlivá zejména za přítomnosti chloridových iontů.

Uhličitán amonný sráží z neutrálního prostředí bílý CaCO_3 , který je rozpustný již ve zředěných kyselinách. Rozpuštěním uhličitánu v kyselině chlorovodíkové a odpařením do sucha vznikne odparek CaCl_2 , který se na rozdíl od BaCl_2 rozpouští v ethanolu.

Fluorid draselný vylučuje z neutrálních až slabě kyselých roztoků bílou slizovitou sraženinu CaF_2 , rozpustnou v silných minerálních kyselinách.

Síran draselný sráží CaSO_4 jen z koncentrovaných roztoků. Vylučování sraženiny lze výrazně podpořit následným přidavkem ethanolu. Vhodným postupem lze dokázat Ca^{2+} i v přítomnosti Ba^{2+} , Sr^{2+} a Pb^{2+} .

Šťavelan (oxalát) amonný sráží z roztoků, ze kterých byly přidavkem síranu draselného vysráženy Ba^{2+} a Sr^{2+} , bílou sraženinu šťavelanu vápenatého $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

V. třída: Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+}

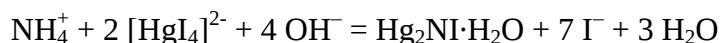
Kationty V. třídy se po oddělení předchozích tříd dokazují vedle sebe bez dalšího dělení. Protože se v průběhu systematického dělení do analyzovaného roztoku zanášejí zejména ionty NH_4^+ a při přípravě sodového výluhu také ionty Na^+ , dokazujeme obvykle kationty V. třídy před vlastním systematickým dělením.

Reakce iontu NH_4^+

Iont NH_4^+ má řadu reakcí společných s K^+ . Amonné soli jsou těkavé a lze je ze vzorku odkouřit zahřátím na cca 350°C . Další zvláštností je těkání NH_3 z alkalických roztoků.

Alkalický hydroxid rozkládá amonné soli za uvolnění plynného NH_3 , který charakteristicky zapáchá. V prostoru nad roztokem lze amoniak prokázat papírky ovlhčenými různými činidly: Nesslerovo činidlo zhnědne, roztok Cu^{2+} zmodrá, roztok Hg_2^{2+} zčerná, indikátorový pH papírek zmodrá. Uvolnění amoniaku lze podpořit zahřátím roztoku.

Nesslerovo činidlo (tetrajodortuťnatan draselný v silně alkalickém prostředí) sráží z roztoku amonných solí nebo amoniaku žlutou až žlutohnědou sraženinu tzv. jodidu Millonovy báze podle rovnice:



Reakce je pro svoji citlivost užívána k důkazu amoniaku a amonných solí v pitných vodách.

Hexanitrokobaltitan sodný (Köninckovo činidlo) sráží z dostatečně koncentrovaných roztoků amonných solí žlutou sraženinu $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Důkaz ruší draselné ionty, které reagují rovněž za vzniku žluté sraženiny.

Reakce iontu Na^+

Sodné ionty **barví plamen žlutooranžově**. Reakce je velmi citlivá a dovoluje dokazovat už stopy sodíku. Průkazná plamenová zkouška předpokládá delší dobu svítivého zbarvení plamene.

Hexahydroxoantimoničnan draselný $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ sráží sodné ionty jako bílou sraženinu $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, která představuje jednu z mála ve vodě nerozpustných sloučenin sodíku.

Octan uranylozinečnatý sráží žlutou sraženinu $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Reakce iontu K^+

Draselné ionty **barví plamen růžovofialově**. Za přítomnosti sodných solí je třeba odfiltrovat žlutooranžové zbarvení kobaltovým sklem nebo vhodným interferenčním filtrem.

Hexanitrokobaltitan sodný sráží jemnou žlutou sraženinu $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (Fischerova sůl), jejíž složení se mění podle koncentrace draselných iontů. Ruší ionty NH_4^+ , které lze po přidávku NaOH odstranit povařením vzorku.

Kyselina chloristá sráží z dostatečně koncentrovaných roztoků draselných solí bílou sraženinu KClO_4 . Reakce není rušena ostatními ionty V. třídy.

Reakce iontu Li^+

Lithný iont se liší od iontů ostatních alkalických kovů malou rozpustností fosforečnanu, uhličitanu a fluoridu a rozpustností chloridu lithného v kyslíkatých organických rozpouštědlech.

Lithium **barví plamen karmínově červeně**. Je těkavější než ostatní alkalické kovy, a proto se jeho zbarvení objeví nejdříve.

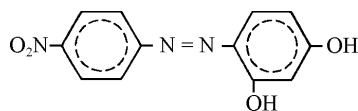
Fosforečnan sodný sráží ve slabě alkalickém prostředí (amonný pufr) bílou krystalickou sraženinu Li_3PO_4 , rozpustnou v kyselinách.

K **oddělení Li^+** od ostatních alkalických kovů lze využít rozpustnosti chloridu lithného v ethanolu, etheru a horkém pyridinu.

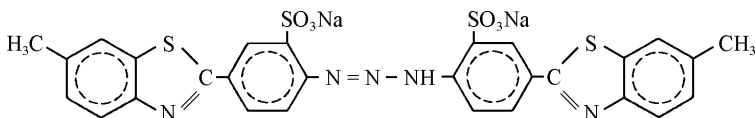
Reakce iontu Mg^{2+}

Ionty Mg^{2+} dávají v silně zásaditém prostředí sraženinu hydroxidu hořečnatého $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Magneson (4-nitrobenzen-azo-resorcinol) vybarvuje gelovitou sraženinu hydroxidu hořečnatého, která je sama o sobě v roztoku špatně viditelná, do podoby jasně modrého hořečnatého laku.



magneson

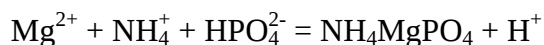


titanová žlut'

Titanová žlut' vybarvuje gelovitou sraženinu hydroxidu hořečnatého jasně červeně.

8-hydroxychinolin (oxin) reaguje v amoniakálním prostředí za vzniku žluté sraženiny.

Hydrogenfosforečnan sodný v amoniakálním prostředí reaguje s hořečnatými ionty za vzniku bílé sraženiny fosforečnanu hořečnatoamonného:



2.2 Kvalitativní analýza aniontů

Obecný postup při analýze aniontů spočívá především v předběžných zkouškách a selektivních důkazech jednotlivých aniontů. Důvodem je skutečnost, že na rozdíl od kationtů, pro které byla vypracována řada spolehlivých systémů dělení pomocí skupinových činidel, je dělení aniontů málo dokonalé. V důsledku značné rozpustnosti vyloučených solí mohou anionty přecházet z určité skupiny do jiné. Formálně lze anionty dělit do tří tříd podle jejich reakce s BaCl_2 a AgNO_3 , z hlediska analytické praxe však mají srážecí reakce obou činidel také charakter předběžných zkoušek.

Při předběžných zkouškách se zaměřujeme na:

- zjištění *pH*
- posouzení zbarvení vzorku
- zjištění přítomnosti aniontů těkavých kyselin
- zjištění přítomnosti redukujících a oxidujících aniontů
- skupinové srážecí reakce

pH roztoku: Indikátorovým papírkem zjistíme přibližnou hodnotu *pH* zkoumaného roztoku. U kyselých roztoků předpokládáme přítomnost volných kyselin nebo hydrogensolí, případně amonných solí silných kyselin. Zároveň vyloučíme přítomnost aniontů těkavých kyselin nebo kyselin snadno rozložitelných (HCN , H_2CO_3 , HNO_2 , H_2SO_3 , atd.). Alkalická reakce ukazuje na přítomnost volných zásad nebo solí silných zásad se slabými kyselinami, které hydrolyzují za vzniku iontů OH^- (alkalické kyanidy, boritany, uhličitany, dusitany, atd.).

Zbarvení roztoku: Neobsahuje-li vzorek barevné kationty, můžeme podle zbarvení roztoku usuzovat na přítomnost určitých aniontů. Například žlutý roztok může obsahovat chromany, oranžový roztok dichromany, purpurový roztok nasvědčuje přítomnosti iontů MnO_4^- , světležlutý může obsahovat ionty $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Zjištění přítomnosti těkavých kyselin: Přítomnost aniontů těkavých kyselin zjišťujeme pomocí zředěné kyseliny sírové a zahřátím reakční směsi. Při tom může dojít k rozkladu uhličitanu za vývoje CO_2 , siřičitanu za vývoje SO_2 , kyanidu za vytěsnění HCN a dusitanu za vývoje nitrosních plynů.

Zjištění přítomnosti redukovadel: Předběžné zkoušky na přítomnost redukovadel (analogicky i oxidovadel) mají charakter zkoušek skupinových, neboť neumožňují přímou identifikaci určitého aniontu. Provádějí se buď roztokem jodu nebo roztokem KMnO_4 . V obou případech se projeví přítomnost redukujících aniontů odbarvením činidel. Mezi redukující látky patří siřičitany, thiosířany, sulfidy, kyanidy, thiokyanatany a dusitany.

Zjištění přítomnosti oxidovadel: Přítomnost oxidovadel zjišťujeme obvykle reakcí s roztokem jodidu draselného, který se v kyselém prostředí snadno oxiduje na elementární jod. Za přítomnosti škrobového mazu se v pozitivním případě zbarvuje roztok modře až fialově. Z vybraného souboru aniontů mají oxidační vlastnosti chromany, resp. dichromany a dusitany.

Skupinové srážecí reakce: Podle rozpustnosti barnatých a stříbrných solí dělíme anionty do tří skupin:

I. skupina obsahuje anionty, které se sráží barnatou solí. Jsou to ionty F^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{B}(\text{OH})_4^-$, PO_4^{3-} a CrO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, IO_3^- , AsO_4^{3-} a SiO_3^{2-} . Na základě rozdílné rozpustnosti sraženin barnatých solí v kyselinách octové a dusičné je dělíme do tří podskupin:

I.A podskupina obsahuje anionty, jejichž barnaté soli jsou rozpustné ve zředěné kyselině octové, tj. CO_3^{2-} , $\text{B}(\text{OH})_4^-$, PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , SiO_3^{2-} .

I.B podskupina zahrnuje anionty, jejichž barnaté soli jsou nerozpustné ve zředěné kyselině octové i ve zředěné kyselině dusičné. Jsou to SO_4^{2-} , IO_3^- .

I.C podskupina obsahuje anionty, které se ve formě barnatých solí rozpouštějí ve zředěné HNO_3 , avšak jsou nerozpustné ve zředěné CH_3COOH . Jsou to F^- , CrO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

II. skupina zahrnuje anionty, které tvoří ve vodě nerozpustné stříbrné soli, nerozpustné zároveň ve zředěné HNO_3 . Jsou to např. Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Na základě rozdílné rozpustnosti stříbrných solí v amoniaku ji dělíme na tři podskupiny:

II.A podskupina zahrnuje anionty, jejichž stříbrné soli jsou rozpustné ve zředěném amoniaku, tj. Cl^- , CN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

II.B podskupina obsahuje ionty I^- a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Jejich stříbrné soli nejsou rozpustné ani v koncentrovaném NH_3 .

II.C podskupina zahrnuje Br^- a SCN^- , jejichž stříbrné soli se v koncentrovaném amoniaku rozpouštějí.

III. skupina obsahuje anionty, které se nesrážejí ani jedním z obou činidel. Jsou to NO_3^- , NO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- , CH_3COO^- .

2.2.1 Selektivní reakce aniontů

Reakce iontu SO_4^{2-}

Kyselina sírová je jednou z nejsilnějších kyselin, koncentrovaná má oxidační vlastnosti. Hydrogensířany se vyskytují jen v silně kyselých roztocích. Sířany jsou obvykle bílé, ve vodě rozpustné látky. Z nerozpustných mají analytický význam sířany olovnatý, barnatý, strontnatý a vápenatý.

Chlorid barnatý sráží bílou krystalickou sraženinu BaSO_4 , která se na rozdíl od ostatních barnatých solí aniontů I. třídy nerozpouští ve zředěné HCl ani za horka. Varem sraženiny BaSO_4 s nasyceným roztokem Na_2CO_3 vzniká pozvolna BaCO_3 . Redukcí síranu v alkalickém prostředí (filtrační papír s BaSO_4 ovlhčený roztokem Na_2CO_3 vložíme do redukčního plamene) vzniká sulfid, který vyvolá na stříbrném plíšku černou skvrnu Ag_2S , tzv. heparová zkouška, použitelná pro důkaz síry ve všech jejích sloučeninách.

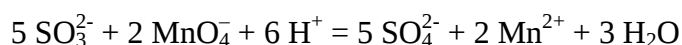
Octan olovnatý sráží bílou sraženinu PbSO_4 , rozpustnou v alkalických hydroxidech na hydroxokomplex $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$.

Reakce iontů SO_3^{2-}

Vodné roztoky siřičitanů obsahují hydráty $\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, hydrogensiřičitan HSO_3^- , disiřičitan $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ a siřičitan SO_3^{2-} . Jejich vzájemný poměr závisí na pH , koncentraci a teplotě roztoku. Existence kyseliny siřičité nebyla dosud prokázána.

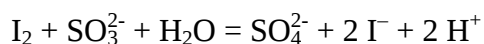
Ve vodě jsou rozpustné jen alkalické siřičitany. Jejich roztoky se okyselením rozkládají za tvorby charakteristicky páchnoucího oxidu siřičitého SO_2 . Siřičitany jsou středně silná redukční činidla, oxidující se nejčastěji na síran (případně na thiosíran).

Manganistan draselný se v kyselém prostředí odbarvuje v důsledku reakce:



Chlorid barnatý sráží bílý siřičitan barnatý, rozpustný v kyselinách. Selektivnější variantou je srážení síranu barnatého v kyselém prostředí po oxidaci siřičitanu na síran (např. peroxidem vodíku).

Roztok jodu, zbarvený škrobovým mazem, se působením siřičitanu odbarví podle reakce:



Selektivitu uvedených reakcí lze zvýšit rozkladem siřičitanu kyselinou sírovou a dokazováním přítomnosti oxidu siřičitého v prostoru nad okyseleným roztokem vzorku.

Nitroprussid sodný $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ reaguje se siřičitanem za přítomnosti iontů Zn^{2+} v prostředí koncentrované HCl za vzniku červeně zbarveného roztoku.

Votočkově čínidlo (směs fuchsinu a malachitové zeleně) se působením siřičitanů ihned odbarvuje.

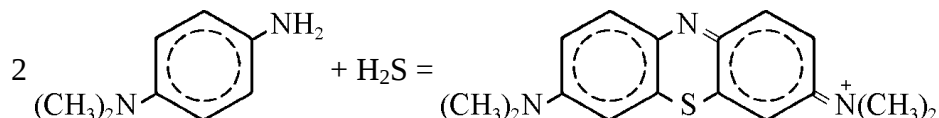
Reakce iontů S^{2-}

Sulfan je charakteristicky páchnoucí plyn. Ve vodném roztoku se snadno oxiduje již vzdušným kyslíkem. Vodné roztoky sulfidů obsahují H_2S , HS^- a S^{2-} . Vzájemný poměr jejich koncentrací závisí především na pH .

Ve vodě jsou rozpustné jen alkalické sulfidy a některé polysulfidy a thiosoli. Nerozpustné sulfidy patří mezi nejméně rozpustné sloučeniny.

Zředěné minerální kyseliny uvolňují ze sulfidů charakteristicky páchnoucí sulfan H_2S (u polysulfidů navíc ještě elementární síru), který lze dokázat např. srážením černého PbS nebo oranžového CdS z roztoků příslušných octanů.

4-aminodimethylanilin poskytuje se sulfidy v kyselém prostředí za přítomnosti FeCl_3 methylenovou modř:



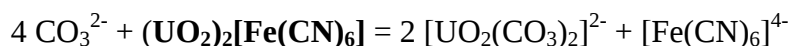
Reakce iontů CO_3^{2-}

Slabá kyselina uhličitá se vyskytuje v malé míře ve vodných roztocích oxidu uhličitého. Roztoky rozpustných hydrogenuhličitanů jsou mírně alkalické, rozpustné uhličitany poskytují obvykle silně kyselé roztoky. Rozpustné jsou pouze alkalické uhličitany a dále uhličitan amonný a hořečnatý. Hydrogenuhličitany jsou poněkud rozpustnější než příslušné uhličitany.

Kyselina sírová uvolňuje ze vzorku obsahujícího uhličitany plynný bezbarvý a nepáchnoucí oxid uhličitý, který lze prokázat v prostoru nad roztokem. Např. **barytová voda** (nasycený roztok hydroxidu barnatého) se zakalí vznikající bílou sraženinou BaCO_3 , kapka roztoku **uhličitanu sodného obarveného fenolftaleinem** se působením CO_2 odbarvuje, stejně jako zředěný červenohnědý koloidní roztok **hexakynoželeznatanu uranylu**.

V přítomnosti siřičitanů, které poskytují podobné reakce jako uhličitany, použijeme k okyselení vzorku chromsírovou směs (tj. roztok chromanu v kyselině sírové), která zoxiduje siřičitan na síran. Další možností je předem zoxidovat siřičitany na sírany před okyselením vzorku například peroxidem vodíku.

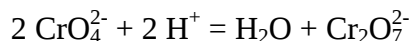
Hexakynoželeznatan uranylu ve formě zředěného červenohnědého koloidního roztoku se rozpouští a odbarvuje v přítomnosti uhličitanu:



Reakce iontů CrO_4^{2-}

Významnou vlastností chromanů a polychromanů je jejich výrazné žluté až oranžové zbarvení a oxidační schopnosti, zvláště v kyselém prostředí. Rozpustné jsou alkalické chromany, nerozpustné chromany lze většinou rozpustit již ve zředěných minerálních kyselinách.

Okyselením přecházejí žluté roztoky chromanů na oranžové dichromany až polychromany podle rovnice:



Octan barnatý sráží v prostředí kyseliny octové žlutou sraženinu BaCrO_4 .

Dusičnan stříbrný vylučuje z roztoku chromanu červenohnědý Ag_2CrO_4 , nerozpustný v kyselině octové, rozpustný v amoniaku a v minerálních kyselinách.

Jodid draselný redukuje v kyselém prostředí chroman (přesněji dichroman) na zelený iont Cr^{3+} , přičemž se jodid oxiduje na elementární jod, jehož přítomnost lze zvýraznit škrobovým mazem.

Peroxid vodíku redukuje za přítomnosti kyseliny sírové dichroman na modrý roztok pentoxidu chromu CrO_5 :



který je ve vodě nestálý (rozkládá se na Cr^{3+} a O_2), avšak vytřepáním do amylalkoholu nebo etheru jej lze na krátký čas stabilizovat.

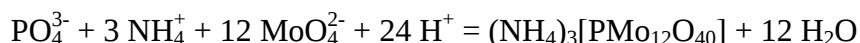
Kyselina chromotropová (1,8-dihydroxynaftalen-3,6-disulfonová kyselina) reaguje specificky v prostředí kyseliny dusičné s ionty CrO_4^{2-} na fialověčervené roztoky.

Reakce iontů PO_4^{3-}

Ve vodě jsou rozpustné alkalické fosforečnany a polyfosforečnany. Ve vodném roztoku se fosforečnany vyskytují v závislosti především na *pH* jako částice H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} až PO_4^{3-} . Polyfosforečnany jsou stále v alkalickém prostředí, po okyselení pomalu přecházejí na fosforečnany.

Soluce hořečnatá (roztok MgCl_2 v amonném pufru) sráží bílou sraženinu hexahydrátu fosforečnanu amonnohořečnatého $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, rozpustnou v kyselinách, nerozpustnou v amoniaku.

Soluce molybdenová (roztok molybdenanu amonného v HNO_3) sráží (lépe za horka) žlutou krystalickou sraženinu podle rovnice:



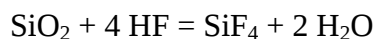
rozpustnou v alkalických hydroxidech a amoniaku.

Dusičnan stříbrný sráží z neutrálních roztoků žlutý Ag_3PO_4 , rozpustný v amoniaku, kyselinách a v různých komplexotvorných činidlech.

Reakce iontu SiO_4^{4-}

Elementární křemík se rozpouští ve směsi $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ za vzniku SiF_4 a v alkalických hydroxidech za vzniku křemičitanů. Alkalické křemičitanové tvoří koloidní roztoky, ze kterých se po okyselení sráží kyselina křemičitá. Ostatní křemičitanové jsou nerozpustné.

Kyselina fluorovodíková reaguje s oxidem křemičitým a křemičitany na plynný fluorid křemičitý SiF_4 :



který se ve vodě rozkládá na směs SiO_2 , HF a H_2SiF_6 . Obvykle se postupuje tak, že vzorek smíchaný s fluoridem draselným nebo vápenatým se pokropí kyselinou sírovou a mírně zahřívá v olověném nebo platinovém kelímku. Unikající SiF_4 se zachycuje ve visuté kapce vody.

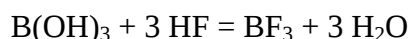
Alkalickým tavením s následným rozpuštěním ve vodě vznikají rozpustné koloidní roztoky alkalických křemičitanů, ze kterých se po okyselení sráží gel kyseliny křemičité. Obdobné reakce dávají i boritany, kyselina boritá je ale na rozdíl od kyseliny křemičité rozpustná ve vodě (zvláště za horka).

Molybdenan amonný poskytuje s kyselinou křemičitou v prostředí HCl žluté roztoky kyseliny molybdatokřemičité $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. V přítomnosti 8-hydroxychinolinu se tvoří žlutá sraženina. Kyselinu molybdatokřemičitou lze redukovat chloridem cínatým, kyselinou askorbovou nebo hydroxylaminem na modrou formu.

Reakce iontu $\text{B}(\text{OH})_4^-$

Ve vodě jsou rozpustné boritany a polyboritany alkalických kovů, částečně i kyselina boritá. (Naopak fluoroboritany draselný, rubidný a cesný jsou málo rozpustné.) Kyselina boritá těká s vodní parou.

Některé reakce boritanů jsou podobné reakcím křemičitanů. Především se to týká rozkladu vlivem **kyseliny fluorovodíkové**, se kterou tvoří boritany těkavý BF_3 :



hydrolyzující ve vodě za vzniku zákalu kyseliny borité, která je rozpustná v horké vodě (rozdíl od SiO_2).

Methylesterová zkouška spočívá v převedení boritanu na methylester kyseliny borité (za přítomnosti methanolu a koncentrované kyseliny sírové), který po zapálení barví plamen zeleně. Místo methanolu lze v koncentrovaných roztocích boritanu použít ethanol. Samotná kyselina boritá (nikoliv boritany), vnesená do plamene, barví plamen rovněž zeleně, ale zbarvení je méně intenzivní.

Kurkumový papírek (reagenční papírek napojený alkoholickým extraktem rostliny kurkuma) se barví kapkou vzorku červenohnědě. Ovlhčením zředěným roztokem NaOH skvrna změní barvu přes zelenomodrou až na modročernou.

Reakce iontu Cl^-

Chlor je žlutozelený jedovatý plyn. Ve vodě se rozpouští na tzv. chlorovou vodu, ve které je částečně disproportionován na kyseliny chlorovodíkovou a chlornou. Elementární chlor je silným oxidačním činidlem.

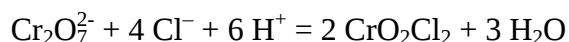
Kyselina chlorovodíková (roztok chlorovodíku ve vodě) je silnou minerální kyselinou, která nemá oxidační účinky. S řadou kationtů tvoří rozpustné chlorokomplexy.

Většina chloridů je rozpustná ve vodě.

Dusičnan stříbrný sráží v prostředí kyseliny dusičné bílý AgCl , rozpustný v alkalickém kyanidu, thiosíranu a amoniaku za tvorby příslušných komplexů (viz reakce iontů Ag^+).

Chromylchloridová zkouška představuje za nepřítomnosti iontů Br^- a I^- selektivní reakci k důkazu chloridů. Vzorek se odpaří v kelímku do sucha, smísí se pevným $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a okyselí

několika kapkami koncentrované H_2SO_4 . Po zahřátí reakční směsi unikají hnědé dýmy chromylchloridu CrO_2Cl_2 :



které ve styku s alkalickým hydroxidem hydrolyzují na chroman:



Vzniklý chroman lze dokázat některou z dříve popsaných reakcí iontů CrO_4^{2-} .

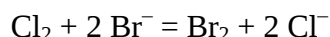
Reakce iontu Br^-

Elementární brom je červenohnědá kapalina, rozpustná ve vodě a ještě lépe v organických rozpouštědlech. Má slabé oxidační účinky. V alkalickém prostředí disproportionuje na bromid a bromnan.

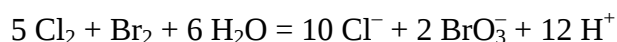
Bromidy se svými vlastnostmi podobají chloridům. Výrazným rozdílem je jejich snadná oxidovatelnost na elementární brom.

Dusičnan stříbrný sráží nažloutlý AgBr , nerozpustný v kyselinách, rozpustný v alkalickém kyanidu, thiosíranu a koncentrovaném amoniaku za vzniku komplexních iontů $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ a $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Chlorová voda a podobně i chlornany či chloramin oxidují ionty Br^- na elementární Br_2 , který lze vytřepat do chloroformu. Organická fáze se barví podle koncentrace vzniklého bromu žlutě, oranžově až hnědě:



Vysokým nadbytkem chlorové vody může dojít k odbarvení organické fáze v důsledku oxidace bromu na bromičnan, který přejde do fáze vodné:



Reakce iontu I^-

Elementární jod je šedočerná pevná snadno sublimující látka, téměř nerozpustná ve vodě, dobře rozpustná ve vodném roztoku jodidu draselného (na I_3) a v organických rozpouštědlech. V kyslíkatých rozpouštědlech jsou jeho roztoky hnědé, v bezkyslíkatých fialové. Jod lze poměrně snadno redukovat na jodid i oxidovat na vyšší oxidační stupně. V alkalickém prostředí disproportionuje na jodid a jodnan.

Jodidy se svými vlastnostmi podobají bromidům, ale jsou ještě snadněji oxidovatelné na elementární jod, a případně až na jodičnan. Nerozpustné jodidy přecházejí v nadbytku alkalického jodidu na rozpustné komplexy.

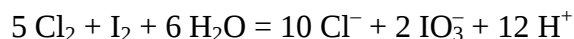
Dusičnan stříbrný vylučuje z roztoků jodidů žlutou sraženinu AgI , která se nerozpouští v kyselinách ani v koncentrovaném amoniaku. Působením roztoku kyanidu nebo thiosíranu přechází do roztoku za tvorby odpovídajících komplexů.

Octan olovnatý sráží charakteristickou žlutou sraženinu PbI_2 (viz reakce iontů Pb^{2+}).

Dusičnan rtuťnatý v přebytku sráží červenooranžovou sraženinu HgI_2 . Při přebytku iontu I^- se sraženina rozpouští za tvorby bezbarvého komplexního $[\text{HgI}_4]^{2-}$.

Chlorová voda oxiduje za nepřítomnosti redukovadel jodid na elementární jod, vytřepatelný do organických rozpouštědel. V bezkyslíkatých rozpouštědlech (chloroform, CCl_4) má jod

fialovou barvu, v kyslíkatých (amylalkohol, ether) hnědou. Přebytkem činidla se organická fáze odbarví v důsledku oxidace I_2 na jodičnan:



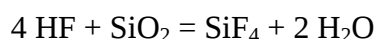
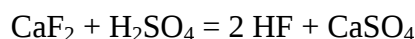
Při důkazu iontů Br^- a I^- ve směsi se při pozvolném přidávání chlorové vody oxiduje nejprve jodid na I_2 , který zabarví vrstvu chloroformu fialově. Dalším přídatkem činidla přejde I_2 ve formě IO_3^- do vodné fáze a organická fáze se odbarví a pak se zbarví oranžově až hnědě vzniklým bromem. Velkým přebytkem Cl_2 dojde k oxidaci Br_2 na BrO_3^- a organická fáze bude mít nažloutlou barvu, způsobenou Cl_2 .

Reakce iontu F^-

Kyselina fluorovodíková a kyselé fluoridy leptají sklo. Fluoridový iont tvoří s řadou kationtů stálé rozpustné komplexy, používané k jejich maskování. Rozpustnosti fluoridu stříbrného ve vodě lze využít k oddělení F^- od většiny ostatních aniontů.

Chlorid vápenatý sráží špatně viditelnou, téměř průhlednou sraženinu fluoridu vápenatého CaF_2 . Selektivitu reakce lze zvýšit odstraněním většiny rušících aniontů jejich vysrážením ve formě stříbrných solí.

Koncentrovaná kyselina sírová uvolňuje z fluoridu fluorovodík, který naleptává sklo reakční zkumavky:

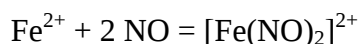
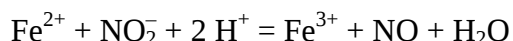


Unikající plynný SiF_4 lze dokázat jeho hydrolyzou v kapce vody, která se zakalí vznikajícím SiO_2 .

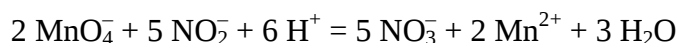
Reakce iontu NO_2^-

Dusitany jsou obvykle rozpustné ve vodě (málo rozpustný je dusitan stříbrný) a lze je poměrně snadno oxidovat i redukovat. Zcela specifická pro dusitany je diazotační reakce s aminy.

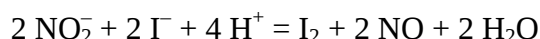
Síran železnatý reaguje v mírně kyselém prostředí kyseliny octové s dusitany za vzniku hnědého roztoku, resp. proužku (proužková reakce):



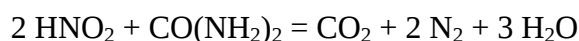
Manganistan draselný v kyselém prostředí přechází na bezbarvou manganatou sůl:



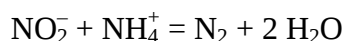
Jodid draselný je dusitanem v kyselém prostředí oxidován na elementární I_2 , který lze zvýraznit škrobovým mazem:

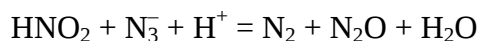


Močovina rozkládá dusitany podle rovnice:

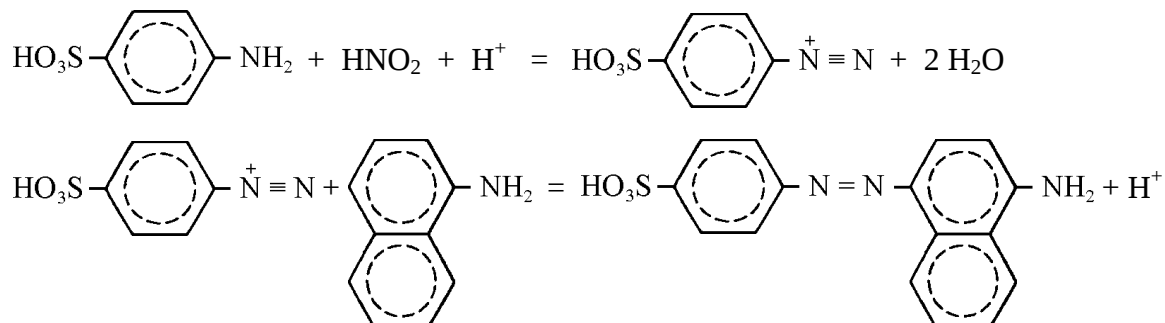


Uvedená reakce je užívána k odstranění dusitanů z roztoku před důkazem dusičnanů proužkovou reakcí. K rozkladu dusitanů jsou též vhodné amonné soli nebo azid sodný:





Griessova reakce k důkazu dusitanů je specifickou reakcí založenou na diazotaci a kopulaci. V kyselém prostředí je nejdříve uvolněnou kyselinou dusitou diazotován roztok kyseliny sulfanilové, jejíž diazoniová sůl pak kopuluje s 1-naftylaminem za vzniku červeného azobarviva:

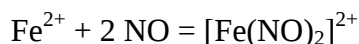
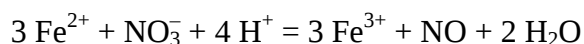


Reakce iontu NO_3^-

Kyselina dusičná je silná minerální kyselina, koncentrovaná má výrazné oxidační účinky.

Dusičnany jsou až na vzácné výjimky rozpustné ve vodě, mají rovněž oxidační vlastnosti.

Síran železnatý poskytuje za přítomnosti koncentrované kyseliny sírové proužkovou reakci, jejíž mechanismus je podobný reakci dusitanů:



Vzorek se po přidavku síranu železnatého opatrně podvrství koncentrovanou H_2SO_4 . Po chvíli vznikne na rozhraní vzorku a kyseliny hnědý proužek. Reakce je rušena dusitany, které lze odstranit přidavkem močoviny k okyselenému roztoku vzorku.

Roztok difenylaminu v koncentrované kyselině sírové slouží za nepřítomnosti jiných oxidačních činidel k velmi citlivému důkazu dusičnanů. Vzorek se podvrství roztokem činidla a na rozhraní obou fází vznikne modrý proužek. Reakce je vhodná zejména pro zjišťování dusičnanů v pitných vodách.

Po redukci dusičnanů na dusitany (zinkem v prostředí kyseliny octové) lze tyto dokázat např. Griessovou reakcí. Redukcí dusičnanů zinkem v alkalickém prostředí vzniká snadno identifikovatelný amoniak.

2.3. Kvalitativní analýza organických látek

Anorganická a organická kvalitativní analýza vychází ze stejného principu, tj. že selektivní nebo specifické důkazy sledovaných složek se uskutečňují ve vodných roztocích po předchozím převedení analyzované látky do roztoku na iontovou formu. Mnoho anorganických látek se rozpouští ve vodě na ionty, které lze dokazovat skupinovými, selektivními nebo specifickými reakcemi. Naproti tomu většina organických látek je ve vodě nerozpustná, v organických rozpouštědlech zůstává ve formě nedisociovaných molekul a nelze je proto analyzovat iontovými reakcemi. Obvykle je třeba ze směsi izolovat sledovanou látku vhodnou separační technikou a převést ji na iontovou nebo plynnou formu.

Na rozdíl od anorganických látek, jejichž složení z hlediska různých prvků může být velice pestré, obsahují organické látky přes svůj podstatně vyšší počet jen několik prvků, především uhlík, vodík, kyslík, dusík a halogeny. Pro identifikaci látek je proto kvalitativní elementární

analýza naprosto nepostačující a vyžaduje využití dalších strukturně analytických a molekulárně analytických metod.

V tomto učebním textu se omezíme pouze na důkazy nejdůležitějších prvků, jejichž výskyt je v organických látkách nejčastější.

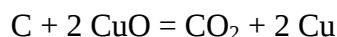
Předběžnou zkouškou je vnesení malého množství organické látky do plamene na platinové kopisti. Při této orientační zkoušce se mohou organické látky chovat různým způsobem:

- látka hoří čadivým plamenem a zanechává na kopisti koksovitý zbytek; v tomto případě není pochyby o organickém charakteru zkoumané látky.
- látka roztaje a vysublimuje bez hoření.
- látka podlehně tepelnému rozkladu za vývoje plynů bez zanechání koksovitého zbytku (kyselina šťavelová).

Důkaz uhlíku a vodíku

O přítomnosti uhlíku svědčí často již chování látky v plameni, jak bylo ukázáno při popisu plamenové zkoušky.

Obvykle se dokazují uhlík a vodík současně žíháním látky s oxidem měďnatým ve skleněné nebo alundové (Al_2O_3) zkumavce. Při této operaci se uhlík oxiduje na CO_2 :



Unikající oxid uhličitý se zavádí do roztoku hydroxidu barnatého, kde tvoří bílý zákal nebo sraženinu BaCO_3 .

Za přítomnosti síry, oxidující se na oxid siřičitý, není oxidační žíhání jednoznačným důkazem uhlíku, protože i SO_2 zakaluje roztok hydroxidu barnatého srážením BaSO_3 .

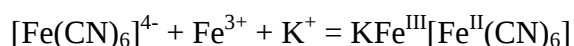
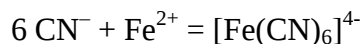
Vodík organické látky se při oxidačním žíhání oxiduje na vodu, která kondenzuje na chladné části zkumavky. Jednoznačný důkaz vodíku organické látky předpokládá žíhání naprosto suché látky, zbavené krystalové vody. Ověření, zda zkondenzované kapičky jsou skutečně kapkami vody, provedeme posypáním kapiček bezvodým síranem měďnatým, který v důsledku hydratace zmodrá.

Důkaz dusíku, síry a halogenů

Osvědčenou metodou důkazu dusíku, síry a halogenů je tzv. **Lassaigneova zkouška**, spočívající v mineralizaci analyzované látky kovovým sodíkem. Při této destrukci organické látky vzniká za přítomnosti všech tří prvků kyanid sodný, sulfid sodný a halogenid sodný. Všechny sodné soli jsou rozpustné ve vodě a lze je dokazovat ve vodném výluhu jako anorganické ionty.

Sulfid dokazujeme ještě před kyanidem a halogenidy pomocí nitroprussidu sodného $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$. V kladném případě vznikne červenofialový roztok, který se okyselením odbarví.

Kyanid, svědčící o přítomnosti dusíku v původní látce, převedeme reakcí s železnatou solí na hexakynoželednatou a dále na berlínskou modř:



Pokud mineralizát obsahuje sulfid, je nutné ho předem odstranit přidavkem kademnaté soli. Vznikne žlutá sraženina CdS, kterou odfiltrujeme a ve filtrátu dokazujeme kyanid.

Halogenidy dokazujeme nejdříve reakcí s AgNO_3 . V pozitivním případě identifikujeme příslušný halogen selektivními reakcemi (viz důkazy aniontů).

Pokud mineralizát obsahuje sulfid a kyanid, musíme je před dokazováním halogenidů odstranit. Dosáhneme toho povařením části mineralizátu s kyselinou octovou, kdy z roztoku vytěká HCN a H_2S .

K důkazu přítomnosti halogenu v organické látce lze použít tzv. **Beilsteinův test**. Principem této zkoušky je tepelný rozklad látky za přítomnosti oxidu měďnatého. Vznikající těkavý halogenid mědi barví charakteristicky plamen. Chlor obsažený v látce barví plamen zeleně, brom modrozeleně a jod modře. Ke zkoušce se používá měděná kopist, na povrchu zoxidovaná na CuO, na níž se vnese do plamene malé množství zkoumaného vzorku.

Pozitivní Beilsteinův test není jednoznačným důkazem halogenu v látce. Podobnou reakci s CuO poskytují např. thiokyanatany a některé dusíkaté organické látky. Proto je vhodné důkaz modifikovat tak, že se látka vnese do plamene na platinové kopisti a do horní části plamene se umístí měděná kopist nebo síťka. Pozitivní test je pak jednoznačným důkazem halogenu v organické látce.

Organokovové sloučeniny se za účelem důkazu kovů obvykle spalují v proudu vzduchu nebo kyslíku a v popelu se dokazuje jeho přítomnost na principu anorganické kvalitativní analýzy. Výjimkou jsou sloučeniny obsahující Hg, Cd a Ag, které často nezanechávají při spalování žádný popel.

2.4. Instrumentální kvalitativní analýza

I v kvalitativní analýze se stále více prosazuje používání instrumentálních metod. Donedávna to byla především emisní spektroskopie, která je zvláště vhodná pro přímou analýzu pevných vzorků a umožňuje i semikvantitativní odhad koncentrace daného prvku. V současnosti jsou více používány jiné metody spektrální analýzy, pracující jak ve viditelné (resp. ultrafialové a infračervené) části spektra, tak zvláště v oblasti rentgenového záření (např. tzv. rentgenfluorescenční analýza a tzv. elektronová mikrosonda). Ve speciálních případech lze s výhodou použít řadu dalších instrumentálních metod. Pro instrumentální analýzu je charakteristické, že obvykle poskytuje současně kvalitativní i kvantitativní údaje o složení vzorku a že konkrétní metoda je omezena jen na určitý okruh analytů, případně i matric.

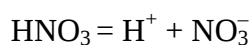
3. PROTOLYTICKÉ REAKCE

Protolytické reakce zaujímají v analytické chemii významné místo. Zjednodušeně byly pod tímto pojmem chápány neutralizační reakce kyselin a zásad. V současné době představují protolytické reakce všechny reakce spojené s výměnou protonů.

Obecně bývají reakce kyselin a zásad označovány jako reakce acidobazické. Jejich studiem se chemici zabývali už dávno předtím, než bylo přesně známo, co je podstatou kyselin a zásad. Trvalo dlouho, než bylo zjištěno, že kyseliny obsahují vodík a že právě on je zřejmě nositelem jejich kyselých i jiných významných vlastností.

Postupně získávané poznatky o chemických a fyzikálních vlastnostech kyselin a zásad dovolily vyslovit řadu teorií o jejich podstatě a chování.

První ucelenou teorií byla teorie Arrheniova, vyslovená v roce 1884, podle které jsou kyselinami látky schopné disociovat ve vodě na vodíkový iont a příslušný aniont:

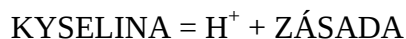


Zásadami jsou pak sloučeniny, které ve vodě disociují na hydroxidový iont a kationt:



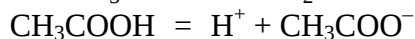
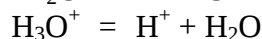
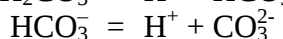
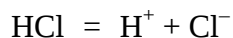
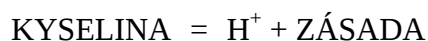
Vzájemná reakce kyseliny a zásady je **neutralizace** a jejími produkty jsou sůl a voda. I když Arrheniova teorie má platnost pouze pro vodné prostředí, dovolila poprvé interpretovat kvantitativně neutralizační rovnováhy.

Teprve v roce 1923 byla **Brønstedem** a nezávisle na něm **Lowrym** vyslovena teorie, podávající přesnější odpověď na otázku podstaty a vlastností kyselin a zásad. Podle této protonové teorie, platné i v nevodných prostředích, je kyselinou látka schopná uvolňovat proton, tzn. iont H^+ , a zásadou je látka schopná protony vázat. Při této definici je respektován vztah obou skupin látek k výměně protonů, který je možno vyjádřit následující poloreakcí:



Uvedené schéma lze interpretovat tak, že kyselina uvolněním protonu přestává být kyselinou a přechází v zásadu. Naopak, zásada vázáním protonu přechází v kyselinu. Podle Brønsteda představuje kyselina a zásada z ní vzniklá odštěpením protonu **konjugovaný pár** (systém).

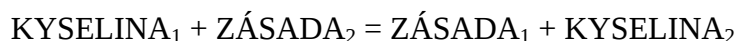
Jak vyplývá z následujících příkladů, mohou být kyselinami, resp. zásadami ionty i neutrální částice:



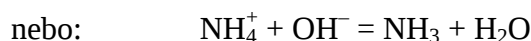
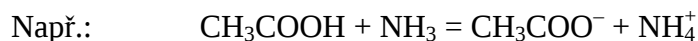
V uvedených příkladech vystupují některé částice, které mají jednu charakter kyseliny, jindy zásady, např. H_2O nebo iont HCO_3^- . Nazýváme je **amfolity**.

Proton nemůže existovat v roztoku samostatně. Ihned se spojuje s molekulou zásady, která je k dispozici, nejčastěji s molekulou použitého rozpouštědla.

Kyselina tedy nemůže uvolnit proton, není-li přítomna látka schopná proton vázat. Z toho plyne základní rovnice Brønstedovy-Lowryho teorie kyselin a zásad:



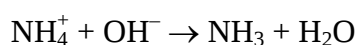
Skutečná acidobazická reakce představuje reakci dvou konjugovaných párů, kdy kyselina soustavy K_1Z_1 předává svůj proton zásadě soustavy K_2Z_2 .



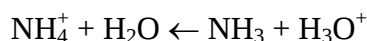
Rozdílná schopnost proton odštěpovat nebo vázat charakterizuje sílu kyselin a zásad.

Tak např. kyselina dusičná je silnou kyselinou, protože snadno odštěpuje proton. V roztoku jsou prakticky jen ionty NO_3^- , které jsou naopak velmi slabou zásadou, protože váží protony neochotně a slabě. Naproti tomu kyselina kyanovodíková HCN je kyselinou velmi slabou, protože odštěpuje protony jen velmi neochotně. V roztoku je převážně ve formě nedisociované molekuly HCN . Ion CN^- je naopak silnou zásadou, protože váže snadno protony.

Setkají-li se v průběhu protolytické reakce dvě různě silné zásady, např. ionty OH^- a molekuly NH_3 , dojde nutně k posunu reakce jedním směrem:



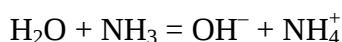
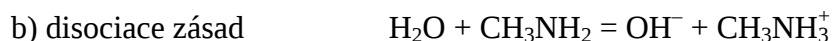
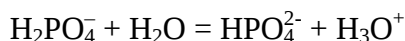
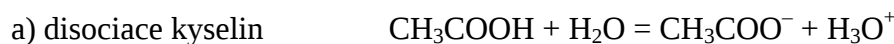
Ionty OH^- jsou podstatně silnější zásadou než molekuly NH_3 a váží proton mnohem pevněji. Tím je zdůvodněn posun uvedené reakce doprava. K opačnému posunu dojde v reakci



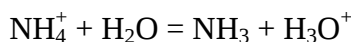
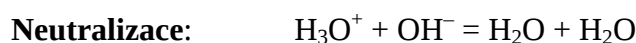
kde molekuly NH_3 jsou silnější zásadou než molekuly H_2O a budou proto přednostně vázat protony za vzniku kyseliny NH_4^+ .

Protolytické reakce můžeme dělit do několika skupin:

Disociace, tj. štěpení látky, v případě protolytických reakcí vlivem rozpouštědla (**solvolýza**):

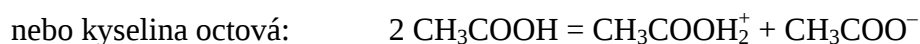


Posledně jmenovaná rovnice představuje tzv. **autoprotolýzu**, což je zvláštní případ disociace, při které vznikají ionty vzájemnou reakcí molekul rozpouštědla.



Z uvedených protolytických reakcí je zřejmé, že určitá látka vystupuje jako kyselina teprve tehdy, je-li ve styku s látkou protofilnější. Naopak ve styku s látkou protogennější se chová jako zásada.

Zvláštní postavení vody jako rozpouštědla vyplývá z její schopnosti protony odštěpovat i přijímat. Je proto typickým amfolytem. Podobné vlastnosti mají i jiná rozpouštědla, např. kapalný amoniak, který disociuje podle schématu:



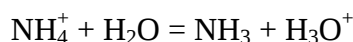
nebo methanol: $2 \text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{CH}_3\text{O}^-$

nebo kyselina sírová: $2 \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_3\text{SO}_4^+ + \text{HSO}_4^-$

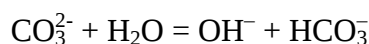
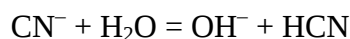
I když všechna uvedená rozpouštědla mají charakter amfolytu, liší se ve své afinitě k protonům. Např. voda váže protony pevněji než ethanol a je proto zásaditějším rozpouštědlem. Z toho zároveň vyplývá, že kyseliny rozpuštěné ve vodě jsou více ionizovány než v ethanolu. Slabé báze, např. alkaloidy, jsou naopak v ethanolu více ionizovány a vystupují v alkoholických roztocích jako silnější zásady než ve vodě.

Z předchozích úvah vyplývá, že kyselou vlastnost roztoku způsobují protony solvatované v daném rozpouštědle, např. ionty H_3O^+ , resp. H_9O_4^+ tj. $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, předpokládané ve vodných roztocích, dále ionty $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$, a pod. Analogicky je předpokládána existence stabilních solvatovaných iontů hydroxidových H_7O_4^- , resp. $[\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3]^-$.

Rozpuštění řady protolytů ve vodě, spojené se vznikem kyselé nebo alkalické reakce roztoku, bývá označováno jako hydrolyza. Má-li rozpuštěný protolyt charakter kyseliny, vznikají v roztoku oxoniové ionty, např.:



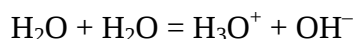
Při rozpuštění a ionizaci zásad vznikají naopak hydroxidové ionty, např.:



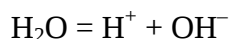
Žádná z ionizačních reakcí však neprobíhá kvantitativně a po určité době se ustaví rovnováha. O kvantitativní vyjádření této rovnováhy se chemici, zejména analytici, snaží už od dávných dob. Důvodem je skutečnost, že kyselost roztoků ovlivňuje průběh mnoha chemických reakcí, používaných v analytické chemii, i řadu biologických dějů. Proto bude v následující části věnována pozornost kvantitativnímu vyjadřování protolytických rovnováh.

3.1 Rovnovážné konstanty protolytických reakcí

Voda, účastníci se většiny protolytických reakcí, je sama o sobě slabým elektrolytem, který disociací poskytuje pouze v malé míře ionty H^+ , resp. H_3O^+ a ionty OH^- . Disociační rovnováhu, kterou můžeme vyjádřit jednak ve smyslu autoprotolýzy vody:



jednak v souladu s Arrheniovou teorií zjednodušeně:



charakterizuje rovnovážná konstanta disociace:

$$K(\text{H}_2\text{O}) = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad \text{resp.} \quad K(\text{H}_2\text{O}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Hodnota rovnovážné konstanty disociace vody při 25°C je $1,8 \cdot 10^{-16}$. Uvážíme-li, že látková koncentrace vody při této teplotě je 55,6 mol/l (1000:18) a že ji lze považovat za konstantní, můžeme psát:

$$K(\text{H}_2\text{O}) \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_w \approx 10^{-14}$$

Konstantu K_w označujeme jako iontový součin vody. Jeho hodnota závisí na teplotě. Při 50°C je $K_w = 5,5 \cdot 10^{-14}$, při teplotě 75°C $1,9 \cdot 10^{-13}$ a při teplotě bodu varu, tj. při 100°C je jeho hodnota $4,8 \cdot 10^{-13}$.

Obdobné úvahy můžeme použít i u dalších rozpouštědel podléhajících autoprotolýze. Např. iontový součin neboli autoprotolytická konstanta kapalného amoniaku je při -50°C $K(2\text{NH}_3=\text{NH}_4^++\text{NH}_2^-)=10^{-33}$ a kapalného fluorovodíku při 0°C $K(3\text{HF}=\text{H}_2\text{F}^++\text{HF}_2^-)=8\cdot 10^{-12}$. Podobně u bezvodé kyseliny sírové lze autoprotolýzu vyjádřit rovnicí $2\text{H}_2\text{SO}_4=\text{H}_3\text{SO}_4^++\text{HSO}_4^-$ a příslušný iontový součin má hodnotu $2,7\cdot 10^{-4}$ (25°C), i když skutečnost je poněkud složitější, protože v bezvodé kyselině sírové existuje nejméně sedm částic. Kromě převažující H_2SO_4 ještě HSO_4^- (15,0 mmol/kg), H_3SO_4^+ (11,3 mmol/kg), H_3O^+ (8,0 mmol/kg), HS_2O_7^- (4,4 mmol/kg), $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (3,6 mmol/kg) a H_2O (0,1 mmol/kg). Obdobná situace je u kyseliny fosforečné, která má jeden z nejvyšších stupňů autoprotolýzy, atd.

Protože se většina experimentálních laboratorních prací v oboru kvantitativní analýzy uskutečňuje při laboratorní teplotě (25°C), můžeme pro účely kvantitativních výpočtů považovat iontový součin vody za konstantní a psát:

$$K_W = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1\cdot 10^{-14}$$

Z disociační rovnováhy vody zároveň plyne, že v čisté vodě je:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_W} = 1\cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

Roztoky, v nichž je $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/l}$, označujeme jako neutrální. Je-li $[\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ mol/l}$ jsou roztoky kyselé, při $[\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ mol/l}$ jsou naopak zásadité.

V roce 1909 navrhl Sørensen (dánský biochemik, tehdy pracující v pivovaru Carlsberg) pro zjednodušené vyjadřování a výpočty kyselosti, resp. zásaditosti roztoků používání vodíkového exponentu pH (z francouzského *puissance d'hydrogene* - „síla vodíku“), který definoval jako záporný dekadický logaritmus aktivity, resp. koncentrace protonů:

$$\text{pH} = -\log a(\text{H}^+)$$

Ve zředěných roztocích (vodných), kde aktivitní koeficient $\gamma = 1$, platí rovněž:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

Analogicky lze označit $-\log [\text{OH}^-]$ jako pOH a $-\log K_W$ jako $\text{p}K_W$. Pro iontový součin vody pak platí:

$$\text{p}K_W = \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

což znamená, že ve vodných roztocích je součet pH a pOH vždy roven 14. Za neutrální považujeme roztoky, jejichž $\text{pH} = 7$, kyselé jsou roztoky s $\text{pH} < 7$ a zásadité s $\text{pH} > 7$.

Příklad: Jaké pH přísluší roztoku, v němž je $[\text{H}^+] = 2\cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$?

Řešení: $\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 6,7$

V tomto vodném roztoku je zároveň $\text{pOH} = 14 - 6,7 = 7,3$.

Obdobně lze ze známé hodnoty pH vyjádřit odpovídající koncentraci protonů, resp. hydroxidových iontů.

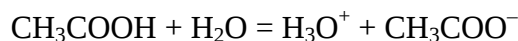
Příklad: Jaká je koncentrace iontů H^+ v roztoku o $\text{pH} = 6,8$?

Řešení: Z definice plyne, že $[\text{H}^+] = 10^{-6,8} = 1,6\cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$

V tomto roztoku zároveň platí: $[\text{OH}^-] = K_W / 1,6\cdot 10^{-7} = 6,25\cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$; $\text{pOH} = 7,2$

Obdobné úvahy a vyjádření disociační rovnováhy, které byly použity pro vodu jako slabý elektrolyt, platí i pro disociaci slabých kyselin a zásad.

Disociační rovnováhu pro disociaci kyseliny octové ve vodném roztoku znázorněnou rovnicí:



vyjadřuje rovnovážná konstanta ve tvaru:

$$K(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

Disociační rovnováha představuje opět konkurenční reakci dvou zásad (molekul vody a iontů octanových) vůči protonům. Protože ionty CH_3COO^- jsou silnější bázi a poutají pevněji protony než molekuly vody, je rovnováha disociace posunuta doleva a ve vodném roztoku budou převažovat nedisociované molekuly kyseliny octové.

Protože látková koncentrace vody ve zředěných roztocích je prakticky konstantní, zahrnujeme ji do rovnovážné konstanty K a obdržíme výraz pro disociační konstantu kyseliny octové:

$$K(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_A(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

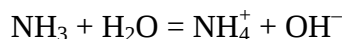
Velikost disociačních konstant souvisí se silou kyselin a zásad. Pro jejich snadnější vyjadřování a porovnávání zavedeme záporný dekadický logaritmus:

$$-\log K_A = \text{p}K_A$$

Například pro kyselinu octovou je hodnota $\text{p}K_A(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,75$.

Kyseliny s hodnotou $K_A > 10^{-2}$, resp. $\text{p}K_A < 2$ (HClO_4 , HNO_3 , HCl) považujeme při orientačním posuzování za silné, kyseliny s hodnotou K_A mezi 10^{-2} až 10^{-4} za středně silné ($2 < \text{p}K_A < 4$). Hodnoty K_A v rozmezí 10^{-5} až 10^{-9} přísluší slabým kyselinám ($5 < \text{p}K_A < 9$) a hodnoty K_A menší než 10^{-10} ($\text{p}K_A > 10$) kyselinám velmi slabým, např. fenolu.

Analogicky jako pro kyseliny vyjadřujeme rovnovážné konstanty disociace zásad. Typickým příkladem slabé zásady je amoniak, který ve vodě disociuje na amonný a hydroxidový iont.



Rovnovážná konstanta disociace je dána výrazem

$$K(\text{NH}_3) = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]}$$

Za předpokladu konstantní koncentrace vody obdržíme disociační konstantu amoniaku:

$$K_B(\text{NH}_3) = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Zavedením záporného dekadického logaritmu této konstanty lze psát $\text{p}K_B(\text{NH}_3) = 4,75$.

V literatuře jsou často uváděny místo disociačních konstant zásad nebo jejich $\text{p}K_B$ hodnoty disociačních konstant jejich konjugovaných kyselin. Např. pro amoniak je konjugovanou kyselinou iont NH_4^+ a příslušná hodnota disociační konstanty vyplývá ze vztahu:

$$K_A \cdot K_B = K_W \quad \text{resp.} \quad \text{p}K_A + \text{p}K_B = 14$$

Disociační konstanta $K_A(\text{NH}_4^+)$ má proto hodnotu $K_W / K_B(\text{NH}_3) = 5,55 \cdot 10^{-10}$ a hodnota $\text{p}K_A(\text{NH}_4^+) = 9,25$. Analogicky nalezneme pro pyridinium $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ disociační konstantu $K_A = 7,1 \cdot 10^{-6}$, resp. $\text{p}K_A = 5,14$.

Vícesytné kyseliny, resp. zásady, které nevystupují jako vysloveně silné elektrolyty, mohou disociovat do více stupňů. Pak přísluší jednotlivým disociačním rovnováhám příslušné disociační konstanty. Např. pro kyselinu uhličitou platí následující disociační konstanty:

$$K_1(\text{H}_2\text{CO}_3=\text{H}^++\text{HCO}_3^-)=\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}=4,3\cdot 10^{-7}$$

$$K_2(\text{HCO}_3^-=\text{H}^++\text{CO}_3^{2-})=\frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}=5,6\cdot 10^{-11}$$

Kyselině arseničné (trihydrogenarseničné) H_3AsO_4 , disociující do tří stupňů, přísluší tři disociační konstanty:

$$K_1(\text{H}_3\text{AsO}_4=\text{H}^++\text{H}_2\text{AsO}_4^-)=\frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{AsO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{AsO}_4]}=5\cdot 10^{-3}$$

$$K_2(\text{H}_2\text{AsO}_4^-=\text{H}^++\text{HAsO}_4^{2-})=\frac{[\text{H}^+][\text{HAsO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]}=8,3\cdot 10^{-8}$$

$$K_3(\text{HAsO}_4^{2-}=\text{H}^++\text{AsO}_4^{3-})=\frac{[\text{H}^+][\text{AsO}_4^{3-}]}{[\text{HAsO}_4^{2-}]}=6\cdot 10^{-10}$$

V příloze tohoto učebního textu jsou uvedeny hodnoty disociačních konstant řady kyselin a jim odpovídající hodnoty $\text{p}K_A$. Ve stejné tabulce jsou uvedeny disociační konstanty $\text{p}K_A$ konjugovaných kyselin některých slabých zásad.

Praktické měření kyselosti, resp. pH roztoků patří k jednomu ze základních úkolů analytika. Pro kvalitativní účely postačí často odhad s přesností $\pm 0,5$ jednotky pH , což umožňují univerzální indikátorové papírky. Přesnější výsledky poskytuje srovnávání barevnosti roztoků vhodných činidel (indikátorů) při různých hodnotách pH se zkoumaným roztokem.

K měřením pH se využívá potenciometrie. Její teoretické základy budou diskutovány v předmětu *Analytická chemie II*. Na tomto místě se spokojíme s konstatováním, že principem potenciometrického stanovení pH je měření rovnovážného napětí článku sestaveného z jedné elektrody s konstantním potenciálem (elektroda referentní neboli srovnávací, např. nasycená kalomelová elektroda) a jedné elektrody indikační (měrné, např. skleněné), jejíž potenciál je funkcí pH . Tato závislost je dána Nernstovou rovnicí:

$$E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln a(\text{H}^+) = E^\circ + 0,0592 \log a(\text{H}^+) = E^\circ - 0,0592 \text{ pH}$$

v níž je E° standardní potenciál příslušné elektrochemické reakce, R - plynová konstanta, T - termodynamická teplota, F - Faradayova konstanta a n - počet elektronů vyměňovaných při elektrochemické reakci.

Měrný článek je ponořen do roztoku, jehož pH má být změřeno. Určení pH má obvykle charakter kalibračního měření, kdy se měrný systém (měrný článek a měřicí přístroj) okalibruje pomocí standardních tlumivých roztoků (pufrů) o známém pH . Poté se změří pH zkoumaného roztoku.

3.2 Výpočty pH roztoků protolytů

Při praktickém řešení mnoha analytických úkolů nás zajímají experimentální podmínky, při nichž je třeba pracovat, a vhodným způsobem tyto podmínky optimalizovat.

Jednou ze základních podmínek bývá často vhodné pH , při němž analytické reakce probíhají. S tím souvisí potřeba výpočtů pH různých systémů, kterým je proto v další části věnována pozornost.

3.2.1 Roztoky silných kyselin a zásad

Silné kyseliny, resp. silné zásady jsou ve svých vodných roztocích prakticky úplně disociovány. Výpočet pH roztoků silných kyselin a zásad může podle jejich látkové koncentrace vyžadovat tři rozdílné postupy:

1) V roztocích s látkovou koncentrací v rozmezí $5 \cdot 10^{-7} < c_{HA} < 10^{-3} \text{ mol/l}$, kde HA symbolizuje jednosytnou kyselinu, předpokládáme platnost vztahu $c_{HA} = [H^+]$, takže z udané analytické (celkové) koncentrace kyseliny vypočítáme pH .

Příklad: Analytická koncentrace $c(HCl) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} = [H^+]$; $pH = -\log [H^+] = 4$

Analogicky vypočítáme pH roztoku silné zásady.

Příklad: $c(NaOH) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} = [OH^-]$; $pOH = 3$; $pH = 14 - pOH = 11$

V roztoku silné dvojsytné kyseliny platí, že rovnovážná koncentrace protonů je ve srovnání s analytickou koncentrací kyseliny dvojnásobná, takže lze psát $[H^+] = 2 \cdot c(H_2A)$. Další postup výpočtu je stejný.

Příklad: Analytická koncentrace roztoku kyseliny sírové $c(H_2SO_4)$ je $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$; $[H^+] = 10 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ a z toho $pH = 4$.

Podobně vypočteme pH roztoku silné dvojsytné zásady.

Příklad: $c(Ba(OH)_2) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$; $[OH^-] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$; $pOH = 3,4$; $pH = 10,6$

2) V roztocích kyselin o látkové koncentraci větší než 10^{-3} mol/l je třeba počítat s aktivitou iontu H^+ a uvažovat střední aktivitní koeficienty pro příslušnou koncentraci kyseliny.

Příklad: $c(HClO_4) = 0,1 \text{ mol/l}$; $\gamma_{\pm} = 0,803$; $a(H^+) = c(HClO_4) \cdot \gamma_{\pm} = 8,03 \cdot 10^{-2}$; $pH = 1,10$

Obdobně vypočteme pH roztoku NaOH o analytické koncentraci $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$, pro kterou je uvedena hodnota aktivitního koeficientu $\gamma_{\pm} = 0,544$. Výsledkem je $pH = 12,61$

3) V roztocích kyselin s látkovou koncentrací menší než $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ se uplatňují ionty H^+ a OH^- vzniklé autoprotolýzou vody. V těchto případech vychází výpočet ze tří podmínek:

a) z podmínky pro látkovou bilanci, podle níž je analytická koncentrace kyseliny rovna součtu rovnovážných koncentrací všech forem, v nichž se kyselina v roztoku nachází:

$$c_A = [HA] + [A^-]$$

b) z podmínky elektroneutality, podle které je počet nábojů nesených kationty roven počtu nábojů nesených anionty:

$$[H^+] = [A^-] + [OH^-]$$

c) z iontového součinu vody K_W jako jediné rovnovážné konstanty uplatňující se v systému (obecně zahrnuje tato podmínka rovnovážné konstanty všech probíhajících rovnovážných reakcí v daném systému):

$$K_W = [H^+][OH^-]$$

Protože uvažujeme zředěný roztok silné kyseliny, v němž je rovnovážná koncentrace nedisociovaných molekul nulová, tzn. $[HA] = 0$, dosazením do podmínky elektroneutality a s použitím iontového součinu vody obdržíme výraz:

$$[H^+] = c_A + \frac{K_W}{[H^+]}$$

který upravíme na kvadratickou rovnici ve tvaru:

$$[\text{H}^+]^2 - [\text{H}^+] \cdot c_A - K_W = 0$$

Jejím řešením obdržíme základní vztah pro výpočet koncentrace protonů:

$$[\text{H}^+] = \frac{c_A \pm \sqrt{c_A^2 + 4K_W}}{2}$$

Příklad: Vypočítejte pH roztoku HCl o látkové koncentraci $c(\text{HCl}) = 2 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$:

$$[\text{H}^+] = \frac{2 \cdot 10^{-8} \pm \sqrt{4 \cdot 10^{-16} + 4 \cdot 10^{-14}}}{2} = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}; \quad \text{pH} = 6,96$$

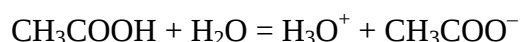
Na základě stejných úvah bychom odvodili vztah pro výpočet koncentrace iontů OH^- v roztoku velmi zředěného louhu a zjistili jeho pH.

Příklad: Pro roztok KOH, jehož $c(\text{KOH}) = 2 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$, vypočteme: $\text{pH} = 7,004$.

Při dostatečné koncentraci kyseliny platí $[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$ a výpočet se zjednoduší na postup uvedený pro roztoky silných kyselin a zásad.

3.2.2 Roztoky slabých kyselin a zásad

Všechny slabé kyseliny, resp. slabé zásady jsou ve vodných roztocích jen částečně disociovány na příslušné ionty. To znamená, že protolytická reakce, kterou disociace slabých kyselin nebo zásad představuje, je posunuta doleva ve prospěch nedisociovaných molekul. Např. v roztoku kyseliny octové budou převažovat nedisociované molekuly CH_3COOH :



Rovnovážná konstanta disociace je dána vztahem:

$$K_A(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Zjednodušený výpočet pH roztoku kyseliny octové vyplývá z úvahy, že z celkové látkové koncentrace c podlehl disociaci množství x za vzniku stejného množství protonů a octanových iontů, což lze schematicky znázornit následovně:



$$\begin{array}{ccccccc} c - x & & x & & x & & \text{přičemž: } x = [\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \end{array}$$

Dosazením do disociační konstanty získáme pro koncentraci protonů kvadratickou rovnici:

$$K_A = \frac{x^2}{c - x} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

a úpravou: $x^2 + K_A \cdot x - K_A \cdot c = 0$ kde: $x = [\text{H}^+]$

Pro vodné roztoky kyselin, jejichž $K_A < 10^{-4}$, lze předpokládat platnost vztahu $c - x \approx c$, což znamená, že množství kyseliny, které podlehl disociaci, je zanedbatelné ve srovnání s celkovou analytickou koncentrací. Kvadratická rovnice se pak zjednoduší a lze pro předpokládanou kyselinu octovou psát:

$$[\text{H}^+]^2 = K_A(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{CH}_3\text{COOH})$$

a dále:
$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_A(\text{CH}_3\text{COOH}) - \log c(\text{CH}_3\text{COOH})}{2}$$

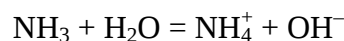
Obecně tedy pro pH roztoku slabé kyseliny platí:

$$pH = \frac{1}{2} (pK_A - \log c_A)$$

Příklad: $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$; $pK_A(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $pH = 2,87$

Při řešení kvadratické rovnice bychom vypočítali $pH = 2,93$, což ukazuje na nepodstatný rozdíl obou způsobů výpočtu pH .

Obdobně lze uvažovat při výpočtu pH slabé zásady, málo disociované ve vodě. Např. pro roztok amoniaku platí disociační rovnováha:



$$c - x \quad x \quad x \quad \text{přičemž:} \quad x = [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$$

Za předpokladu, že $c - x \approx c$, můžeme po dosazení do disociační konstanty amoniaku psát:

$$K_B = \frac{x^2}{c - x} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c - [\text{OH}^-]} \quad \text{a dále:} \quad [\text{OH}^-]^2 = K_B \cdot c$$

$$\text{a dále:} \quad pOH = \frac{pK_B(\text{NH}_3) - \log c(\text{NH}_3)}{2}$$

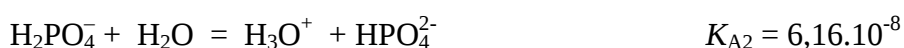
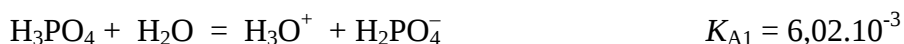
Obecně tedy pro pOH roztoku slabé zásady platí:

$$pOH = \frac{1}{2} (pK_B - \log c_B)$$

Pro 0,2 M roztok NH_3 při hodnotě disociační konstanty amoniaku $1,8 \cdot 10^{-5}$ vypočteme hodnotu $pOH = 2,72$. Odpovídající hodnota pH je **11,28**.

3.2.3 Roztoky vícesytných kyselin

Vícesytné kyseliny mohou ve vodě disociovat do více stupňů a jejich roztoky představují směs různě silných kyselin. Např. kyselina fosforečná (trihydrogenfosforečná) disociuje do tří stupňů, což předpokládá tři samostatné rovnováhy s odpovídajícími rovnovážnými konstantami:



Hodnoty disociačních konstant jednotlivých disociačních stupňů však svědčí o tom, že kyselina fosforečná disociuje převážně do prvního stupně. Totéž předpokládáme u většiny vícesytných protolytů, kde se obvykle uplatňují jen první dvě disociační rovnováhy. Z této skutečnosti proto vycházíme i při výpočtu pH roztoku kyseliny fosforečné, přičemž pokládáme za dostatečně přesnou hodnotu pH získanou podle vztahu pro slabé jednosytné kyseliny s použitím konstanty K_{A1} .

Příklad: V roztoku H_3PO_4 o koncentraci $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ vypočteme zjednodušeným výpočtem, že $pH = 1,96$.

Zpřesněným výpočtem pomocí kvadratické rovnice $[\text{H}^+]^2 - K_{A1} \cdot [\text{H}^+] - K_{A1} \cdot c = 0$ vypočteme $pH = 2,27$.

Uvedený výpočet je možný pouze tehdy, liší-li se dostatečně disociační konstanty pro první a druhý disociační stupeň. Platí-li, že $K_{A1} > 10^4 \cdot K_{A2}$ (resp. $pK_2 - pK_1 > 4$), můžeme disociaci do druhého stupně zanedbat.

Je-li rozdíl obou konstant menší, vypočteme celkovou koncentraci protonů v roztoku vícesytné kyseliny podle vztahu:

$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_1 + K_{A2}$$

Příklad: Kyselina jantarová má $pK_{A1} = 4,16$ a $pK_{A2} = 5,61$. Při výpočtu pH jejího $5 \cdot 10^{-3}$ M roztoku nejprve vypočítáme pH podle vztahu pro jednosytnou slabou kyselinu:

$$pH = \frac{pK_A - \log c_A}{2} = \frac{4,16 + 2,3}{2} = 3,23$$

Zpřesněným výpočtem pomocí kvadratické rovnice plyne pro koncentraci protonů:

$$[\text{H}^+] = \frac{-6,92 \cdot 10^{-5} \pm \sqrt{(6,92 \cdot 10^{-5})^2 + 4,5 \cdot 10^{-3} \cdot 6,92 \cdot 10^{-5}}}{2} = 1,54 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}; \quad pH = 3,81$$

Předpokládáme-li také podíl druhé disociační rovnováhy na výsledném pH roztoku kyseliny jantarové, vypočítáme koncentraci protonů podle vztahu:

$$[\text{H}^+] = 1,54 \cdot 10^{-4} + 2,45 \cdot 10^{-6} = 1,56 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}; \quad pH = 3,80$$

Na zvoleném příkladu bylo ukázáno, že k dostatečně přesnému výpočtu pH roztoku dvojsytné kyseliny, jejíž disociační konstanty nejsou dostatečně rozdílné (aby byl splněn požadavek $K_{A1} > 10^4 \cdot K_{A2}$), postačí kvadratická rovnice pro výpočet pH slabé jednosytné kyseliny.

3.2.4 Roztoky směsí kyselin

Vodné roztoky dvou kyselin, z nichž jedna je kyselinou podstatně silnější než druhá, mají výsledné pH blízké pH samotné silnější kyseliny. Důvodem je potlačená disociace slabší kyseliny. Při výpočtu pH roztoku proto zanedbáváme přítomnost slabší kyseliny.

Ve směsi dvou kyselin, které se liší jen málo svými disociačními konstantami, platí pro výslednou koncentraci protonů obecný vztah:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_1 \cdot c_1}{K_1 + [\text{H}^+]} + \frac{K_2 \cdot c_2}{K_2 + [\text{H}^+]} + \frac{K_W}{[\text{H}^+]}$$

který lze zjednodušit za předpokladu, že $K_2 < [\text{H}^+] > K_1$. Hodnotu $[\text{H}^+]$ vypočteme podle vztahu:

$$[\text{H}^+]^2 = K_1 \cdot c_1 + K_2 \cdot c_2 + K_W$$

Členy s iontovým součinem vody v obou rovnicích můžeme zanedbat.

Příklad: Vypočtete pH roztoku, který obsahuje směs kyseliny octové o koncentraci $c_1(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,01 \text{ mol/l}$ a kyseliny mravenčí o koncentraci $c_2(\text{HCOOH}) = 10^{-3} \text{ mol/l}$.

$$pK_A(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,75; \quad pK_A(\text{HCOOH}) = 3,75$$

$$[\text{H}^+]^2 = 1 \cdot 10^{-2} \cdot 1,78 \cdot 10^{-5} + 1 \cdot 10^{-3} \cdot 1,78 \cdot 10^{-4} = 3,56 \cdot 10^{-7}$$

$$[\text{H}^+] = 5,97 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}; \quad pH = 3,22$$

Protože je splněna podmínka, že $K_2(\text{HCOOH}) < 5,97 \cdot 10^{-4} > K_1(\text{CH}_3\text{COOH})$, lze využít pro výpočet druhou rovnici.

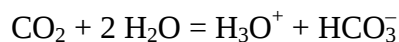
Pro srovnání vypočteme pH této směsi pomocí první rovnice. Výsledkem je pH rovné 3,28. Rozdíl obou výsledků je v tomto případě zanedbatelný.

3.2.5 Roztoky solí

Kyseliny a zásady spolu reagují za tvorby molekul vody a iontových sloučenin, známých jako soli. Ty vystupují navenek jako elektroneutrální látky složené z kationtů a aniontů, schopných existence v pevném stavu i ve vodných roztocích. Sůl vznikající reakcí ekvivalentních množství kyseliny a zásady neobsahuje ve své krystalové mřížce protony ani ionty OH^- . Její složky po rozpuštění ve vodě mohou v důsledku hydrolyzy vyvolat kyselou nebo zásaditou reakci roztoku.

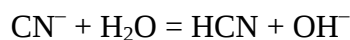
3.2.5.1 Roztoky solí silných kyselin a silných zásad

Soli tohoto typu (NaCl , NaNO_3) ve vodných roztocích vykazují $\text{pH} = 7$ a jsou tedy neutrální. Ani kationty, ani anionty těchto solí neváží protony, ale ani je neuvolňují. Neovlivňují proto rovnovážné koncentrace protonů a hydroxidových iontů v roztoku. Je-li rozpouštědlem čistá voda, je pH jejich roztoků rovno 7. Např. v roztoku NaCl nalezneme za nepřístupu vzduchu $\text{pH} = 7$. Je-li tento roztok v rovnováze se vzduchem, který obsahuje normální množství CO_2 , klesá pH přibližně na hodnotu 6 až 6,5 v důsledku reakce:



3.2.5.2 Roztoky solí slabých kyselin a silných zásad

Anionty těchto solí jsou v souladu s Brønstedovou teorií zásadami a mohou proto vázat protony. Příkladem je octan sodný, kyanid draselný nebo uhličitán sodný. Protože sodné a draselné ionty jsou vysloveně aprotické, musí příslušet zásadité vlastnosti jednotlivým aniontům. Tak např. zásaditou vlastnost kyanidového iontu ve vodném roztoku vysvětluje následující reakce:



Ionty CN^- představují konjugovanou bázi kyseliny kyanovodíkové a rovnovážná konstanta této báze je definována stejně jako disociační konstanty jiných zásad. Platí:

$$K_B(\text{CN}^-) = \frac{[\text{OH}^-][\text{HCN}]}{[\text{CN}^-]}$$

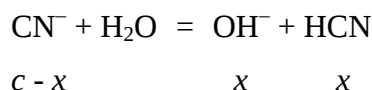
Protože konstanta $K_B(\text{CN}^-)$ je vázána přes iontový součin vody K_W na konstantu $K_A(\text{HCN})$, můžeme psát:

$$K_B(\text{CN}^-) = \frac{K_W}{K_A(\text{HCN})} = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}^+][\text{HCN}]}{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}$$

což je totožné s výrazem:

$$\frac{K_W}{K_A(\text{HCN})} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HCN}]}{[\text{CN}^-]} = K_B(\text{CN}^-)$$

Pro odvození vztahu k výpočtu pH těchto solí použijeme známých předpokladů, vyplývajících z rovnovážné reakce:



kde: $[\text{OH}^-] = [\text{HCN}] = x$ a $c(\text{CN}^-) - x \approx c(\text{CN}^-)$

Dosazením obdržíme:

$$\frac{10^{-14}}{K_A(\text{HCN})} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c(\text{CN}^-)}$$

Např. v roztoku kyanidu o koncentraci $c(\text{CN}^-) = 0,1 \text{ mol/l}$ při známé hodnotě $K_A(\text{HCN}) = 5 \cdot 10^{-10}$ plyne pro pOH :

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0,1}{5 \cdot 10^{-10}}} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = \mathbf{2,85}; \text{ odpovídající hodnota } \mathbf{pH = 11,15}$$

Obecný výraz pro výpočet pH solí slabých kyselin a silných zásad vyplývá ze vztahu:

$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{K_W \cdot c_S}{K_A} \quad \text{kde:} \quad c_S = c(\text{CN}^-) \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_W \cdot c_S}{K_A}}$$

$$\text{pOH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_A - \frac{1}{2} \log c_S \quad \text{a} \quad \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_A + \frac{1}{2} \log c_S$$

$$\mathbf{pOH = \frac{1}{2} (\text{p}K_B - \log c_S)}$$

Pokládáme-li aniont soli za konjugovanou zásadu příslušné kyseliny, např. iont CN^- za konjugovanou zásadu kyseliny kyanovodíkové HCN , můžeme výpočet pH této soli převést na výpočet pOH slabé zásady CN^- podle známého vztahu:

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_B - \log c_B)$$

Pro uvažovaný roztok KCN o koncentraci $c(\text{CN}^-) = 0,1 \text{ mol/l}$ pak platí:

$$\text{p}K_B(\text{CN}^-) = 14 - \text{p}K_A(\text{HCN}) = 4,70; \quad \text{pOH} = \mathbf{2,85} \quad \text{a} \quad \mathbf{pH = 11,15}$$

Oba postupy vedou ke stejnému výsledku, i když pro kratší výpočet lze doporučit způsob druhý.

Soli dvojsytných slabých kyselin reagují ve vodných roztocích ve dvou stupních. Zvolíme-li za příklad uhličitan sodný Na_2CO_3 , můžeme jeho hydrolyzu vyjádřit dvěma reakcemi:

1. $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$
2. $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$

První reakce se uplatňuje v podstatně větší míře, jak to vyplývá z hodnoty disociační konstanty kyseliny HCO_3^- ($K_A = 5,6 \cdot 10^{-11}$). Disociační konstanta kyseliny H_2CO_3 je o čtyři řády větší ($K_A = 4,3 \cdot 10^{-7}$), takže iont HCO_3^- je naopak mnohem slabší zásadou, než iont CO_3^{2-} .

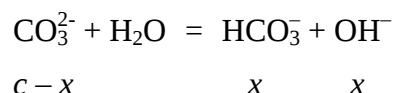
Tuto úvahu potvrzují hodnoty ionizačních konstant konjugovaných bází odpovídajících kyselin:

$$K_B(\text{CO}_3^{2-}) = K_W / K_A(\text{HCO}_3^-) = 10^{-14} / 5,6 \cdot 10^{-11} = 2,4 \cdot 10^{-4}$$

$$K_B(\text{HCO}_3^-) = K_W / K_A(\text{H}_2\text{CO}_3) = 10^{-14} / 4,3 \cdot 10^{-7} = 2,3 \cdot 10^{-8}$$

Pro výpočet pH roztoku Na_2CO_3 , v němž na základě předchozích úvah předpokládáme pouze první hydrolytickou rovnováhu, můžeme použít stejný postup jako pro soli jednosytných slabých kyselin.

Příklad: Vypočítejte pH vodného roztoku Na_2CO_3 o látkové koncentraci $c = 0,2 \text{ mol/l}$:



kde platí známý předpoklad: $[\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-] = x$ a dále: $c(\text{CO}_3^{2-}) - x \approx c(\text{CO}_3^{2-})$

$$\frac{K_W}{K_A(\text{HCO}_3^-)} = K_B = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c(\text{CO}_3^{2-})}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0,2}{5,6 \cdot 10^{-11}}} = 5,98 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\text{pOH} = 2,22; \text{pH} = 11,78$$

Shodný výsledek získáme převedením výpočtu pH soli na výpočet pOH iontu CO_3^{2-} jako konjugované zásady kyseliny HCO_3^- :

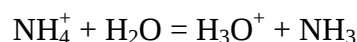
$$\text{pOH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_B(\text{CO}_3^{2-}) - \log c_s(\text{CO}_3^{2-}))$$

Pro roztok uhličitanu sodného koncentrace $c(\text{CO}_3^{2-}) = 0,2 \text{ mol/l}$ zjistíme hodnotu $\text{pOH} = 2,22$, resp. $\text{pH} = 11,78$.

3.2.5.3 Roztoky solí slabých zásad a silných kyselin

Ve smyslu Brønstedovy teorie je za kyselinu považován každý kationt, který ve vodném roztoku zvýší koncentraci protonu.

Typickým příkladem jsou amonné soli, jejichž amonný kationt reaguje s vodou ve smyslu rovnovážné reakce:



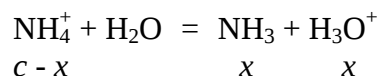
Rovnovážná konstanta kyselosti iontu NH_4^+ je definována výrazem:

$$K_A(\text{NH}_4^+) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Úpravou tohoto výrazu za předpokladu, že $K_A(\text{NH}_4^+)$ představuje disociační konstantu konjugované kyseliny k zásadě NH_3 , které přísluší konstanta $K_B(\text{NH}_3)$, a že jejich součin je roven iontovému součinu vody K_W , obdržíme vztah:

$$K_A(\text{NH}_4^+) \cdot K_B(\text{NH}_3) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \cdot \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = K_W$$

Výpočet pH roztoku tohoto typu solí ukážeme na příkladu roztoku chloridu amonného o koncentraci $c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,01 \text{ mol/l}$. Hodnota $K_B(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$:



kde: $[\text{NH}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+] = x$ a $c(\text{NH}_4\text{Cl}) - x \approx c(\text{NH}_4\text{Cl})$

$$\frac{K_W}{K_B(\text{NH}_3)} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{c(\text{NH}_4\text{Cl})} = K_A(\text{NH}_4^+)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_W \cdot c(\text{NH}_4\text{Cl})}{K(\text{NH}_3)} = \frac{10^{-14} \cdot 10^{-2}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 0,55 \cdot 10^{-11}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,35 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}; \text{pH} = 5,63$$

Zlogaritmováním výrazu obdržíme obecný vztah pro výpočet pH solí slabých zásad a silných kyselin:

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_B - \frac{1}{2} \log c_s$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_A - \log c_s)$$

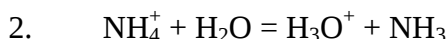
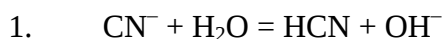
Ke stejnému výsledku dospějeme za předpokladu, že iont NH_4^+ je konjugovanou kyselinou zásady NH_3 . Výpočet pak spočívá ve zjištění pH kyseliny NH_4^+ podle vztahu:

$$pH = \frac{1}{2} (pK_A - \log c_A) = \frac{1}{2} (pK_A(NH_4^+) - \log c(NH_4Cl))$$

$$pK_A(NH_4^+) = 14 - pK_B(NH_3) = 9,25; \quad pH = 5,63$$

3.2.5.4 Roztoky solí slabých kyselin a slabých zásad

Vodné roztoky solí slabých kyselin a slabých zásad reagují kyselé nebo zásaditě podle relativní síly kationtu jako kyseliny nebo aniontu jako zásady. Příkladem takovéto soli je kyanid amonný NH_4CN . V jeho vodném roztoku se uplatňují dvě rovnováhy:



Kyselost, resp. zásaditost, roztoku závisí na tom, do jaké míry jednotlivé reakce probíhají. Pro výpočet pH roztoku soli uvedeného typu lze odvodit pomocí vztahů k výpočtu pH slabých kyselin a slabých zásad spolu s kombinací s iontovým součinem vody jednoduchý výraz:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_W \cdot K_{A2}}{K_{B1}}}$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{A2} - \frac{1}{2} pK_{B1} = \frac{1}{2} (pK_{A1} - pK_{A2})$$

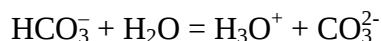
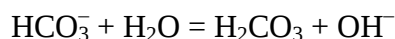
Tohoto výrazu nelze použít pro výpočet pH roztoků s velkou, nebo naopak s velmi nízkou koncentrací soli.

Příklad: Roztok NH_4CN o koncentraci $c = 0,1 \text{ mol/l}$; $K(HCN) = 5 \cdot 10^{-10}$; $K_W = 10^{-14}$; $K(NH_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Vypočtená koncentrace iontu H_3O^+ je $5,27 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}$; $pH = 9,28$

Při rovnosti hodnot pK_A a pK_B (např. u octanu amonného) je výsledné $pH = 7$.

3.2.5.5 Roztoky hydrogensolí

Neúplnou neutralizací dvojsytných kyselin vznikají soli, obsahující proton v molekule. Tyto soli reagují s vodou dvojím způsobem, např. hydrogenuhličitan sodný $NaHCO_3$:



Proto označujeme hydrogensoli jako **amfolyty**.

Z uvedených rovnovážných reakcí vyplývá, že výsledné pH roztoku bude závislé na převládající reakci.

Třetí rovnováha je důsledkem prvních dvou reakcí:



Vyjádřením rovnovážných konstant uvedených reakcí získáme následující vztahy:

pro první rovnováhu vyjádříme konstantu zásady HCO_3^- :

$$\frac{[H_2CO_3][OH^-]}{[HCO_3^-]} = K_B = \frac{K_W}{K_{A1}} \quad K_{A1} = 4,3 \cdot 10^{-7}$$

pro druhou rovnováhu vyjádříme konstantu kyseliny HCO_3^- :

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_{A2} \quad K_{A2} = 5,6 \cdot 10^{-11}$$

pro třetí rovnováhu platí:

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_W = 10^{-14}$$

Vynásobením prvních dvou výrazů a kombinací s iontovým součinem vody obdržíme vztah:

$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{CO}_3^{2-}] \cdot K_W}{[\text{HCO}_3^-]^2} = \frac{K_W \cdot K_{A2}}{K_{A1}} = 1,3 \cdot 10^{-18}$$

Pro výpočet pH roztoku NaHCO_3 o koncentraci 0,2 mol/l můžeme psát:

$$[\text{HCO}_3^-] = 0,2 \text{ mol/l}; \quad [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}] = x$$

Dosazením do výrazu vypočítáme x : $(x / 0,2)^2 = 1,3 \cdot 10^{-18}$; $x = 2,28 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} = [\text{CO}_3^{2-}]$

Dosazením do vztahu pro K_{A2} obdržíme:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot 2,28 \cdot 10^{-3}}{0,2} = K_{A2} = 5,6 \cdot 10^{-11}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{5,6 \cdot 10^{-11} \cdot 0,2}{2,28 \cdot 10^{-3}} = 4,91 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}; \quad \text{pH} = 8,31$$

stejný výsledek získáme vynásobením výrazu pro K_{A1} a K_{A2} :

$$K_{A1} = \frac{K_W}{K_B} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}$$

$$K_{A2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad K_{A1} \cdot K_{A2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

Za předpokladu, že $[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}]$, platí jednoduchý vztah pro $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{A1} \cdot K_{A2}} \quad \text{pH} = \frac{\text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2}}{2} \quad \text{pH} = 8,31$$

Z výpočtu provedeného druhým způsobem i z odvozeného obecného vztahu pro pH amfolytů vyplývá, že v jejich roztocích není pH závislé na koncentraci rozpuštěné látky, pokud nejde o extrémně koncentrované nebo zředěné roztoky. Platnost obecného vztahu bude ukázána v kapitole o titračních křivkách vícesytných kyselin.

3.2.6 Tlumivé roztoky - pufrý

Tlumivé roztoky (pufrý) jsou směsi slabých kyselin a jejich solí se silnými zásadami (např. směs kyseliny octové a octanu sodného) nebo směsi slabých zásad a jejich solí se silnými kyselinami (např. směs amoniaku a chloridu amonného).

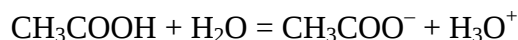
Ve smyslu Brønstedovy teorie jde v prvním případě o slabou kyselinu ve směsi s konjugovanou zásadou ve formě soli, ve druhém případě o slabou zásadu ve směsi s konjugovanou kyselinou.

Takové směsi mají schopnost tlumit přídavek silné kyseliny nebo zásady a tím udržovat pH roztoku na konstantní hodnotě.

Široké použití nacházejí pufrý nejen v analytické chemii, ale i v biochemii, kde je třeba sledovat určité pochody za kontrolovaného pH . Pro lidský život je např. důležité konstantní

pH krve v rozmezí 7,3 až 7,5 udržované směsí uhličitanu, fosforečnanu a proteinu. Změna uvedené hodnoty o méně než jednotku může být příčinou smrti.

Účinek pufrů typu slabá kyselina a její konjugovaná zásada (např. $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COO}^-$) závisí na rovnováze protolytické reakce:



Rovnovážná konstanta této protolytické reakce představuje disociační konstantu kyseliny octové:

$$K_A(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

V tomto výrazu můžeme rovnovážnou koncentraci octanového iontu $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ pokládat za analytickou koncentraci soli tvořící pufr (c_S), rovnovážnou koncentraci nedisociovaného podílu kyseliny octové $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ za analytickou koncentraci kyseliny obsažené v pufru (c_A). Rovnovážnou konstantu pak můžeme psát ve tvaru:

$$K_A = \frac{c_S}{c_A} [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Zlogaritmovaný výraz po osamostatnění $[\text{H}_3\text{O}^+]$ je tzv. **Henderson-Hasselbalchova rovnice** pro výpočet pH pufrů:

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{c_S}{c_A}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log c_S - \log c_A$$

Příklad: Octanový pufr obsahuje v 1000 ml roztoku 0,2 molu CH_3COOH a 0,5 molu CH_3COONa , $K_A(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$;

$$\text{pH} = 4,75 + \log(0,5/0,2) = 5,138$$

Tlumivý účinek octanového pufru, obsahujícího v 1000 ml 0,5 mol CH_3COOH a 0,5 mol CH_3COONa a jehož $\text{pH} = 4,75$ ($\text{pH} = \text{p}K_A$) vyplyne z následujícího příkladu:

Do 1000 ml uvedeného pufru je přidáno 10 ml 0,1 M HCl, tj. 10^{-3} mol HCl. Přidaná kyselina reaguje s 10^{-3} moly octanu sodného za vzniku 10^{-3} mol CH_3COOH . Nové složení pufru pak je $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,501 \text{ mol/l}$ a $c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,499 \text{ mol/l}$.

$$\text{pH} = 4,75 + \log(0,499/0,501) = 4,738.$$

Výsledek svědčí o tom, že se původní pH roztoku prakticky nezměnilo. Stejný přídavek HCl do 1000 ml čisté vody však změnil její pH (přibližně 7) o 4 jednotky, neboť vznikne 1010 ml HCl o koncentraci $9,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$, jejíž $\text{pH} = 3$.

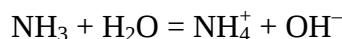
Příklad: Přídavek 0,1 mol NaOH k 1000 ml octanového pufru, obsahujícího stejná množství kyseliny a octanu sodného, způsobí úbytek 0,1 mol CH_3COOH za vzniku 0,1 mol CH_3COONa . Nové složení roztoku je 0,6 mol/l CH_3COONa a 0,4 mol/l CH_3COOH při zanedbání změny objemu. Výsledné pH má hodnotu:

$$\text{pH} = 4,75 + \log(0,6/0,4) = 4,936.$$

Přídavek 0,1 mol NaOH do 1000 ml čisté vody však změnil její pH řádově o 6 jednotek, neboť vznikne roztok 0,1 mol/l NaOH, jehož $\text{pOH} = 1$ a $\text{pH} = 13$.

Podobný tlumivý účinek proti změně pH vykazují alkalické pufrы, obsahující směs slabé zásady a její soli se silnou kyselinou. Příkladem je amonný pufr obsahující směs amoniaku a chloridu amonného, představující opět konjugovaný pár zásady a kyseliny.

Při výpočtu pH , resp. pOH , vycházíme z ionizační konstanty amoniaku, odvozené pro ionizační reakci amoniaku ve vodě použitím Guldberg-Waagova zákona:



$$K_B(NH_3) = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Podobně jako v případě octanového pufru nahradíme v konstantě rovnovážnou koncentraci iontu NH_4^+ analytickou koncentrací amonné soli, tvořící součást pufru, a rovnovážnou koncentraci nedisociovaného podílu NH_3 analytickou koncentrací přítomného amoniaku. Pro ionty OH^- pak platí:

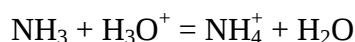
$$[OH^-] = K_B(NH_3) \frac{c_B}{c_S} \quad \text{a zlogaritmováním:} \quad pOH = pK_B + \log \frac{c_S}{c_B}$$

Pro pH plyne: $pH = 14 - pOH = 14 - pK_B - \log(c_S/c_B)$, což jest obdoba Henderson-Hasselbalchovy rovnice.

Příklad: Amoniakální pufr obsahuje v 1000 ml roztoku 0,4 mol NH_3 a 0,5 mol NH_4Cl .

$$pH = 14 - 4,74 - \log(0,5/0,4) = 9,16$$

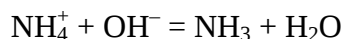
Funkci amonného pufru při přidavku silné kyseliny lze vysvětlit rovnicí, znázorňující předpokládanou reakci:



Přídavek silné kyseliny způsobí úbytek amoniaku a současný vznik dalšího podílu amonné soli. Změněný poměr c_B/c_S však znamená jen malou změnu pH roztoku pufru.

Příklad: Přídavek 0,1 mol HCl k 1000 ml pufru původního složení $c_B = 0,4$ mol/l a $c_S = 0,5$ mol/l vyvolá úbytek 0,1 mol amoniaku a vznik 0,1 mol chloridu amonného. Nové složení při zanedbání změny objemu je $c_B = 0,3$ mol/l a $c_S = 0,6$ mol/l. Výsledné pH má hodnotu 8,96, což znamená změnu původního pH (9,16) o 0,2 jednotky. Změna je opět zanedbatelná proti změně, kterou by vyvolal stejný přídavek HCl do 1000 ml čisté neutrální vody.

Přídavek silné zásady k roztoku amonného pufru vyvolá na základě reakce:



snížení koncentrace amonné soli a zvýšení koncentrace amoniaku. Ani v tomto případě změna poměru c_S/c_B nemá za následek výraznější změnu pH .

Z uvedených příkladů je zřejmé, že jednoduché pufrы, obsahující slabou kyselinu, resp. slabou zásadu a příslušnou sůl, udržují konstantní pH v oblasti blízké pK této slabé kyseliny, resp. slabé zásady.

Obecně je oblast pH , v níž je pufr účinný, definována vztahem:

$$pH = pK_A \pm 1 \quad \text{resp.:} \quad pOH = pK_B \pm 1$$

V následující tabulce jsou uvedeny příklady tlumivých roztoků a odpovídající tlumivé intervaly.

Velmi vyhledávaným pufrém v analytické chemii je **univerzální pufr Brittonův-Robinsonův**, který představuje směs kyseliny fosforečné, borité a octové, zneutralizované roztokem $NaOH$ do určitého stupně. Podle

Složky tlumivého roztoku	Tlumivý interval
$HCl + KCl$	1,0 - 2,2
$HCl + \text{glycin} + NaCl$	1,1 - 3,7
Kyselina citronová + $NaOH$	2,2 - 6,5
Kyselina mravenčí + $NaOH$	2,8 - 4,6
Kyselina octová + octan	3,6 - 5,6
$KH_2PO_4 + Na_2HPO_4$	5,9 - 8,0
$H_3BO_3 + Na_2B_4O_7$	7,0 - 9,2
$NH_4Cl + NH_3$	8,3 - 10,2
$NaOH + Na_2HPO_4$	11,0 - 12,0

přidavku NaOH je tento univerzální pufr účinný v rozsahu pH 2 až 12. Přesný návod pro jeho přípravu je uveden v běžných laboratorních tabulkách. Jeho další předností je dostupnost jednotlivých složek a snadná příprava.

Každý pufr je charakterizován určitou tlumivou (pufrační) kapacitou, která je největší při obsahu ekvimolárních množství jednotlivých složek. Kvantitativně vyjádřeno je tlumivá kapacita definována počtem molů silné kyseliny nebo zásady, potřebných k vyvolání jednotkové změny pH jednoho litru roztoku pufru.

Např. tlumivá kapacita octanového pufru optimálního složení, tj. 0,5 mol CH_3COOH + 0,5 mol CH_3COONa , je 0,41 mol NaOH, resp. 0,41 mol HCl, kdy je výsledný poměr c_s/c_A přibližně 10, resp. 0,1.

Příklady pro seminární cvičení

- 1) Vypočtete pH roztoků, obsahujících následující látkovou koncentraci iontů H^+ , resp. OH^- :

a) 0,0016 mol/l H^+	[2,80]	e) $[\text{OH}^-] = 0,5 \text{ mol/l}$	[13,7]
b) $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l } \text{H}^+$	[2,30]	f) $[\text{OH}^-] = 8,74 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$	[8,94]
c) 0,075 mol/l H^+	[1,12]	g) $[\text{OH}^-] = 10^{-13} \text{ mol/l}$	[1,0]
d) 1,0 mol/l H^+	[0]	h) $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$	[7,0]
- 2) Vypočtete látkovou koncentraci iontů H^+ , ekvivalentní uvedeným hodnotám pH, resp. pOH:

a) pH = 0	[1 mol/l]	d) pOH = 5,6	$[4 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}]$
b) pH = 7,45	$[3,54 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}]$	e) pOH = 0,04	$[1,1 \cdot 10^{-14} \text{ mol/l}]$
c) pH = 13	$[1 \cdot 10^{-13} \text{ mol/l}]$	f) pOH = 0,20	$[1,58 \cdot 10^{-14} \text{ mol/l}]$
- 3) Vypočtete pH následujících roztoků:

a) 0,03 M H_2SO_4	[1,22]	b) 0,2 M $\text{Ba}(\text{OH})_2$	[13,6]	c) 0,5 M H_2SO_4	[0]
-----------------------------------	--------	-----------------------------------	--------	----------------------------------	-----

 d) K roztoku HClO_4 o látkové koncentraci 0,15 mol/l byly přidány stejné objemy NaOH o koncentraci 0,12 mol/l a vody. pH = ? [2,0]
 e) Jaké bude pH roztoku, který vznikl zředěním 5 ml 36 % HCl o hustotě $\rho = 1,18 \text{ g/ml}$ na celkový objem 1250 ml? [1,33]
- 4) Kolik g HCl obsahuje 400 ml roztoku HCl, jehož pH = 1,06? [1,27]
- 5) Bylo smícháno 200 ml H_2SO_4 o pH = 2,7 a 350 ml H_2SO_4 o koncentraci $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$. Vypočtete pH výsledného roztoku. [1,48]
- 6) Vypočtete pH roztoku, vzniklého smícháním stejných objemů roztoku HCl o pH = 2 a pH = 4. [2,3]
- 7) Do 250 ml 0,15 M H_2SO_4 byly přidány 2 g KOH. Vypočtete výsledné pH roztoku při zanedbání změny objemu v důsledku přidavku KOH. [0,81]
- 8) Vypočtete pH roztoku kyseliny kyanovodíkové o koncentraci 0,5 mol/l, je-li její disociační konstanta $K_A(\text{HCN}) = 5 \cdot 10^{-10}$. [4,8]
- 9) Jaké je pH roztoku 1 g anilinu v 1000 ml vody? $pK(\text{anilin}) = 9,3$ [8,37]
- 10) Kolik g kyseliny benzoové ($pK_A = 4,20$) je třeba rozpustit na přípravu 2000 ml roztoku o pH = 2,85? [7,716 g]
- 11) Jaké je pH 8 % octa? $\rho = 1,0097 \text{ g/ml}$; $K_A(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$. [2,31]
- 12) Kolik ml 85 % kyseliny mravenčí ($K_A = 1,77 \cdot 10^{-4}$) o hustotě $\rho = 1,195 \text{ g/ml}$ musíme odměřit a zředit vodou na 250 ml, aby jeho výsledné pH bylo 1,87? [11,33]

- 13) pOH roztoku, obsahujícího 0,5 M roztok slabé jednosytné kyseliny, je 9,2. Vypočtete disociační konstantu této kyseliny. [$5 \cdot 10^{-10}$]
- 14) Kyselina mravenčí má disociační konstantu $K_A = 1,77 \cdot 10^{-4}$. Kolik % kyseliny je disociováno v roztoku o látkové koncentraci 0,01 mol/l? [13,30 %, přesněji 14,2 %]
- 15) Roztok kyseliny HA o koncentraci 0,1 mol/l má $pH = 3,92$. Vypočtete hodnotu její disociační konstanty. [$1,44 \cdot 10^{-7}$]
- 16) Kolika procentní je vodný roztok amoniaku, jehož $pK(NH_3) = 4,74$ a jehož $pH = 10,5$? $\rho = 1,000$ g/ml. [$9,36 \cdot 10^{-3}$ %]
- 17) Kolik g NaCN je třeba rozpustit v 1000 ml vody, aby koncentrace iontů OH^- v roztoku byla ekvivalentní koncentraci těchto iontů v roztoku amoniaku o koncentraci 0,05 mol/l [2,29 g]
- 18) Kolik g CH_3COOK je třeba rozpustit v 1000 ml vody, aby koncentrace iontů H^+ v roztoku byla $2 \cdot 10^{-9}$ mol/l? [4,48 g]
- 19) Vypočtete pH následujících roztoků:
- | | | | |
|--------------------------------------|--------|------------------------------|---------|
| a) 1 g CH_3COONa ve 200 ml roztoku | [8,77] | e) 0,7 mol/l NH_4Cl | [4,7] |
| b) 1 g NH_4NO_3 ve 200 ml roztoku | [5,23] | f) 0,03 mol/l $C_2H_5NH_3Cl$ | [6,13] |
| c) 1 g HCl ve 150 ml roztoku | [0,74] | g) 0,01 mol/l K_2CO_3 | [11,13] |
| d) 0,02 mol/l KCN | [10,8] | h) 0,01 mol/l $KHCO_3$ | [8,31] |
- 20) Vypočtete pH roztoků, obsahujících následující směsi:
- | | |
|---|---------|
| a) 0,1 M NH_3 + 0,2 M NH_4Cl | [8,95] |
| b) 0,1 M CH_3COOH + 0,2 M CH_3COONa | [5,06] |
| c) 100 ml 0,1 M CH_3CH_2COOH + 10 ml 0,1 M KOH | [3,92] |
| d) 100 ml 0,1 M CH_3CH_2COOH + 100 ml 0,1 M KOH | [8,78] |
| e) 100 ml 0,1 M CH_3CH_2COOH + 200 ml 0,1 M KOH | [12,52] |
- 21) Do 1000 ml roztoku, obsahujícího směs 0,3 M NH_3 a 0,3 M NH_4Cl , bylo přidáno 0,2 mol HCl . $pH = ?$ [8,55]
- 22) Kolik g CH_3COONa je třeba přidat do 1000 ml 0,1 M CH_3COOH , aby koncentrace iontu H^+ byla $2 \cdot 10^{-6}$ mol/l? [71,45 g]
- 23) Do 1000 ml octanového pufru, obsahujícího 0,4 mol CH_3COOH a 0,6 mol CH_3COONa , bylo přidáno 0,1 mol KOH . $pH = ?$ [5,13]
- 24) 20 ml 3 M NH_3 bylo smícháno s 5 g $(NH_4)_2SO_4$ a směs zředěna vodou na 200 ml. Vypočítejte pH roztoku. [9,14]
- 25) Kolik g NH_4Cl je třeba přidat do 1000 ml 0,3 M NH_3 , aby koncentrace iontů OH^- poklesla na jednu setinu původní hodnoty? [12,4 g]

3.3 Analytické aplikace protolytických reakcí

Protolytické reakce jsou využívány ve všech oblastech analytické chemie. V kvalitativní chemické analýze umožňují důkazy některých kovových iontů ve formě barevných hydroxidů nebo jiných charakteristických produktů hydrolyzy.

Uplatňují se při důkazech těkavých látek, při kterých např. silná kyselina vytěsňuje kyselinu slabší a těkavou, např. kyselina sírová vytěsňuje těkavé kyseliny HCN , H_2CO_3 , H_2SO_3 , a pod., nebo naopak alkalický hydroxid vytěsňuje z amonných solí plynný amoniak charakteristického zápachu.

Protolytické reakce jsou často využívány k úpravě reakčních podmínek, bez kterých některé analytické reakce neprobíhají.

Ve vážkové analýze jsou protolytické reakce využívány při kvantitativním srážení některých kovových hydroxidů nebo jiných hydrolytických produktů. Vybrané příklady budou uvedeny v kapitole o srážecích reakcích.

Jednou z nejvýznamnějších oblastí analytické chemie, kde jsou v široké míře využívány protolytické reakce, je **odměrná analýza (volumetrie)**. Při této kvantitativní analytické metodě, nazývané též titrací nebo volumetrií, se k roztoku stanovované látky přidává po částech tzv. titrační činidlo (dávkováním z byrety) známé koncentrace a zjišťuje se jeho spotřebovaný objem k dosažení bodu ekvivalence, v němž bylo přidáno takové látkové množství činidla, které je chemicky ekvivalentní látkovému množství stanovované látky. Ze spotřeby titračního činidla známé látkové koncentrace a ze stechiometrie reakce, probíhající mezi titračním činidlem a stanovovanou látkou, lze vypočítat obsah této látky v analyzovaném vzorku.

V odměrné analýze jsou použitelné jen takové chemické reakce, které splňují následující požadavky:

- jejich průběh je zcela stechiometrický, bez vedlejších reakcí, umožňující výpočet stanovovaného látkového množství;
- probíhají kvantitativně, tzn. alespoň z 99,9 %;
- probíhají rychle;
- musí umožnit zachytit dosažení bodu ekvivalence buď přímo nebo nepřímo, ať vizuálně či měřením určité fyzikálně chemické vlastnosti titračního systému.

Přímá titrace: Většina odměrných stanovení se provádí přímým způsobem, při kterém spolu reagují přímo stanovovaná látka a titrační činidlo.

Nejsou-li splněny shora uvedené požadavky kladené na chemickou reakci pro přímou titraci, lze dospět k cíli nepřímou metodou. Ta se realizuje dvěma způsoby:

Zpětná titrace: Ke stanovované látce se přidá v nadbytku známé množství roztoku známé koncentrace a po proběhlé reakci se ztitruje (**retitruje**) jeho nespoteřebované množství.

Nepřímá titrace: Titruje se reakční produkt stanovované látky s pomocným činidlem přidaným v nadbytku (odhadem).

Ve srovnání přímé a zpětné titrace lze předpokládat, že zpětná titrace bude zatížena větší chybou, protože je spojena s větším počtem odměrných operací.

I když v rámci jednotlivých titračních metod podle typu chemické reakce budou uvedeny konkrétní příklady stechiometrických výpočtů, platí pro obecný postup výpočtu následující schema:

1) Je nutno znát přesný průběh reakce mezi stanovovanou látkou, např. **A**, a titračním činidlem, např. **T**, jehož látková koncentrace je c_T v mol/l;

2) Z chemické rovnice, např. $2A + T = P$, kde **P** je reakční produkt, plyne pro poměr látkových množství obou reagujících složek:

$$n_A : n_T = 2 : 1$$

takže platí: $n_A = 2 \cdot n_T$

3) Látkové množství spotřebovaného titračního činidla v bodě ekvivalence je dáno součinem jeho objemu V_T v litrech a látkové koncentrace c_T v mol/l:

$$n_T = V_T \cdot c_T \quad [\text{mol}]$$

Z toho plyne, že:

$$n_A = 2 \cdot V_T \cdot c_T \quad [\text{mol}]$$

4) Hmotnost stanovované látky **A** m_A v gramech o molární hmotnosti M_A se vypočte jako součin jejího látkového množství a molární hmotnosti:

$$m_A = n_A \cdot M_A = 2 \cdot V_T \cdot c_T \cdot M_A \quad [\text{g}]$$

5) Bylo-li k analýze naváženo např. x gramů vzorku, vypočte se procentický obsah látky **A** ve vzorku podle vztahu:

$$\% = 100 \cdot m_A / x$$

Při všech typech odměrných stanovení je základním předpokladem co nejpřesnější určení objemu spotřebovaného titračního činidla v okamžiku dosažení chemické ekvivalence. K tomu slouží buď **chemické indikátory**, které v ekvivalenci mění výrazně svoje zbarvení v titrovaném roztoku, někdy ozřejmí dosažení ekvivalence samotné titrační činidlo svým zbarvením, případně může vznikat sraženina nebo lze využít způsobů fyzikálně chemických za pomoci vhodných přístrojů (metody instrumentální).

Spotřeba titračního činidla, odečtená v okamžiku barevné změny indikátoru nebo signálu indikačního systému, se vždy liší od spotřeby teoretické a představuje obvykle systematickou chybu stanovení. Proto vystihuje pojem **bod ekvivalence** teoretickou spotřebu činidla, zatímco odečtená spotřeba se teoretické spotřebě jen blíží v okamžiku **konce titrace**.

Způsoby indikace bodu ekvivalence budou diskutovány u jednotlivých typů odměrných stanovení.

3.3.1 Acidobazické titrace

Základem acidobazických titrací jsou protolytické rovnováhy, při nichž dochází k výměně protonů mezi reagujícími částicemi.

Podle použitého titračního činidla dělíme acidobazické titrace na **alkalimetrické** (titračním činidlem je roztok alkalického hydroxidu) a na **acidimetrické** (titračním činidlem je roztok minerální kyseliny, např. HCl nebo H₂SO₄).

Dosažení chemické ekvivalence mezi titračním činidlem a stanovovanou látkou indikujeme buď pomocí **neutralizačních** (acidobazických) **indikátorů**, které svojí barevnou změnou určují konec titrace blízký bodu ekvivalence, nebo vyhodnocením tzv. **titračních křivek**, představujících grafickou závislost rovnovážného napětí měrného článku, resp. *pH* na objemu přidávaného titračního činidla.

3.3.1.1 Potenciometrická indikace

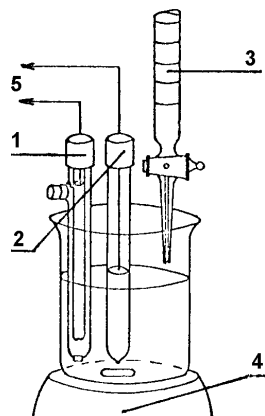
Pro potenciometrickou indikaci bodu ekvivalence se používá měrný elektrochemický článek, tvořený jednou **elektrodou měrnou** (indikační) a jednou **elektrodou srovnávací** (referentní), které jsou ponořené do titrovaného roztoku. Nejpoužívanějšími srovnávacími elektrodami bývají kalomelová nebo argentchloridová (chloridostříbrná) elektroda, které jsou vhodné pro všechny typy titrací. Nejčastější *pH*-měrnou elektrodou bývá skleněná elektroda, jejíž potenciál je funkcí *pH*.

Grafickým vyjádřením závislosti potenciálu nebo *pH* použitého článku na stupni ztitrovanosti, resp. objemu titračního činidla, je logaritmická křivka, která má v lineárních souřadnicích sigmoidní (esovitý) tvar. Změna potenciálu indikační elektrody, odpovídající změně *pH*

způsobené přidavkem objemové jednotky titračního činidla, je maximální v blízkosti bodu ekvivalence.

Jako příklad je schematicky znázorněna titrační křivka titrace kyseliny chlorovodíkové odměrným roztokem NaOH. Z jejího průběhu je patrné, že v okolí bodu ekvivalence je odezva měrného systému (měrného článku a měřícího přístroje) nejvýraznější.

Přestože podrobný popis potenciometrické titrace a její teoretické principy budou diskutovány v předmětu *Analytická chemie II.*, uvádíme na tomto místě schema experimentálního uspořádání potenciometrické titrace. Obě naznačené elektrody jsou připojeny ke vhodnému elektronickému voltmetru, označovanému obvykle jako *pH*-metr.



Experimentální uspořádání potenciometrické titrace

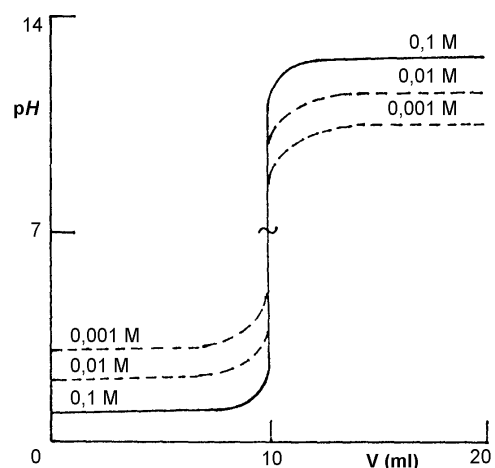
- 1 ... srovnávací elektroda
- 2 ... měrná elektroda
- 3 ... byreta
- 4 ... elektromagnetická míchačka s míchadélkem
- 5 ... připojení k elektronickému voltmetru

V analytické praxi se často setkáváme s automatickými titrátory, kde je titrační činidlo plynule nebo postupně přidáváno do titrovaného roztoku. Přístroj změří titrační křivku, zjistí polohu bodu ekvivalence a odpovídající spotřebu a uvede výsledek v požadovaném tvaru.

Titrační křivky na obrázku představují titrace různých koncentrovaných roztoků silné kyseliny odměrným roztokem různě koncentrované silné zásady. Křivky jsou symetricky rozloženy okolo $\text{pH} = 7$. Z obrázku je patrné, že při titraci dostatečně koncentrované silné kyseliny, např. 0,1 M HCl, roztokem 0,1 M NaOH je strmá část titrační křivky nejdelší a proto i její vyhodnocení nejsnadnější (plná čára). Při nižších koncentracích protolytů se strmá část zkracuje (čárkované křivky). Tento poznatek je zásadní při volbě vizuálních indikátorů, jak bude ukázáno v kapitole o chemických indikátorech.

Základní operací každého odměrného stanovení potenciometrickou metodou je vyhodnocení titrační křivky. Prakticky jde většinou o grafické vyhodnocení titračních údajů, zejména určení inflexního bodu titrační křivky, který odpovídá bodu ekvivalence a jemu odpovídající spotřeby titračního činidla.

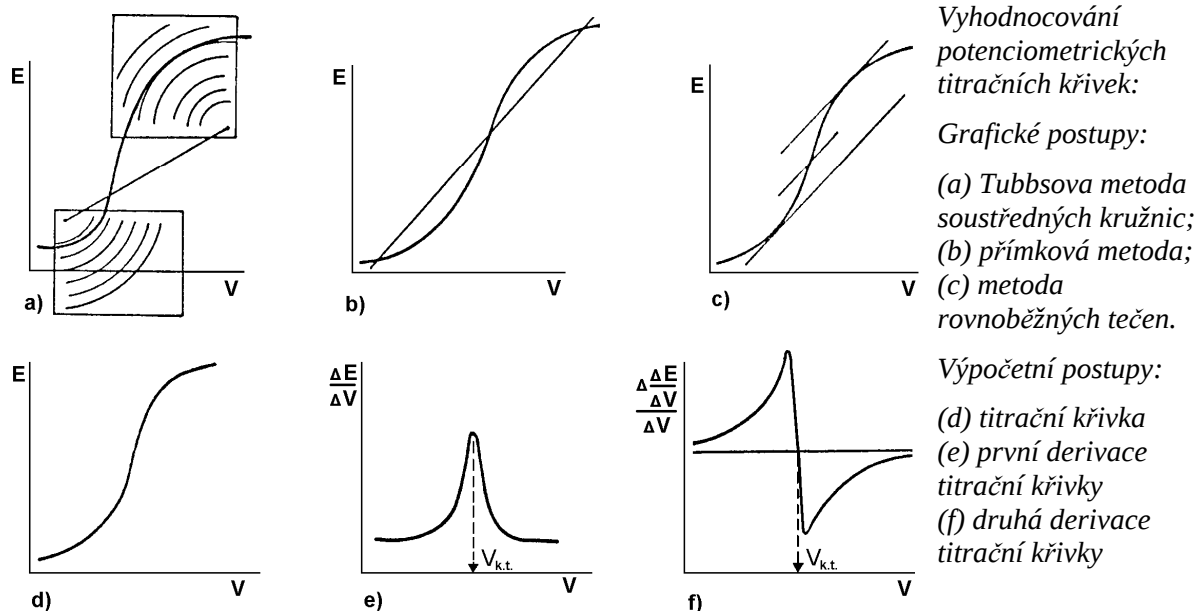
Z grafických metod, vycházejících ze záznamu titrační křivky jako závislosti naměřených hodnot napětí měrného článku, vynesných na osu *y*, na objemu titračního činidla na ose *x*, je nejužívanější určení inflexe **Tubbsovou metodou soustředných kružnic**. Postup je vhodný zejména pro vyhodnocení nesymetrických titračních křivek. Pomocí systému kružnic různých poloměrů, nakreslených na průhledném papíře, se vyhledají středy křivosti obou ohybů titrační křivky tak, aby určitá kružnice byla shodná s ohyby titrační křivky v co nejdelším úseku. Spojnice středů křivosti protíná titrační křivku v inflexním bodě.



Potenciometrické titrační křivky HCl (0,1 M, 0,01 M a 0,001 M) roztokem NaOH (0,1 M, 0,01 M a 0,001 M)

Pro symetrické titrační křivky lze použít **přímkovou metodu**, kdy se zkusmo nalezne taková sečna, která vytne na obou větvích titrační křivky stejné plochy. Metoda je nazývána též **metodou tří bodů** a je vhodná i pro značně ploché křivky. Sečna se vede obvykle pod úhlem 35-50°.

Při vyhodnocování inflexního bodu symetrických strmých titračních křivek je vhodná rovněž **metoda rovnoběžných tečen**, jejichž kolmou vzdálenost půlí rovnoběžka, protínající titrační křivku v bodě konce titrace.



Výpočetní vyhodnocení potenciometrické titrace nevyžaduje zpracování naměřených dat ve formě titrační křivky. V tabulce se zaznamenávají k příslušným přídávkům titračního činidla naměřené hodnoty rovnovážného napětí měrného článku, dále jejich rozdíly a v dalším sloupci podíly $\Delta E/\Delta V$. Maximální hodnota tohoto podílu odpovídá konci titrace (jedná se vlastně o derivaci křivky, tedy o její směrnici, která roste až do hodnoty inflexního bodu - tj. bodu ekvivalence - a pak stále klesá). Pro přesnější výpočet spotřeby titračního činidla v konci titrace lze použít druhé derivace $\Delta(\Delta E/\Delta V)/\Delta V$, která má při maximální hodnotě první derivace nulovou hodnotu (první derivace má v bodě ekvivalence maximální hodnotu, tzn. že její směrnice je v tomto bodě nulová).

Všechny výpočtové i grafické metody vyhodnocení potenciometrických titrací jsou vždy zatíženy určitou chybou, způsobenou rozdílem mezi koncem titrace a teoretickým bodem ekvivalence.

V následující tabulce je ukázka záznamu potenciometrické titrace a jejího zpracování.

Největší změna rovnovážného napětí ΔE odpovídá spotřebě mezi 15,55 a 15,60 ml. V prvním přiblížení můžeme za hledanou spotřebu považovat aritmetický průměr obou hodnot, tzn. 15,575 ml.

Z porovnání hodnot $\Delta E/\Delta V$ vidíme, že hodnota bezprostředně předcházející maximální hodnotu je menší než hodnota bezprostředně následující. Proto můžeme předpokládat, že správná hodnota spotřeby bude blíže hodnotě 15,60 než 15,55 ml.

V [ml]	E [mV]	ΔE	ΔV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E$
1,00	180				
2,00	195	15	1,00	15	
...	...				
15,50	315	45	0,05	900	
15,55	360	238	0,05	3966	+193
15,60	598	65	0,05	1300	-173
15,65	663	17	0,05	340	
15,70	680				

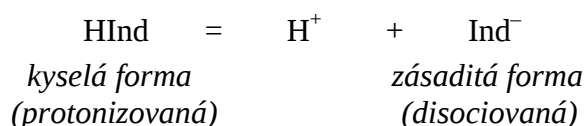
Pomocí vztahu pro lineární interpolaci nalezneme správnější spotřebu v konci titrace:

$$V_{k.t.} = V_+ + \Delta V \frac{\Delta^2 E^+}{\Delta^2 E^+ + |\Delta^2 E^-|} = 15,55 + 0,05 \frac{193}{193 + 173} = \mathbf{15,576 \text{ ml}}$$

kde $V_{k.t.}$ je spotřeba v konci titrace, V_+ je objem titračního činidla odpovídající poslední kladné druhé diferenci napětí, V je konstantní přídavek činidla v okolí bodu ekvivalence (je podmínkou), $\Delta^2 E^+$ a $\Delta^2 E^-$ jsou poslední kladná a první záporná druhá diference napětí.

3.3.1.2 Chemická indikace - acidobazické indikátory

Druhým způsobem určování bodu ekvivalence, resp. konce titrace, je **vizuální indikace pomocí chemických indikátorů**. Jde většinou o slabé kyseliny nebo zásady, jejichž disociovaná a nedisociovaná forma mají rozdílná zbarvení. Např. červeně zbarvená slabá kyselina $HInd$ přechází odštěpením protonu ve svoji žlutě zbarvenou konjugovanou zásadu Ind^- ve smyslu rovnovážné reakce:



Uvažovanému indikátoru přísluší rovnovážná disociační konstanta, tzv. **indikátorová konstanta**, vyjadřující rovnováhu obou barevných částic:

$$K_A(HInd) = \frac{[H^+][Ind^-]}{[HInd]}$$

Záporný dekadický logaritmus této konstanty $pK_A(HInd)$ je označován jako **indikátorový exponent**:

$$pK_A(HInd) = pH + \log \frac{[HInd]}{[Ind^-]}$$

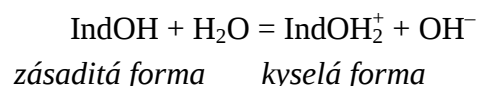
Z uvedeného výrazu je zřejmé, že změna pH roztoku, v němž se indikátor nachází, vyvolá změnu poměru rovnovážných koncentrací $[HInd] : [Ind^-]$ a tím i změnu zbarvení roztoku.

Člověk postřehne počátek barevné změny roztoku, např. z červené ve žlutou, při vzniku přibližně 10 % žluté složky vedle 90 % původní červené složky. Konec barevné přeměny postřehne při převedení 90 % původně červené složky ve žlutou, když zbývá již pouze 10 % červené vedle 90 % žluté složky. Dosazením těchto poměrů do indikátorového exponentu a zaokrouhlením obdržíme výraz pro tzv. **funkční oblast indikátoru** (oblast barevné přeměny):

$$pH = pK_A(HInd) \pm 1$$

Z něj vyplývá, že acidobazický indikátor je použitelný pro vizuální indikaci konce titrace tehdy, proběhne-li jeho barevná přeměna v rozmezí dvou jednotek pH .

Je-li dvojbarevný indikátor slabou zásadou, můžeme ionizační reakci zjednodušeně popsat schematem:



Indikátorová konstanta je pak definovaná výrazem:

$$K_B(IndOH) = \frac{[OH^-][IndOH_2^+]}{[IndOH]}$$

Stejnou úvahou jako v případě kyselého indikátoru dospějeme k výrazu pro oblast barevné přeměny zásaditého indikátoru ve tvaru:

$$pH = 14 - pK_B(\text{IndOH}) \pm 1$$

V následující tabulce jsou uvedeny některé běžně užívané acidobazické indikátory, jejich funkční oblasti a zbarvení jejich kyselých a zásaditých forem.

Po chemické stránce lze acidobazické indikátory zařadit do různých skupin:

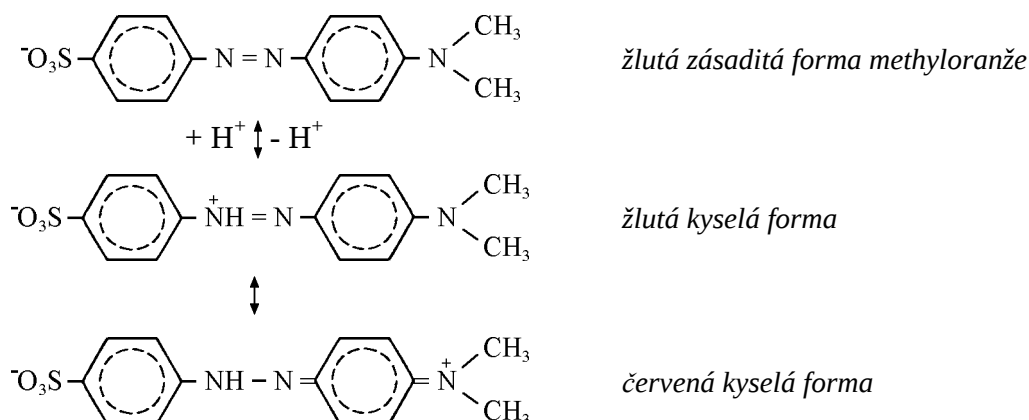
1) Azobarviva (např. methyloranž, methylčerveně), která jsou většinou dvojbarevnými indikátory.

2) Ftaleiny (např. fenolftalein, thymolftalein), které bývají jednobarevnými indikátory (jejich kyselá forma je bezbarvá).

3) Sulfoftaleiny (např. fenolová červeně) patří mezi nejhodnotnější acidobazické indikátory s velmi kontrastními barevnými přechody.

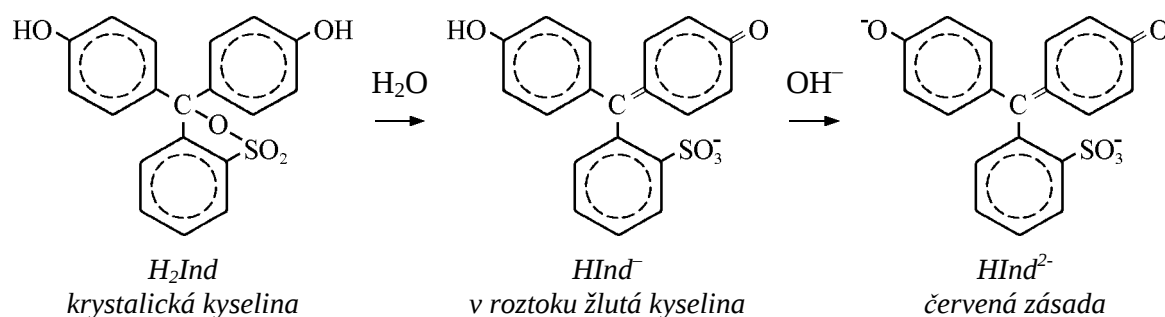
Až doposud byla barevná přeměna acidobazických indikátorů vyložena zjednodušeně jako důsledek změny pH roztoku a změny stupně protonizace indikátorů. Ve skutečnosti je protonizace, resp. deprotonizace acidobazického indikátoru důvodem k hlubší změně struktury (tautomerní změně), spojené se vznikem chromoforů, tj. funkčních skupin s násobnými vazbami. Výsledkem je pak schopnost protonizované formy absorbovat záření jiné vlnové délky v oblasti viditelného světla (400-750 nm) než je tomu u formy neprotonizované.

Jako příklad ukážeme změnu struktury methyloranže a fenolové červeně a s tím spojené barevné změny:



K přeměně žluté kyselé formy **methyloranže** ve formu červenou dochází při pH 4,4 přes zbarvení oranžové (cibulové). Při pH 3,1 je methyloranž převedena prakticky úplně v červenou kyselou formu. Při opačné změně pH je methyloranž od $pH = 0$ červeně zbarvená až do hodnoty 3,1. Zvýšením pH dochází k barevné přeměně za vzniku žluté kyselé formy. Od $pH = 4,4$ je methyloranž zbarvena žlutě.

Fenolová červeň je v prostředí kyselém (pH 0 až 6,8) zbarvena žlutě, při $pH = 8,4$ a výše je zbarvena červeně:



V tabulce uvedené indikátory jsou vesměs vhodné pro různé typy acidobazických titrací, neboť oblasti jejich barevné přeměny nepřesahují zpravidla 2 jednotky pH a přechod mezních barev je dostatečně kontrastní.

Naproti tomu nelze použít pro účely odměrné analýzy směs přírodních barviv, známou jako **lakmus**. Tento indikátor se barevně mění v širokém rozsahu pH (4,5 až 8,5) velmi rozvlekle a neumožní dostatečně přesné určení bodu ekvivalence.

Analogicky může být použit jen pro orientační určení pH roztoků **univerzální indikátor**, tvořený směsí různých indikátorů, jejichž funkční oblasti na sebe ve vodných roztocích plynule navazují v celém rozsahu pH .

V neutralizační odměrné analýze byly dále navrženy k dosažení výraznější barevné změny **směsné indikátory**, které mohou obsahovat dva acidobazické indikátory s blízkou funkční oblastí nebo jeden acidobazický indikátor a další barvivo, které samo o sobě nemění svoje zbarvení v závislosti na pH .

Příkladem je směs methyloranže a bromkresolové zeleně, určující konec titrace při $pH = 4,3$ přechodem oranžově žlutého zbarvení v šedozelené, nebo směs neutrální červeně a bromthymolové modři pro konec titrace při $pH = 7,2$ změnou růžového zbarvení v šedozelené.

Příkladem směsi acidobazického indikátoru s inertním barvivem je **Tashiro**, obsahující směs methylčerveně (MČ) a methylenové modři (MM). V roztocích o pH 4,2 je indikátor zbarven purpurově jako výsledek dvou složených barev (MČ - červená; MM - modrá), kde převládá červené zbarvení. Alkalizováním roztoku se vyrovnají obě doplňkové barvy a roztok se prakticky odbarví, resp. nabude šedého odstínu. Tento okamžik (pH má hodnotu přibližně 5,4) je považován za konec titrace při některých stanoveních silných nebo středně silných kyselin silnou zásadou. Další přidavek zásady způsobí ostrý přechod šedého zbarvení v zelené, které je výsledkem složeného zbarvení žluté a modré komponenty. V tomto případě se jedná vlastně o tříbarevný přechod (purpurová - šedá - zelená), který je velmi ostrý. Roztok je vnímán jako bezbarvý, resp. šedivý, v rozmezí jen asi 0,5 jednotky pH .

Podobně lze vysvětlit funkci dalších běžně užívaných směsí, jako je dimethylová žlutá s methylenovou modří, neutrální červeně s methylenovou modří (přechod z fialově modré v modrozelenou), a pod.

Mezní podmínkou vizuální indikace uvedenými indikátory je změna pH v blízkosti bodu ekvivalence minimálně o 0,4 jednotky pH . Menší změna vyžaduje použití srovnávacích roztoků.

3.3.1.3 Volba acidobazických indikátorů

Při výběru vhodného indikátoru pro konkrétní acidobazickou titraci platí následující základní pravidla:

1) Předpokládaný bod ekvivalence, tzv. **titrační exponent**, se musí nacházet uvnitř intervalu barevného přechodu indikátoru. Proto je třeba před vlastní titrací uvážit, jaký protolyt je výsledkem acidobazické titrace a jak ovlivní pH na konci titrace (viz výpočty pH různých systémů).

2) Pro jednotlivé titrace (opakované) použijeme stejné množství indikátoru a to co nejmenší, aby jeho koncentrací nebyla ovlivněna spotřeba titračního činidla. Optimální koncentrace indikátoru v titrovaném roztoku má být cca $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$.

3) Volíme indikátor s nejvýraznějším barevným přechodem.

4) Využíváme především indikátorů s rychlým a reverzibilním barevným přechodem. Je prokázáno, že správný konec titrace je někdy ovlivněn *směrem* barevné přeměny indikátoru. Např. methyloranž se jeví jako citlivější indikátor při přechodu z červeného přes cibulové do žlutého zbarvení a nikoliv opačným směrem.

5) Zvýšení spolehlivosti určení konce titrace umožní **srovnávací roztoky**, připravené o stejném složení a pH , jaké předpokládáme u titrovaného roztoku v bodě ekvivalence.

6) Zabraňujeme nežádoucímu ovlivnění funkční oblasti indikátoru následujícími faktory:

- **teplotou**: zvýšením teploty se mění iontový součin vody a může dojít k posunu barevné změny do kyselejší nebo zásaditější oblasti pH ;

- **organickými rozpouštědly**: ovlivňují stupeň disociace indikátoru ve srovnání s vodou a jsou příčinou menší citlivosti;

- **neutrálními solemi a proteiny**: uvedené látky způsobují solnou chybu, tzn. posun funkční oblasti indikátoru do zásaditější oblasti.

Názorně vyplyne nutnost správné volby acidobazických indikátorů z průběhu titračních křivek na konkrétních příkladech.

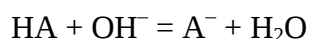
3.3.2 Titrační křivky acidobazických titrací

Grafický záznam závislosti pH (osa y) na objemu titračního činidla (osa x) představuje acidobazickou titrační křivku. V kapitole 3.3.1.1 byl vysvětlen postup získání titrační křivky v průběhu potenciometrické titrace, tzn. na základě experimentálních dat.

Průběh titrační křivky je možné vypočítat pomocí matematického modelu. Při definici podmínek, umožňujících výpočet průběhu titrační křivky, je třeba brát v úvahu sílu protolytu (tj. disociační konstantu), který má být stanoven, koncentraci dosud neztitrovaného podílu kyseliny nebo zásady a přírůstek zředění v důsledku zvětšování objemu titrovaného roztoku.

3.3.2.1 Podmínky pro odvození rovnice titrační křivky

I. Vyjádření všech rovnovážných konstant odpovídajících chemických rovnováh ve stanovovaném roztoku, např. při titraci kyseliny roztokem hydroxidu ve smyslu reakce:



platí:
$$K_A = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad K_W = [H^+][OH^-]$$

II. Vyjádření analytických koncentrací reagujících složek (látková bilance): analytická koncentrace kyseliny je rovna součtu rovnovážných koncentrací všech disociačních forem této kyseliny:

$$c_A = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad \text{obdobně:} \quad c_B = [\text{B}^+]$$

III. Podmínka elektroneutality, podle níž počet přenášených kladných nábojů musí být roven počtu přenášených záporných nábojů:

$$[\text{H}^+] + [\text{B}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$$

Uvedené tři podmínky umožňují odvození rovnice titrační křivky pro koncentraci iontu H^+ , která je obvykle vyššího řádu a obtížně řešitelná. Proto se omezíme na určení několika základních bodů a jimi křivku proložíme.

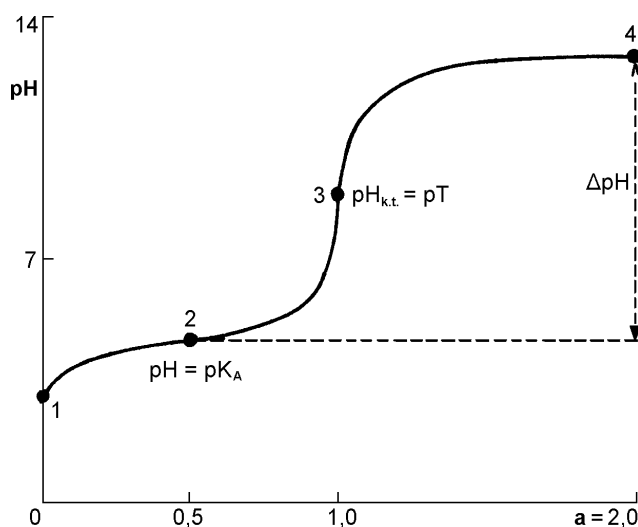
3.3.2.2 Výpočet pH vybraných bodů titrační křivky

Na následujícím obrázku je znázorněn obecný průběh titrační křivky typický pro **titrace slabé kyseliny silnou zásadou**.

Pro charakterizaci titrační křivky zvolíme 4 body:

(1) První bod odpovídá situaci před přidáním titrantu. Stupeň ztitrování (tj. poměr počtu molů přidaného titračního činidla ku počtu molů titrované látky, vynásobený případným stechiometrickým faktorem) $a = 0$. Kyselina je nepatrně disociována, takže platí:

$$c_A \approx [\text{HA}]; \quad c_B = 0;$$



Dosazením do rovnice disociační konstanty, za předpokladu, že $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$, obdržíme:

$$K_A = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_A} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_A \cdot c_A} \quad \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_A - \log c_A)$$

Při titraci *silné kyseliny silnou zásadou* odpovídá první bod titrační křivky pH roztoku silné kyseliny, pro kterou platí: $c_A = [\text{H}^+]$.

(2) Druhý bod titrační křivky odpovídá **poloviční ekvivalenci**, tzn. okamžiku polovičního ztitrování slabé kyseliny ($a = 0,5$). Průběh křivky v okolí tohoto bodu je velmi plochý a svědčí o přítomnosti pufru (tlumivá oblast). V reakčním roztoku je v bodě (2) stejná rovnovážná koncentrace vzniklé soli a dosud neztitrované kyseliny. Platí:

$$[\text{HA}] = [\text{A}^-] = \frac{1}{2} c_A$$

Dosazením do disociační konstanty slabé kyseliny obdržíme:

$$\text{pH} = \text{p}K_A$$

V celém úseku plochého průběhu titrační křivky před bodem ekvivalence je zřejmé, že přidávky titračního činidla (hydroxidu) vyvolávají jen malé změny pH. Počínaje prvním přidáním hydroxidu až do blízkosti bodu (3) platí Hendersonova-Hasselbalchova rovnice pro výpočet pH pufrů (viz kapitola 3.2.6):

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = \text{p}K_A + \log \frac{c_B}{c_A} = \text{p}K_A + \log \frac{n_B}{n_A}$$

Pro výpočet pH jednotlivých bodů titrační křivky mezi body (1) a (3) je třeba pro každý přídavek hydroxidu vypočítat okamžitý poměr látkového množství (resp. koncentrací) dosud neztitované kyseliny a vzniklé soli podle vztahu:

$$\frac{n_B}{n_A} = \frac{c_B}{c_A} = \frac{c_B \cdot V_B}{c_A \cdot V_A - c_B \cdot V_B}$$

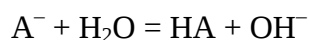
kde V_A je původní objem roztoku stanovované kyseliny o původní koncentraci c_A a V_B je objem přidaného odměrného roztoku hydroxidu o koncentraci c_B .

Při titraci *silné kyseliny*, např. HCl , roztokem NaOH je v každém okamžiku před bodem ekvivalence přítomna dosud neztitovaná HCl a vzniklý NaCl , který neovlivňuje pH roztoku. Pro jednotlivé přídavky NaOH se vypočte okamžitá koncentrace HCl podle stejného vztahu, jako v případě titrace slabé kyseliny. Výpočet pH pak vychází z předpokladu, že $c(\text{HCl}) = [\text{H}^+]$.

(3) Třetím bodem titrační křivky je její inflexní bod, označovaný jako titrační exponent pT , čili pH bodu ekvivalence. V roztoku je úplně ztitovaná kyselina ($a = 1$) ve formě jediného protolytu - soli této slabé kyseliny. Rovnovážná koncentrace soli $[A^-] = c_S$ je rovna původní analytické koncentraci kyseliny, vztažené na výsledný objem titrovaného roztoku. Vypočte se na základě úvahy, že její látkové množství odpovídá látkovému množství spotřebovaného hydroxidu. Lze proto psát:

$$[A^-] = c_S = \frac{V_B \cdot c_B}{V_A + V_B} = \frac{V_A \cdot c_A}{V_A + V_B}$$

Přítomná sůl podléhá v malé míře protolytické reakci s vodou a výsledkem je alkalické prostředí, jak vyplývá z následující rovnováhy:



Z rovnice vyplývá, že $[\text{HA}] = [\text{OH}^-]$. Dosazením do rovnice disociační konstanty konjugované báze a úpravou získáme pro koncentraci iontu OH^- výraz:

$$K_B = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[A^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_S} ; \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{K_B \cdot c_S}$$

Zlogaritmováním obdržíme vztah pro výpočet pOH a dále pH bodu ekvivalence:

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_B - \log c_S) ; \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

Ztitrovaný roztok *silné kyseliny* obsahuje v bodě ekvivalence plně disociovanou sůl (např. NaCl), jejíž ionty prakticky nepodléhají protolytickým rovnováhám, a proto $\text{pH} = 7$.

(4) V bodě dvojnásobné ekvivalence ($a = 2$) je výsledné pH dáno přebytkem hydroxidu (tj. silné báze), jehož koncentrace je rovna:

$$[\text{OH}^-] = \frac{c_B \cdot V_B - c_A \cdot V_A}{V_A + V_B}$$

Stejný vztah platí pro výpočet koncentrace přebytkového hydroxidu při 100 % přetitrování roztoku silné kyseliny.

Hodnota pH v bodě dvojnásobné ekvivalence má význam pro určení tzv. **titračního skoku**, podle kterého odhadujeme přesnost určení bodu ekvivalence a tím i titračního stanovení:

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_{2\text{ekv}} - \text{p}K_A$$

Z tohoto výrazu a následujících titračních křivek slabých kyselin (viz obrázek) je zřejmé, že výška titračního skoku klesá s rostoucí hodnotou pK_A , tzn. s klesající hodnotou disociační konstanty titrované kyseliny. Pro srovnání je vedle titračních křivek slabých kyselin znázorněn průběh titrace silné kyseliny HCl.

Z průběhu titračních křivek vyplývá, že analyticky významná je kromě výšky titračního skoku i jeho strmost a poloha inflexního bodu, tj. titračního exponentu. Strmá část titrační křivky kyseliny chlorovodíkové v blízkosti bodu ekvivalence ($\Delta pH > 4$ jednotky pH) při titraci roztokem NaOH svědčí o možnosti indikovat vizuálně dosažení bodu ekvivalence všemi indikátory, jejichž funkční oblasti leží mezi pH 4 až 10. Lze použít methyloranž, bromkresolovou zeleň, methylčerven, fenolovou červen, thymolovou modř i směsný indikátor Tashiro (viz tabulka acidobazických indikátorů).

Pro titraci kyseliny octové je vhodným indikátorem fenolftalein (funkční oblast pH 8,2 až 10,0), v jehož oblasti barevné přeměny se nachází titrační exponent této titrace.

Z Hendersonovy-Hasselbalchovy rovnice plyne, že slabou kyselinu lze považovat za kvantitativně ztitrovanou v okamžiku, kdy je poměr $[A^-] : [HA]$ roven poměru 1000 : 1 a pH dosáhne hodnoty:

$$pH = pK_A + \log 1000 = pK_A + 3$$

což odpovídá 99,9 % ztitrovanosti.

Pro vizuální indikaci bodu ekvivalence lze proto použít všechny indikátory, které se barevně mění při pH splňujícím uvedenou podmínku. Obvykle je postačující, aby konec titrace nastal při $pH = pK_A + 2$ a výše.

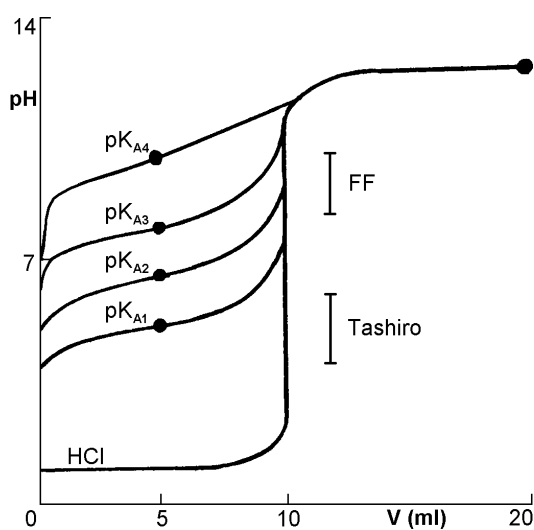
Podle tohoto pravidla lze posoudit použitelnost indikátorů pro titrace některých konkrétních slabých kyselin, titrovaných silnou zásadou.

Např. kyselinu mravenčí, která má disociační konstantu $pK_A(\text{HCOOH}) = 3,75$, je třeba na základě předchozího předpokladu titrovat alespoň do $pH = 3,75 + 2 = 5,75$. Této podmínce vyhovují funkční oblasti těchto indikátorů: bromthymolová modř (6,0 - 7,6), fenolová červen (6,8 - 8,4), thymolová modř (8,0 - 9,6) a fenolftalein (8,2 - 10,0).

Podobně nalezneme vhodný indikátor pro titraci kyseliny octové CH_3COOH , jejíž $pK_A = 4,75$. Podmínce $pH = 4,75 + 2 = 6,75$ odpovídají následující indikátory: fenolftalein (nejčastěji používaný pro tento případ), thymolftalein a fenolová červen. Méně vhodná je bromthymolová modř.

Pro obě kyseliny je naprosto nevhodná methyloranž (3,1 - 4,4), dimethylová žluť (2,9 - 4,0), se znatelnou titrační chybou by proběhla titrace na methylčerven (4,2 - 6,3), bromkresolovou zeleň (4,0 - 5,6) nebo Tashiro.

Pro stanovení kyseliny borité ve vodném roztoku je třeba nejdříve její zesílení převedením na chelát přidávkem glycerolu nebo mannitolu. Tento komplex pak představuje kyselinu titrovatelnou na fenolftalein. Jak vyplývá z průběhu titrační křivky samotné kyseliny borité



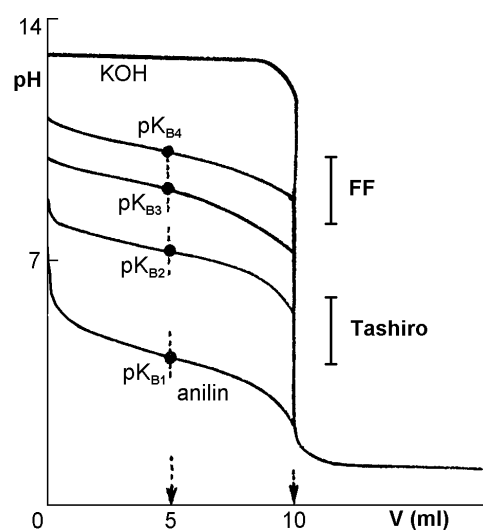
Titrační křivky různých silných kyselin

($K_{A4} \approx 10^{-10}$) a jejího chelátu ($K_{A3} \approx 10^{-8}$), zvětšil se titrační skok přidávkem glycerolu téměř o dvě jednotky pH.

Obecně platí, že při titraci kyselin s konstantami $K_A < 10^{-6}$ je barevný přechod použitého indikátoru málo ostrý a tím titrace nepřiliš přesná. Na předchozích titračních křivkách odpovídá konstanta K_{A1} kyselině octové, konstanta K_{A2} kyselině 100x slabší ($K_{A2} = 10^{-7}$).

Titraci slabých zásad silnými kyselinami odpovídají opačné průběhy titračních křivek (zrcadlový obraz ke křivkám slabých kyselin titrovaných silnou zásadou). I u titrací bází platí pravidlo, že zásady s disociačními konstantami $K_B < 10^{-6}$ se titrují nepřesně z důvodu neostřeho a rozvleklého konce titrace, což se projeví rozvleklým barevným přechodem vizuálního indikátoru.

Na vedlejším obrázku jsou porovnávány titrační křivky slabých zásad a hydroxidu draselného titrovaných kyselinou chlorovodíkovou. Z jejich průběhů je patrné, že např. 0,1 M roztok amoniaku (pK_{B3}) můžeme titrovat roztokem 0,1 M HCl za použití methylčerveně nebo směšného indikátoru Tashiro s funkční oblastí pH 4 až 6,3. Naproti tomu roztok KOH lze titrovat velmi přesně s ostrým barevným přechodem všech indikátorů v rozsahu pH 4 až 10 (podobně jako u titrace HCl roztokem NaOH).



Titrační křivky různě silných zásad

Průběh titrační křivky anilinu ($K_{B1} = 3,8 \cdot 10^{-10}$) svědčí o tom, že jde o velmi slabou zásadu, kterou lze titrovat teprve po zesílení, např. v nevodném prostředí ledové kyseliny octové, která je ve srovnání s vodou protogennějším rozpouštědlem. V tomto prostředí se anilin chová jako středně silná zásada titrovatelná kyselinou chloristou, rozpuštěnou rovněž v ledové kyselině octové.

Opět lze zobecnit pravidlo, že zásady s disociačními konstantami menšími než $K_B = 10^{-10}$ nelze bez úpravy ztitrovat ve vodném roztoku, neboť titrační skok na titrační křivce je prakticky nepostřehnutelný.

Pro praktické účely jsou bezvýznamné titrace slabých kyselin slabými zásadami a naopak, protože většina indikátorů neumožňuje přesné zachycení konce titrace. Např. v případě titrace kyseliny octové amoniakem by titrační skok byl jen asi 4,5 jednotky pH - je dán přibližně rozdílem $pK_A(NH_4^+)$ a $pK_A(CH_3COOH)$ - ve srovnání s přibližně 7 jednotkami při titraci 0,1 M NaOH.

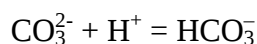
V bodě ekvivalence obsahuje titrovaný roztok sůl, v našem případě octan amonný, kde aniont je akceptorem protonu a kationt donorem protonu. Koncentrace protonu v roztoku byla diskutována v kapitole 3.2.5.4. a platí pro ni vztah:

$$[H^+] = \sqrt{K_A(NH_4^+) \cdot K_A(CH_3COOH)} ; \quad pH = \frac{1}{2} (pK_A(NH_4^+) + pK_A(CH_3COOH))$$

platný pro běžné koncentrace soli.

Titrační křivka **titrace uhličitanu sodného silnou kyselinou** je zajímavá z hlediska analytického využití.

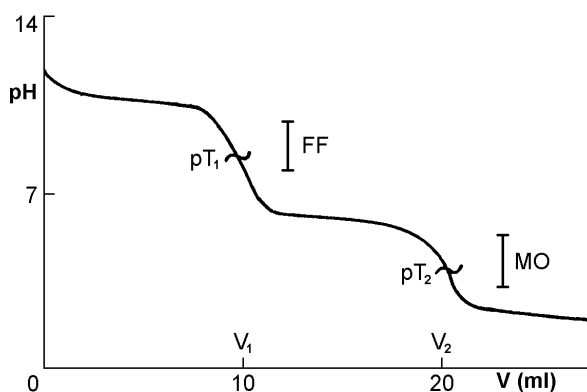
Titrujeme-li např. roztok 0,1 M Na₂CO₃ roztokem 0,1 M HCl, probíhají dvě následné reakce:



představující titraci uhličitanu do prvního a druhého stupně. Průběh titrační křivky znázorňuje další obrázek.

Postupnou titrací kyselinou chlorovodíkovou se v blízkosti prvního stupně ztitrovanosti projeví první titrační skok. Dalšími přídávky kyseliny proběhne i druhá reakce a její konec určuje druhý skok na křivce. Oba titrační skoky lze postřehnout vizuálními indikátory s odpovídajícími funkčními oblastmi, případně je lze zjistit potenciometricky.

První titrační skok se nachází v alkalické oblasti pH, což odpovídá přítomnosti amfolytu NaHCO₃ (pH = 8,3). Z hlediska původního uhličitanu představuje pT₁ bod poloviční ztitrovanosti s odpovídající spotřebou kyseliny V₁. Z obrázku současně vyplývá, že první titrační exponent leží ve funkční oblasti fenolftaleinu, takže jeho odbarvení (při pH kolem 8,2) indikuje konec titrace do prvního stupně. Druhý konec titrace lze indikovat pomocí methyloranže, v jejíž funkční oblasti leží druhý titrační exponent.



Titrační křivka uhličitanu sodného

Pro stanovení celkové alkality uhličitanu sodného je praktičtější rozložit uhličitan přebytkem odměrného roztoku kyseliny a po vyvaření oxidu uhličitého ztitrovat přebytek kyseliny odměrným roztokem hydroxidu (NaOH).

Při titraci vícesytného protolytu závisí průběh titrační křivky na rozdílu hodnot pK jednotlivých disociačních stupňů.

Silná vícesytná kyselina, např. kyselina sírová, která je ve vodném roztoku úplně disociována, poskytne titrační křivku s jediným titračním skokem (jako silná jednosytná kyselina).

Při dostatečném rozdílu hodnot pK_A jednotlivých stupňů vícesytného slabého protolytu (3 až 4 jednotky pK_A) se při titraci jednotlivé disociační stupně chovají jako samostatné protolyty. Po ztitrování do prvního stupně následuje teprve titrace do druhého stupně. Na titrační křivce se objeví samostatné skoky při dosažení jednotlivých titračních exponentů.

Příkladem je **titrace kyseliny fosforečné** s hodnotami pK_{A1} = 2,15; pK_{A2} = 7,2 a pK_{A3} = 12,35. Vysoká hodnota pK_{A3} je příčinou, že H₃PO₄ je titrovatelná ve vodném roztoku jen do dvou stupňů.

Při popisu titrační křivky se omezíme na základní body, odpovídající bodům poloviční ztitrovanosti jednotlivých stupňů a oběma bodům ekvivalence.

(1) První bod titrační křivky odpovídá samotné kyselině před vlastní titrací, tzn. pH slabé nebo středně silné kyseliny známé koncentrace s hodnotou pK_{A1} vypočítáme podle známého vztahu:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_A - \frac{1}{2} \log c(\text{H}_3\text{PO}_4))$$

(2) V druhém bodě je dosaženo poloviční ztitrovanosti do 1. stupně, kdy je přítomen tlumivý roztok, obsahující ekvimolární množství H_3PO_4 (dosud neztitrované) a amfolytu H_2PO_4^- . Pro pH platí zjednodušená rovnice Hendersonova-Hasselbalchova:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{A1}}$$

Mezi body (1) a (3) se postupně mění složení uvedeného pufru a pro jednotlivé body platí Henderson-Hasselbalchova rovnice, do níž se při výpočtu pH dosazuje za koncentraci soli koncentrace iontu H_2PO_4^- a za kyselinu koncentrace H_3PO_4 .

(3) Třetí bod titrační křivky představuje první bod ekvivalence, tj. pT_1 . Kyselina fosforečná je právě převedena na amfolyt NaH_2PO_4 . Výpočet pH provedeme podle vztahu:

$$\text{pT}_1 = \frac{1}{2} (\text{pK}_{\text{A1}} + \text{pK}_{\text{A2}})$$

(4) Ve čtvrtém bodě, který leží opět v tlumivé oblasti, je dosaženo poloviční ztitrovanosti do 2. stupně. V roztoku je ekvimolární směs dvou amfolytů ($\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}$) s výrazným tlumivým účinkem. Pro pH roztoku platí známý výraz:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{A2}}$$

Mezi body (3) a (5) platí Henderson-Hasselbalchova rovnice, do níž se při výpočtu pH dosazuje za koncentraci soli koncentrace iontu HPO_4^{2-} a za kyselinu koncentrace iontu H_2PO_4^- .

(5) Druhým bodem ekvivalence (pT_2) je pátý bod křivky, kdy je veškerá kyselina převedena na amfolyt Na_2HPO_4 . Spotřebě titračního činidla (NaOH) v tomto bodě (V_2) odpovídá pH :

$$\text{pH} = \text{pT}_2 = \frac{1}{2} (\text{pK}_{\text{A2}} + \text{pK}_{\text{A3}})$$

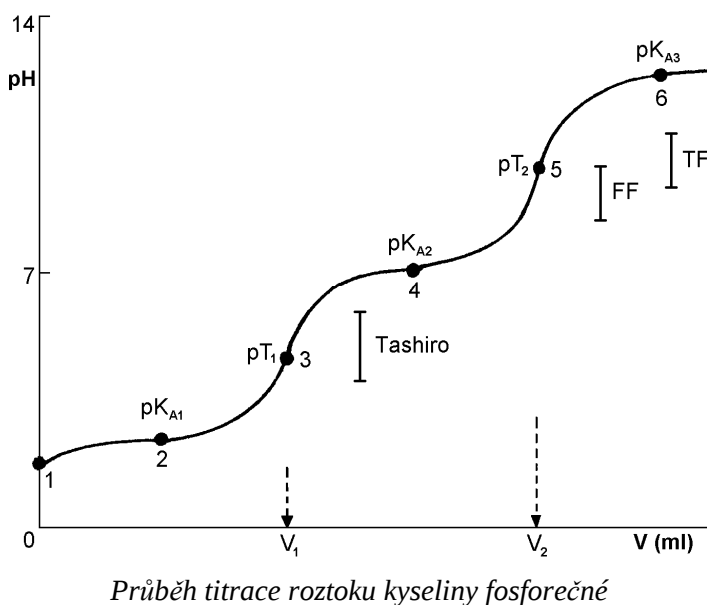
(6) Posledním diskutovaným bodem titrační křivky, který při titraci za obvyklých podmínek už nelze zachytit, je bod šestý, v němž je teoreticky pH rovno pK_{A3} .

Třetí bod ekvivalence leží již nad pH 14, což je mimo možnosti alkalimetrockých titrací ve vodném prostředí.

Polohy titračních exponentů naznačují, že pro vizuální indikaci první ekvivalence je vhodná methylovaná nebo směsný indikátor Tashiro, v jehož funkční oblasti se pT_1 nachází.

Pro titraci do druhého stupně je nejvhodnější thymolftalein, kdy vznik prvního modrého zbarvení odpovídá velmi dobře dosažení pT_2 . Na obrázku je vyznačena i funkční oblast fenolftaleinu. Vzájemná poloha pT_2 a počátku barevné změny FF názorně ukazuje, proč nelze na tento indikátor titrovat kyselinu fosforečnou do prvního červeného zbarvení.

Při malém rozdílu hodnot pK vícesytného protolytu nastává ionizace dalšího stupně ještě před ukončením ionizace předchozího stupně. Vlny na titrační křivce zčásti nebo úplně splývají a skoky pH , odpovídající bodům ekvivalence, nelze zjistit.

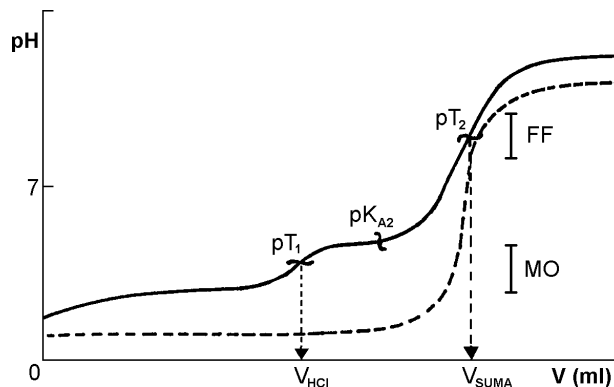


Např. kyselina citronová je trojsytnou kyselinou s hodnotami $pK_{A1} = 3,1$; $pK_{A2} = 4,8$; $pK_{A3} = 6,4$. Nedostatečný rozdíl jednotlivých disociačních stupňů je důvodem pro možnost titrace pouze do posledního (třetího) stupně za použití vhodného indikátoru.

Směs dvou různých kyselin dostatečně rozdílné síly lze titrovat podobně jako vícesytnou kyselinu s hodnotou ΔpK 3 až 4.

Např. směs $HCl + CH_3COOH$ lze titrovat silnou zásadou ve vodném roztoku do dvou stupňů, jak znázorňuje následující obrázek.

Titrační křivka má dva zřetelné titrační skoky s titračními exponenty pT_1 a pT_2 a jim odpovídajícími spotřebami V_1 a V_2 . Spotřeba V_1 a pT_1 odpovídají látkovému množství silnější kyseliny, v našem případě HCl . Spotřeba V_2 je úměrná sumě obou kyselin. Rozdíl obou spotřeb pak odpovídá kyselině slabší, v našem případě kyselině octové.



Průběh titrace roztoku $HCl + CH_3COOH$

Poloha pT_1 svědčí o vhodnosti methyloranže pro indikaci titrace samotné HCl . Naproti tomu fenolftalein ozřejmí konec titrace pro ztitrování sumy obou kyselin.

V obrázku je zakreslen rovněž průběh titrační křivky při titraci směsi obou kyselin v protofilnějším rozpouštědle než voda. V tomto prostředí se projevuje vyrovnávací vliv rozpouštědla (dojde k zesílení kyseliny octové), což má za následek vymizení prvního titračního skoku a vznik titrační křivky s jediným inflexem (čárkovaná křivka), odpovídajícím ztitrování sumy obou kyselin (pT_2).

Z toho vyplývá, že možnost titračního rozlišení dvou nebo více kyselin ve směsi nezávisí jen na rozdílu jejich pK_A , ale i na použitém rozpouštědle.

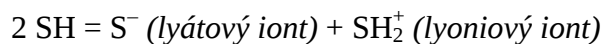
Souhrně lze pro vizuální indikaci konce titrace formulovat následující zásady:

- 1) Je-li na titrační křivce zřetelný skok v okolí bodu ekvivalence (ΔpH nejméně dvě jednotky pH) při přídatku 1 až 2 kapek titračního činidla, je vizuální indikace vhodná.
- 2) Je-li titrační skok v okolí inflexe menší než 2 jednotky pH nebo je-li pro proběhnutí barevné změny indikátoru třeba více než 2 kapky titrantu, je vizuální indikace a celá titrace pochybná.
- 3) Slabá kyselina ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) s disociační konstantou menší než 10^{-6} není přesně titrovatelná $0,1 \text{ M}$ roztokem $NaOH$. Totéž platí pro titraci slabé zásady roztokem $0,1 \text{ M}$ silné kyseliny.
- 4) Je-li koncentrace titračního činidla a stanovovaného roztoku menší než 10^{-3} mol/l , není titrace prakticky proveditelná.

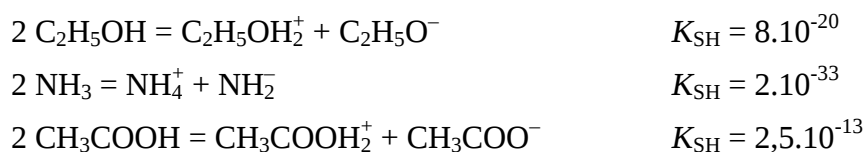
3.3.3 Brønstedova-Lowryho teorie rozpouštědel, titrace v nevodném prostředí

Podle Brønstedovy-Lowryho teorie rozdělujeme rozpouštědla na základě jejich chování k protonům:

1) Amfiprotní rozpouštědla, podléhající autoprotolýze ve smyslu reakce:



Vedle vody patří do této skupiny např. ethanol, amoniak nebo kyselina octová, jejichž autoprotolýzu vystihují následující rovnováhy:



Hodnoty autoprotolytických konstant určují rozsah stupnice pH ; pro vodu je rozsah 0-14, v ethanolu 0-20, v kyselině octové 0-13, v amoniaku 0-33.

Tak zvané *neutrální pH* je dáno vždy hodnotou $\frac{1}{2} pK_{\text{SH}}$.

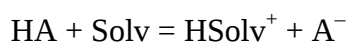
Charakteristickou vlastností amfiprotních rozpouštědel je schopnost protony odevzdávat nebo přijímat. Podle této vlastnosti dělíme tato rozpouštědla na:

- vyrovnaná**, u nichž je schopnost protony poskytovat nebo vázat zhruba stejná, např. voda, alkoholy, glykoly a fenoly.
- protogenní**, která mají charakter kyseliny a protony snadno poskytují; pro jejich disociační konstanty platí $K_{\text{SH}} > K_{\text{W}}$. Jsou to anorganické a karboxylové kyseliny, např. kyselina mravenčí HCOOH , kyselina octová CH_3COOH , kyselina sírová H_2SO_4 , atd.
- protofilní**, která mají zásaditý charakter a protony snadno přijímají. Pro jejich autoprotolytické konstanty platí $K_{\text{SH}} < K_{\text{W}}$, jsou to např. kapalný amoniak NH_3 a aminy typu R-NH_2 .

2) Aprotická rozpouštědla prakticky nejsou schopna autoprotolýzy. Dělíme je na:

- inertní** rozpouštědla, jež protony neuvolňují ani nepřijímají. Jsou to např. alkany, benzen C_6H_6 , chloroform CHCl_3 , atd.
- protofobní** jsou polární rozpouštědla s malou schopností solvatovat protony (acetonitril, ketony).
- protofilní** jsou polární rozpouštědla s vysokou schopností solvatovat protony, např. dimethylformamid $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, dimethylsulfoxid $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ a pyridin $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Funkci rozpouštědel obecného označení *Solv* vystihuje následující protolytická rovnováha:



Chová-li se rozpouštědlo bazičtěji než voda, projeví se jeho působení zesílením kyseliny, která je ve vodě kyselinou slabou. Vhodným bazickým (protofilním) rozpouštědlem, např. pyridinem, methanolem nebo methylišobutylketonem (MIBK), které ve srovnání s vodou váže protony podstatně pevněji, se podaří titračně stanovit i kyselinu s velmi malou disociační konstantou za použití vizuální indikace bodu ekvivalence. V tomto případě bylo využito nevodného prostředí pro zesílení kyseliny s cílem jejího stanovení.

Konkrétním příkladem je např. stanovení slabé kyseliny HA v methanolu pomocí methoxidu sodného CH_3ONa jako titračního činidla, rozpuštěného ve směsi benzen + methanol.

Zásady, které jsou ve vodném prostředí slabé, se naopak titrují v protogenním rozpouštědle, např. v prostředí ledové kyseliny octové, odměrným roztokem HClO_4 rozpuštěné rovněž v ledové kyselině octové. Při stanovení zásady B se uplatňují následující reakce:

- příprava titračního činidla: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HClO}_4 = \text{CH}_3\text{COOH}_2^+ + \text{ClO}_4^-$
- rozpuštění zásaditého vzorku: $\text{CH}_3\text{COOH} + B = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{BH}^+$
- vlastní titrace: $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- = 2 \text{CH}_3\text{COOH}$

K titraci v nevodném prostředí se uchylujeme také v případě, kdy titrovaná látka je ve vodě nedostatečně rozpustná. Jde převážně o organické látky ve vodě nerozpustné, jako jsou alkaloidy a jiné velmi slabé báze z oblasti farmaceutických preparátů. Jmenované látky se snadno rozpouštějí v ledové CH_3COOH a stanoví se uvedeným způsobem.

K indikaci bodu ekvivalence se používají jak známé acidobazické indikátory, tak i potenciometrické metody, vyžadující speciální úpravu použitých elektrod pro nevodná prostředí.

Na titrační křivce směsi $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$ byl ukázán vyrovnávací nebo rozlišující vliv rozpouštědla.

Typickým rozpouštědlem, vyrovnávajícím sílu kyselin, především silných kyselin (HClO_4 , HCl , HNO_3), je voda. Důsledkem tohoto vyrovnávacího (nivelizujícího) vlivu je při titraci jejich směsi ve vodě jediný titrační skok s inflexním bodem, odpovídajícím spotřebě titračního činidla na sumu přítomných kyselin.

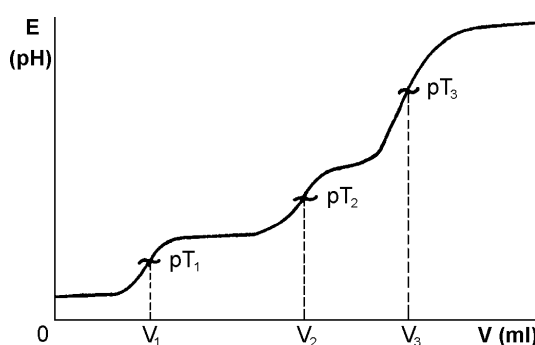
Ještě výraznější vyrovnávací vliv na směs kyselin, dokonce na směs silných a slabých kyselin, má kapalný amoniak. Jako typické protofilní rozpouštědlo nedovolí rozlišit např. kyselinu octovou vedle HCl či HNO_3 , takže při titraci této směsi bychom zaznamenali titrační křivku s jediným titračním skokem a s inflexním bodem, odpovídajícím sumě obou kyselin.

Naopak v prostředí ledové kyseliny octové, která má pro směs silných kyselin diferencující vliv, lze zaznamenat při titraci směsi $\text{HClO}_4 + \text{HCl} + \text{HNO}_3$ titrační křivku se třemi titračními skoky, kde první titrační exponent přísluší ztitrování HClO_4 jakožto kyseliny relativně nejsilnější, druhý titrační exponent odpovídá kyselině chlorovodíkové a třetí kyselině dusičné. Síla uvedených kyselin klesá tedy v řadě:



Na vedlejší titrační křivce je znázorněn diferencující vliv aprotických rozpouštědel, např. ketonů. Z nich je nejčastěji užíván methylisobutylketon (MIBK), v němž je rozpuštěna směs HClO_4 , HCl a CH_3COOH . Jako titrační činidlo je v tomto případě vhodný tetrabutylamoniumhydroxid v MIBK nebo ve směsi benzen-methanol.

Pro výpočet látkového množství HClO_4 se použije spotřeba V_1 , pro HCl rozdíl $V_2 - V_1$ a pro CH_3COOH rozdíl $V_3 - V_2$.



Titrace směsi $\text{HClO}_4 + \text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$,
rozpuštěné v methylisobutylketonu,
odměrným roztokem
tetrabutylamoniumhydroxidu

Vzorové příklady výpočtů různých typů titračních křivek

I. Výpočet bodů titrační křivky při titraci silné kyseliny silnou zásadou

Příklad: Sestrojte titrační křivku kyseliny chlorovodíkové titrované roztokem NaOH . Je titrováno 20 ml 0,1 M HCl roztokem 0,1 M NaOH následujícími přídávky hydroxidu: 0,0; 5,0; 10,0; 15,0; 19,0; 20,0; 21,0; 25,0; 30,0 a 40,0 ml.

Řešení: Pro jednotlivé přídávky NaOH je vypočítána koncentrace zbylé kyseliny a odpovídající pH .

0,0 ml NaOH : 0,1 M roztok HCl , $\text{pH} = 1,00$

5,0 ml NaOH: v roztoku zbylo $15 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1}$ mol HCl v celkovém objemu 25 ml;

$$c(\text{HCl}) = 1,5 \cdot 10^{-3} / 25 \cdot 10^{-3} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l} = [\text{H}^+]; \text{pH} = 1,22$$

10,0 ml NaOH: v roztoku zbývá $10 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1}$ mol HCl v celkovém objemu 30 ml.

$$c(\text{HCl}) = 1 \cdot 10^{-3} / 30 \cdot 10^{-3} = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}; \text{pH} = 1,47$$

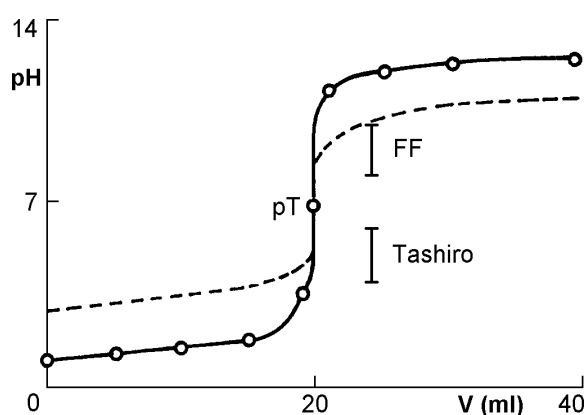
20,0 ml NaOH: veškerá HCl je právě ztitrována, je dosaženo ekvivalence; **pH = 7,00**

30,0 ml NaOH: v roztoku je přebytek $10 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1}$ mol NaOH v celkovém objemu 50 ml;

$$c(\text{NaOH}) = 1 \cdot 10^{-3} / 50 \cdot 10^{-3} = 0,02 \text{ mol/l}; [\text{H}^+] = 5 \cdot 10^{-13}; \text{pH} = 12,3$$

V následující tabulce jsou uvedeny všechny vypočítané body podle zadání:

NaOH [ml]	objem roztoku [ml]	$[\text{H}^+]$ [mol/l]	pH
0,0	20,0	$1,00 \cdot 10^{-1}$	1,00
5,0	25,0	$6,00 \cdot 10^{-2}$	1,22
10,0	30,0	$3,33 \cdot 10^{-2}$	1,47
15,0	35,0	$1,43 \cdot 10^{-2}$	1,84
19,0	39,0	$2,56 \cdot 10^{-3}$	2,59
20,0	40,0	$1,00 \cdot 10^{-7}$	7,00
21,0	41,0	$4,10 \cdot 10^{-12}$	11,38
25,0	45,0	$9,00 \cdot 10^{-13}$	12,05
30,0	50,0	$5,00 \cdot 10^{-13}$	12,30
40,0	60,0	$3,00 \cdot 10^{-13}$	12,52



Z grafického průběhu titrační křivky, sestojené pomocí vypočítaných bodů, je zřejmé, že pro praktickou titraci je možné použít jako vizuálních indikátorů jak fenolftalein (funkční oblast pH 8,2 až 10), tak methyloranž (3,1 až 4,4), resp. směsný indikátor Tashiro (cca 5,4).

Pozn.: Čárkovaná titrační křivka odpovídá titraci 0,001 M HCl roztokem 0,001 M NaOH a vystižení titračního exponentu vyžaduje indikátor fenolovou červen (6,8 až 8,4).

II. Výpočet bodů titrační křivky při titraci slabé kyseliny silnou zásadou

Příklad: Je titrováno 20 ml 0,1 M CH_3COOH ($\text{pK}_A = 4,75$) roztokem 0,1 M NaOH následujícími přídávky hydroxidu: 0,0; 5,0; 10,0; 15,0; 19,0; 20,0; 21,0; 25,0; 30,0 a 40,0 ml. Vypočtete jednotlivé body titrační křivky a vynesete je do grafu. Zvolte vhodný indikátor pro určení bodu ekvivalence.

Řešení: 0,0 ml NaOH: roztok 0,1 M CH_3COOH :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_A + \log 0,1) \quad \text{pH} = 2,88$$

5,0 ml NaOH: roztok obsahuje $5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1}$ mol octanu sodného a $15 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1}$ mol dosud neztitrované kyseliny octové, tj. octanový pufr, ve 25,0 ml:

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log (c_S / c_A) = 4,75 + \log (5 \cdot 10^{-4} / 15 \cdot 10^{-4}); \quad \text{pH} = 4,27$$

10,0 ml NaOH: v roztoku je ekvimolární množství octanu sodného a dosud neztitrované kyseliny octové (poloviční bod ekvivalence): **pH = pK_A = 4,75**

15,0 ml NaOH: roztok obsahuje $15 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1}$ mol octanu sodného a $5 \cdot 10^{-4}$ mol zbývajících kyseliny octové:

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log (c_S / c_A) = 4,75 + \log (15 \cdot 10^{-4} / 5 \cdot 10^{-4}); \quad \text{pH} = 5,23$$

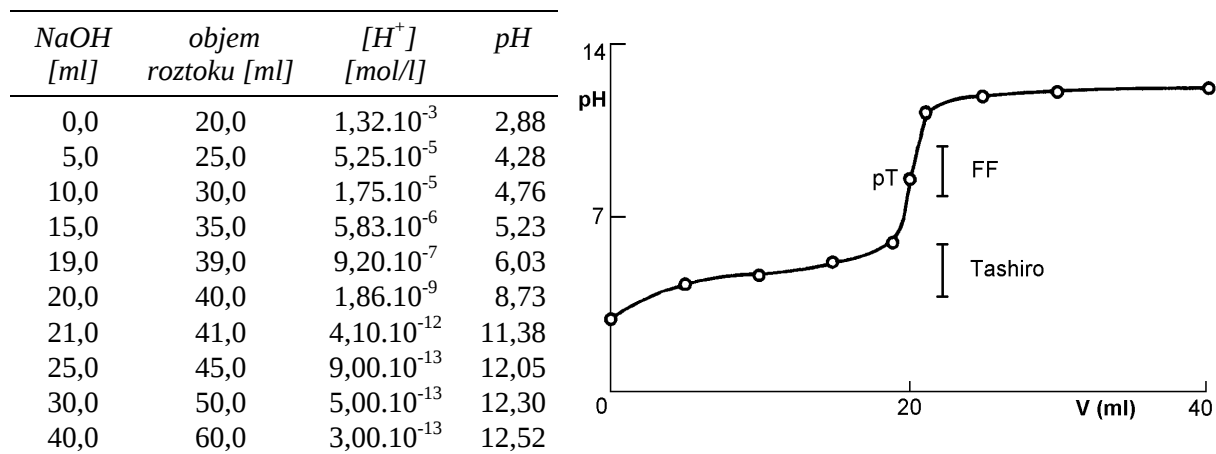
20,0 ml NaOH: veškerá kyselina je právě ztitrována na octan sodný, jehož látková koncentrace je v celkovém objemu 40,0 ml 0,05 mol/l:

$$pOH = \frac{1}{2} (pK_B - \log 0,05) = 5,28; \quad pH = 8,72$$

30,0 ml NaOH: na výsledném pH se podílí přebytek $10 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1}$ mol NaOH v 50,0 ml:

$$pOH = -\log (10^{-3}/50 \cdot 10^{-3}); \quad pH = 12,30$$

Souborně jsou všechny vypočtené body uvedeny v následující tabulce:



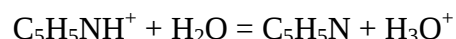
Z grafického záznamu titrační křivky a vyznačených funkčních oblastí fenolftaleinu a Tashira vyplývá, že pro titraci kyseliny octové hydroxidem sodným je z obou indikátorů vhodný jen fenolftalein, v jehož funkční oblasti se titrační exponent nachází.

III. Výpočet titračního exponentu při titraci slabé zásady silnou kyselinou

Příklad: Jaké pH bude mít roztok po dosažení bodu ekvivalence při titraci 25 ml 0,1 M pyridinu roztokem HCl o koncentraci 0,1 mol/l, je-li disociační konstanta pyridinu $K_B = 1,4 \cdot 10^{-9}$?

Řešení: V bodě ekvivalence je v titrovaném roztoku $2,5 \cdot 10^{-3}$ molu chloridu pyridinia v celkovém objemu 50 ml, tj. $c(\text{PyHCl}) = 0,05$ mol/l.

Kationt pyridinium PyH^+ je donorem protonu a reaguje s vodou podle rovnice:



což vysvětluje kyselou reakci roztoku. Pyridiniovou sůl pokládáme za konjugovanou kyselinu pyridinu a její pH počítáme jako u slabých kyselin. Platí:

$$pH = \frac{1}{2} (pK_A - \log c(\text{PyH}^+)) = 3,22$$

Pozn.: $K_B(\text{Py}) = 1,4 \cdot 10^{-9}$; $K_A(\text{PyH}^+) = K_W / K_B(\text{Py}) = 7,08 \cdot 10^{-6}$; $pK_A(\text{PyH}^+) = 5,15$.

IV. Určení zbarvení indikátoru v roztoku daného pH

Příklad: Jakou barvu má methylovanž v roztoku o koncentraci $2 \cdot 10^{-7}$ mol/l H^+ ?

Řešení: pH roztoku je 6,7. V tabulce indikátorů nalezneme funkční oblast methylovanže v rozmezí pH 3,1 až 4,4. Při pH 6,7 je methylovanž převedena na svoji bazickou formu, která je zbarvená žlutě. Roztok má proto při daném pH žluté zbarvení.

V. Určení vhodného indikátoru pro danou titraci

Příklad: Vyberte vhodný indikátor pro následující titrace.

- a) 25 ml 0,1 M HCl je titrováno roztokem 0,1 M NaOH
- b) 25 ml 0,001 M HCl je titrováno roztokem 0,001 M NaOH
- c) 25 ml 0,1 M NH_3 je titrováno roztokem 0,1 M HCl
- d) 25 ml 0,1 M CH_3COOH je titrováno roztokem 0,1 M NaOH

Řešení: Porovnáním funkčních oblastí acidobazických indikátorů s příslušnými titračními křivkami zjistíme, že pro jednotlivé titrace jsou vhodné tyto indikátory:

- a) všechny indikátory, v jejichž funkčních oblastech jsou hodnoty pH v rozsahu 4-10;
- b) bromthymolová modř nebo fenolová červeně;
- c) methylčerveně;
- d) fenolftalein.

Příklady pro seminární cvičení

1) Pomocí tabulky indikátorů určete, který indikátor může být použit pro následující titrace:

- a) 0,1 M kyselina mléčná ($K_A = 1,4 \cdot 10^{-4}$) je titrována 0,1 M roztokem NaOH
- b) 0,1 M anilin ($K_A(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+) = 2,63 \cdot 10^{-5}$) je titrován 0,1 M HCl
- c) 0,01 M H_2SO_4 je titrována roztokem ethylaminu ($K_B = 6 \cdot 10^{-4}$)
- d) 0,1 M kyselina trichloroctová ($K_A = 1,3 \cdot 10^{-1}$) je titrována 0,1 M roztokem methylaminu ($K_B = 4,4 \cdot 10^{-4}$)

2) Acidobazický indikátor obecného vzorce $\text{In}(\text{OH})$ je v roztoku 0,1 M NaOH žlutý, v roztoku 0,1 M HCl modrý. Je-li hodnota indikátorové konstanty $K(\text{IndOH}) = 10^{-5}$, určete zbarvení indikátoru v roztocích následujícího pH :

- a) 4,00 b) 5,00 c) 6,00 d) 7,00 e) 8,00 f) 9,00 g) 10,00 h) 11,00

3) Přiřaďte správné zbarvení následujícím indikátorům v roztoku, jehož $\text{pH} = 3$. (Správné přiřazení je v závorkách)

MČ [2]	MO [2]	FF [1]	FČ [4]	TM [4]
1. bezbarvý	2. červený	3. modrý	4. žlutý	5. zelený

4) 25 ml 0,5 M kyseliny octové bylo zředěno na 100 ml a titrováno roztokem 0,5 M NaOH. Vypočítejte pH roztoku v polovičním bodě ekvivalence kyseliny octové. [4,75]

5) Vypočítejte pT při titraci 35 ml 0,1 M kyseliny trichloroctové ($K_A = 1,3 \cdot 10^{-1}$) roztokem 0,1 M KOH. [6,80]

6) Vodný roztok amoniaku, jehož látková koncentrace je 0,3 mol/l, je po částech neutralizován roztokem 0,5 M HCl. Vypočítejte pH roztoku v okamžiku, kdy je amoniak zneutralizován z 60 %. [9,07]

7) Roztok kyseliny octové o koncentraci 0,3 mol/l je titrován roztokem NaOH o koncentraci 0,3 mol/l do okamžiku, kdy pH roztoku dosáhne hodnoty 3,5. Vypočítejte, z kolika procent je roztok kyseliny octové ztitrován. [5,6 %]

8) 35 ml roztoku 0,2 M NaOH je titrováno roztokem 0,2 M HCl. Vypočítejte pH titrovaného roztoku po následujících přídavcích kyseliny:

- a) 10,0; b) 20,0; c) 30,0; d) 40,0; e) 50,0 ml. [a = 13,04; b = 12,74; c = 12,19; d = 1,87; e = 1,45]

- 9) Vypočtete původní pH roztoku amoniaku, jestliže na ztitrování 150 ml tohoto roztoku bylo k dosažení ekvivalence spotřebováno 50 ml 0,1 M HCl. [10,88]
- 10) Vypočtete pT při titraci 150 ml 0,2 M slabé kyseliny (jednosytné), jejíž pH je 3,5 a titrujeme-li odměrným roztokem 0,1 M NaOH. [9,56]
- 11) Na ztitrování 0,400 g jednosytné organické kyseliny bylo spotřebováno 35 ml 0,1 M NaOH. Vypočtete molární hmotnost kyseliny. [114,3]
- 12) 20 ml roztoku amoniaku bylo ztitrováno na MO roztokem HCl o koncentraci 0,1 mol/l. Spotřeba činila 25 ml. Vypočtete pT , je-li $pK_A(NH_4^+) = 9,24$. [5,25]
- 13) 1 g NH_3 ve 100 ml roztoku byl titrován roztokem 0,5 M H_2SO_4 . Vypočtete titrační exponent. [5,00]
- 14) Vypočtete pT při titraci 50 ml 1 % kyseliny octové ($\rho = 1,000$ g/ml) roztokem 0,05 M NaOH. Jaké bylo původní pH roztoku, je-li $pK_A = 4,75$? [$pT=8,67$; původní $pH=2,76$]
- 15) Při titraci 25 ml pyridinu ($K_B = 1,4 \cdot 10^{-9}$) bylo spotřebováno 30 ml 0,1 M HCl. Vypočtete pT . [3,22]
- 16) K 25 ml 0,105 M HCl bylo přidáno 26,0 ml 0,102 M NaOH. Jaké je výsledné pH roztoku? [10,72]
- 17) 100 ml 0,05 M kyseliny ftalové bylo titrováno roztokem 0,1 M NaOH. Vypočtete pH titrované směsi po přidavku 50 ml titračního činidla. $pK_{A1} = 2,95$; $pK_{A2} = 5,41$. [4,18]
- 18) Na titraci 25 ml roztoku CH_3COOH bylo spotřebováno 22,5 ml 0,05 M KOH. Vypočítejte pT a hodnotu pH původního roztoku kyseliny octové. [$pT = 8,56$; původní $pH = 3,05$]
- 19) Slabá kyselina má disociační konstantu $K_A = 1 \cdot 10^{-6}$. Vypočítejte pT při titraci 25 ml 0,1 M roztoku této kyseliny roztokem NaOH o látkové koncentraci 0,1 mol/l. [9,56]
- 20) Roztok 0,1 M slabé kyseliny má $pH = 4$. Vypočítejte pT při titraci 50 ml této kyseliny roztokem 0,1 M NaOH. [9,85]
- 21) Vypočítejte pT při titraci 20 ml 0,1 M kyseliny mravenčí ($pK_A = 3,75$) roztokem 0,1 M NaOH. Rozhodněte, zda je vhodnější použít jako indikátor fenolftalein nebo thymolftalein. [8,22; FF]
- 22) Při titraci 50 ml roztoku hydroxylaminu ($pK(NH_3OH^+) = 5,98$) bylo spotřebováno 25 ml 0,1 M HCl. Vypočtete titrační exponent a doporučte vhodný indikátor pro tuto titraci. [3,73; MO]
- 23) Pro následující titrace vypočtete pH v okamžiku, kdy do ekvivalence chybí 0,1 ml titračního činidla a kdy bylo přetitrováno o 0,1 ml titračního činidla:
- a) 30 ml 0,1 M $HClO_4$ je titrováno roztokem 0,1 M NH_3 [3,77; 6,77]
- b) 30 ml 0,1 M CH_3COOH je titrováno 0,1 M NaOH [7,22; 10,22]

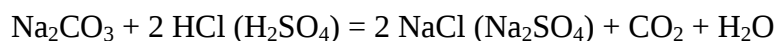
3.3.4 Příklady acidobazických stanovení

3.3.4.1 Acidimetrie - titrace odměrnými roztoky kyselin

K acidimetrickým titracím se nejčastěji používá roztok HCl a někdy i H_2SO_4 v koncentracích 0,05-0,5 mol/l. Běžné preparáty obou kyselin nesplňují požadavky tzv. základních látek, a proto je třeba jejich odměrné roztoky standardizovat.

Jako základní látky pro standardizaci se používají:

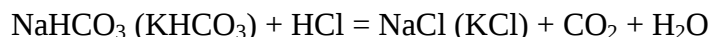
a) **Uhličitan sodný bezvodý**, který se připraví vyžháním krystalického preparátu při 250 až 300°C. Rozpuštěná navážka Na_2CO_3 se titruje na methyloranž nebo směsný indikátor Tashiro:



Rušivý vliv uvolněného oxidu uhličitého se odstraňuje povařením ztitrovaného roztoku a jeho dotitrováním po ochlazení. Z rovnice plyne:

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{2} n(\text{HCl}) = n(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

b) **Hydrogenuhlíčan sodný, resp. draselný**, který se opět titruje na methyloranž a po vyvaření CO_2 se dotitrovává podle rovnice:



ze které plyne pro látková množství reagujících látek:

$$n(\text{NaHCO}_3) = n(\text{HCl})$$

c) **Šťavelan (oxalát) sodný**, který se mírným vyžháním převede na uhličitan sodný a titruje postupem ad a) na methyloranž. Rozklad šťavelanu žháním probíhá podle rovnice:



d) **Uhličitan thalný** je vhodnou základní látkou pro svoji vysokou molární hmotnost ($M = 468,8 \text{ g/mol}$). Titruje se opět na methyloranž.

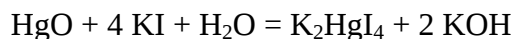
Nepřímým způsobem lze standardizovat roztoky kyselin pomocí jodičnanu draselného nebo oxidu rtuťnatého:

e) **Jodičnan draselný** reaguje za přítomnosti kyseliny s jodidem draselným za vyloučení jodu:



Prakticky se standardizace provádí tak, že k rozpuštěné směsi jodičnanu, jodidu a thiosíranu se přidá jako indikátor methyloranž nebo dimethylová žluť a roztok se titruje roztokem kyseliny, která se okamžitě spotřebovává ve smyslu uvedené reakce. V okamžiku zreagování veškerého naváženého jodičnanu vyvolá první přebytek kyseliny změnu barvy indikátoru. Zbarvení jodu, vznikajícího při reakci, se odstraní přidávkem thiosíranu.

f) **Oxid rtuťnatý** uvolňuje při reakci s jodidem draselným ekvivalentní množství hydroxidu, který se titruje roztokem kyseliny, určené ke standardizaci. Základní reakce probíhá podle rovnice:



Vhodným indikátorem je opět methyloranž.

Nejčastěji se ke standardizaci odměrného roztoku kyseliny používá **standardní roztok hydroxidu**.

Odměrnými roztoky kyseliny chlorovodíkové nebo sírové se stanovují následující látky zásadité povahy:

1) **Silné zásady** a jejich **celková alkalita** v technických vzorcích, způsobená směsí NaOH a Na_2CO_3 . Vhodným indikátorem je methyloranž, rušivý vliv CO_2 se odstraňuje varem. Bez vyvážení CO_2 lze titrovat na dimethylovou žluť, jejíž funkční oblast zaručuje vypuzení oxidu uhličitého již za chladu.

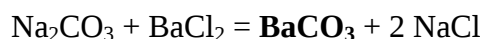
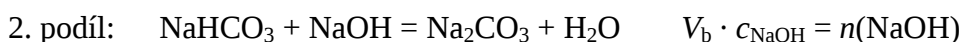
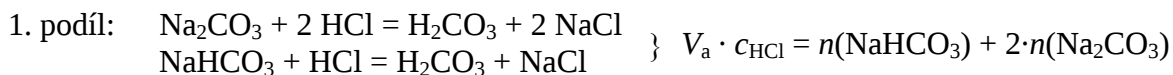
2) **Slabé zásady**, např. amoniak, vyžadují vhodný indikátor podle předpokládaného titračního exponentu. Pro amoniak ($K_B = 1,8 \cdot 10^{-5}$) je vhodná např. methylčerveň.

Stanovení amoniaku v amoniakálních vodách se častěji provádí zpětnou titrací, aby se zabránilo ztrátám amoniaku jeho těkáním. Vzorek se vnese do známého objemu odměrného roztoku kyseliny a její přebytek se stanoví titrací odměrným roztokem hydroxidu za použití methylčerveně nebo methyloranže jako indikátorů.

3) **Uhličitany rozpustné ve vodě** lze titrovat přímo kyselinou na methyloranž.

4) **Uhličitany nerozpustné ve vodě** se za tepla rozloží známým objemem odměrného roztoku kyseliny chlorovodíkové, jejíž přebytek se po ochlazení stanoví titrací hydroxidem na methyloranž. (Odměrný roztok kyseliny sírové nelze obvykle použít, protože některé sírany jsou nerozpustné.)

5) **Směs alkalického uhličitanu a hydrogenuhličitanu** se stanovuje ze dvou podílů zásobního roztoku vzorku. V prvním podílu se ztitruje celková alkalita na methyloranž (spotřeba V_a). Ve druhém alikvotním podílu se převede hydrogenuhličitan na uhličitan vhodným objemem odměrného roztoku hydroxidu (objem V_b). Přídavkem roztoku chloridu barnatého se poté vysráží veškerý uhličitan a nadbytečný hydroxid se stanoví titrací kyselinou na fenolftalein bez oddělení sraženiny BaCO_3 (spotřeba V_c). Z rozdílu spotřeb ($V_b - V_c$) vypočteme obsah hydrogenuhličitanu, z rozdílu spotřeb $V_a - (V_b - V_c)$ zjistíme obsah uhličitanu.



$$n(\text{NaHCO}_3) = (V_b \cdot c_{\text{NaOH}} - V_c \cdot c_{\text{HCl}})$$

$$2 \cdot n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = V_a \cdot c_{\text{HCl}} - (V_b \cdot c_{\text{NaOH}} - V_c \cdot c_{\text{HCl}})$$

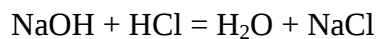
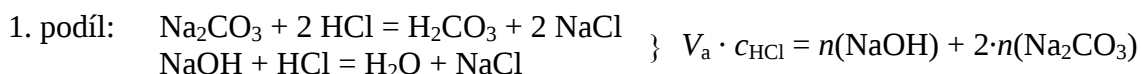
Při stejné koncentraci odměrných roztoků NaOH a HCl a při volbě $V_b = V_a$ se výpočet zjednoduší:

$$n(\text{NaHCO}_3) = (V_b - V_c) \cdot c_{\text{HCl}}$$

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = V_c \cdot c_{\text{HCl}} / 2$$

6) **Směs uhličitanu a hydroxidu** lze stanovit dvojím způsobem. Titrační skok mezi hydroxidem a uhličitanem je tak nízký, že jej obvykle nelze využít ani při titraci s potenciometrickou indikací. Proto se využívá potlačení alkality uhličitanu jeho převedením na nerozpustný uhličitan barnatý (podle Winklera) nebo titrace uhličitanu do prvního a druhého stupně (podle Wardera):

a) Podle **Winklera** se v prvním podílu stanoví celková alkalita roztoku titrací na methyloranž (spotřeba V_a). Ve druhém podílu se vysráží roztokem BaCl_2 uhličitan barnatý a ve vzniklé suspenzi se ztitruje volný hydroxid kyselinou na fenolftalein (spotřeba V_b). Rozdíl obou spotřeb odpovídá přítomnému uhličitanu.

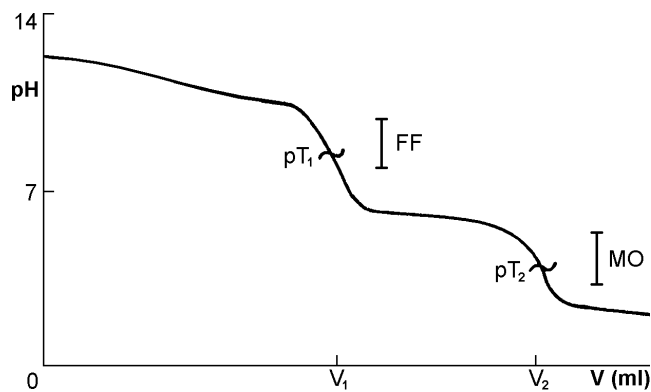


$$V_b \cdot c_{\text{HCl}} = n(\text{NaOH})$$

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = c_{\text{HCl}} \cdot (V_b - V_a) / 2$$

b) Podle **Wardera** se ztitruje v jediném podílu nejprve na fenolftalein hydroxid a uhličitán přejde na hydrogenuhličitán (spotřeba V_1). Do téhož roztoku se pak přidá methyloranž a titruje se do barevné změny (spotřeba V_2).

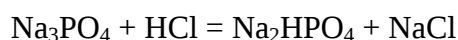
$$\begin{aligned} V_1 \cdot c_{\text{HCl}} &= n(\text{NaOH}) + n(\text{Na}_2\text{CO}_3) \\ V_2 \cdot c_{\text{HCl}} &= n(\text{NaOH}) + 2 \cdot n(\text{Na}_2\text{CO}_3) \\ n(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= c_{\text{HCl}} \cdot (V_2 - V_1) \\ n(\text{NaOH}) &= c_{\text{HCl}} \cdot (2 \cdot V_1 - V_2) \end{aligned}$$



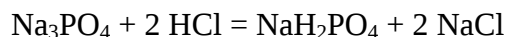
Průběh titrační křivky směsi hydroxidu a uhličitanu

7) **Fosforečnan sodný Na_3PO_4** lze titrovat pouze do dvou stupňů:

do I. stupně na thymolftalein podle rovnice:



do II. stupně na methyloranž podle rovnice:



3.3.4.2 Alkalimetrie - titrace odměrnými roztoky zásad

Jako odměrné roztoky se v alkalimetrii běžně používají roztoky NaOH nebo KOH o koncentraci 0,1 až 0,5 mol/l. Prodejné preparáty jsou silně hygroskopické a pohlcují vzdušný CO_2 , takže roztoky z nich připravené je třeba standardizovat. Nejčastěji se připravují odměrné roztoky NaOH z vypočtené navážky, zvětšené o 5 až 10 %.

Odměrný roztok hydroxidu sodného prostý uhličitánem lze připravit podle Sørenseny z 50 % vodného roztoku NaOH, ve kterém je Na_2CO_3 prakticky nerozpustný. Nejprve se odebere potřebné množství čirého roztoku a zředí převařenou destilovanou vodou na odpovídající objem. Tento roztok se přechovává v dobře těsnících polyethylenových lahvích.

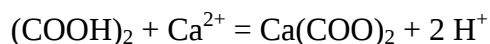
Další způsob přípravy vychází z toho, že naprostá většina uhličitanu je na povrchu peciček, protože pochází ze zachyceného vzdušného CO_2 . Pro přípravu odměrného roztoku NaOH proto obvykle stačí pouhé opláchnutí peciček destilovanou vodou.

Nejdokonaleji lze odstranit uhličitán z odměrného roztoku hydroxidu jeho přelitím přes silně bazický anex pracující v OH-cyklu. Anex zachytí uhličitany a nahradí je hydroxidovými ionty. Obdobně lze vyrobit roztok hydroxidu o přesně známé koncentraci, např. z odměrného roztoku NaCl.

Ve zvláštních případech je možné k titraci použít odměrný roztok hydroxidu barnatého, který neobsahuje uhličitán, protože BaCO_3 je nerozpustný ve vodě.

Standardizace odměrných roztoků hydroxidů se provádí pomocí následujících základních látek:

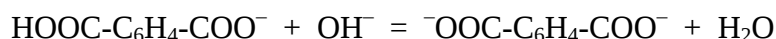
a) **Dihydrát kyseliny oxalové (šťavelové) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** se titruje na methylčerven nebo Tashiro do barevného přechodu. Pak se přidá roztok chloridu vápenatého, který převede neztitrovanou kyselinu šťavelovou i titrací vzniklý šťavelanový iont na sraženinu šťavelanu vápenatého:



Ionty H^+ , uvolněné z kyseliny šťavelové, se pak dotitují. Autorem uvedeného způsobu standardizace hydroxidu je Bruhns a jeho předností je převedení titrace slabé kyseliny šťavelové na titraci uvolněné silné kyseliny.

Standardizaci roztoku hydroxidu pomocí kyseliny šťavelové je možno indikovat rovněž pomocí fenolftaleinu. V tomto případě se postupuje tak, že se na porcelánové misce titruje odpipetované množství roztoku hydroxidu kyselinou šťavelovou do odbarvení fenolftaleinu. Uhličitan přítomný v odměrném roztoku hydroxidu přitom přejde na hydrogenuhličitan. Pak se miska umístí na vroucí vodní lázeň a odpařením do sucha se hydrogenuhličitan převede na uhličitan. Po ovlhčení odparku se purpurově zbarvený roztok na misce dotitruje znovu do odbarvení. Tento postup se opakuje, dokud se po odpaření do sucha a ovlhčení odparku vrací purpurové zbarvení.

b) **Hydrogenftalan draselný** lze titrovat na fenolftalein podle rovnice:

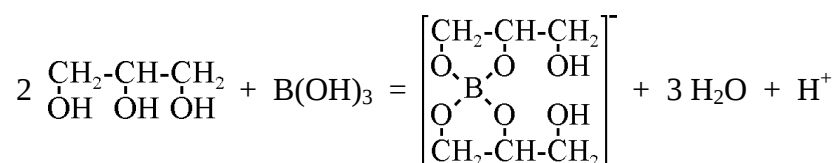


Odměrnými roztoky zásad se stanovují tyto látky kyselé povahy:

1) **Silné kyseliny**, přiměřeně zředěné, se stanovují za použití indikátorů, jejichž oblasti přechodu se nacházejí v rozmezí pH 4 až 10. Titrujeme-li roztokem hydroxidu, který obsahuje uhličitan, je třeba použít jako indikátor methylovanž.

2) **Středně silné a slabé kyseliny**, jako jsou kyselina octová nebo mravenčí, lze stanovit na fenolftalein nebo thymolovou modř. Doporučuje se titrovat výhradně bezuhličitanovým odměrným roztokem hydroxidu.

3) **Kyselina boritá** je příliš slabou kyselinou ($\text{pK}_\text{A} = 9,24$), takže ji nelze přímo titrovat ve vodném prostředí. Zesiluje se proto glycerolem (glycerinem) nebo mannitolem (mannitem) převedením na chelát, který je snadno titrovatelný na fenolftalein jako slabá jednosytná kyselina:

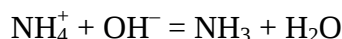


4) **Vícesytné kyseliny**, např. kyselinu fosforečnou, lze titrovat do více stupňů, jsou-li hodnoty jejich disociačních konstant dostatečně rozdílné (o 3 až 4 řády). H_3PO_4 se titruje do I. stupně na methylovanž nebo Tashiro, do II. stupně na thymolftalein nebo fenolftalein.

5) **Kyselina vinná** se stanovuje bez potíží na fenolftalein přímo do II. stupně.

6) **Amonné soli** lze stanovit dvěma způsoby:

a) **Destilační metoda**: přebytkem alkalického hydroxidu se vytěsňuje v destilační aparatuře z amonné soli amoniak:



který se předestiluje do předlohy se známým objemem odměrného roztoku kyseliny sírové (má vyšší bod varu než HCl). Přebytek kyseliny se po skončené destilaci stanoví titrací odměrným roztokem hydroxidu na methylčerveně. Ze skutečné spotřeby kyseliny sírové se vypočítá obsah amonné soli.

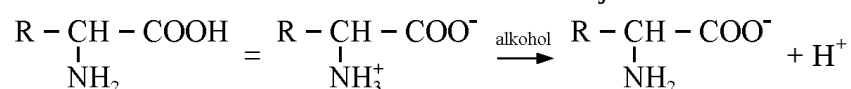
b) **Hanušova metoda** je založena na převedení amonného iontu, který má charakter velmi slabé kyseliny ($\text{pK}_\text{A} = 9,25$), formaldehydem na protonizovaný urotropin (hexamethylentetramin):



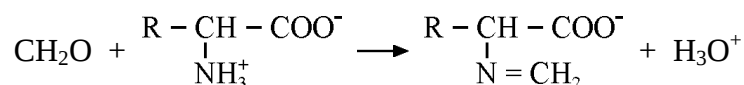
Tím se iont NH_4^+ převede na ekvivalentní množství kyseliny o $\text{p}K_A$ 6 až 7, kterou lze stanovit titrací na indikátor fenolftalein. Vzorek i roztok formaldehydu musí být předem neutralizovány na fenolftalein.

7) **Stanovení formaldehydu** vychází z principu Hanušovy metody.

8) **Aminokyseliny** se chovají jako vnitřní soli, tzn. že v roztoku jsou vnitřně disociovány, kdy karboxylová skupina nese záporný náboj a aminoskupina kladný. Přídavkem alkoholu se potlačí bazicita aminoskupiny, což umožní titraci protonu karboxylové skupiny odměrným roztokem hydroxidu na fenolftalein. Vliv alkoholu znázorňuje schema:



Druhým způsobem zesílení aminokyseliny je její převedení na Schiffovu bázi formaldehydem podle rovnice:



Vzniklá Schiffova báze je pak titrovatelná hydroxidem na fenolftalein.

9) **Dusík v organických látkách** i dalších sloučeninách dusíku (např. dusičnanech) lze převést na amonnou sůl a tu stanovit destilační metodou. Podmínkou u organických látek je přítomnost dusíku ve formě amino- nebo iminoskupiny. Metoda spočívá v mineralizaci organické látky podle **Kjeldahla** na mokré cestě koncentrovanou kyselinou sírovou za přítomnosti katalyzátoru (bezvodý síran měďnatý, elementární selen nebo kapička rtuť) a síranu draselného (zvyšuje bod varu kyseliny sírové). Po úplné destrukci látky je dusík přítomen ve formě amonné soli, kterou lze stanovit po převedení do destilační aparatury již dříve popsáním destilačním způsobem.

10) **Stanovení čísla kyselosti, čísla zmýdelnění a neutralizačního ekvivalentu** je často požadováno v organické analýze při stanovování karboxylových kyselin a jejich derivátů.

Číslo kyselosti je definováno jako *počet mg KOH, potřebných k neutralizaci volných kyselin obsažených v 1 g vzorku* (např. v tucích). Stanoví se přímou titrací vzorku, rozpuštěného ve směsi ethanolu a diethyletheru, ethanolickým roztokem KOH na fenolftalein nebo thymolftalein.

Číslo zmýdelnění je *počet mg KOH, potřebných k neutralizaci volných kyselin a ke zmýdelnění esterů v 1 g vzorku* (např. ve voscích, balzámech a tucích). Vzorek nejprve zmýdelníme známým množstvím ethanolického odměrného roztoku KOH, který pak retitrujeme vodným odměrným roztokem HCl nejdříve na fenolftalein (první spotřeba) a pak na bromfenolovou modř (druhá spotřeba). Rozdíl spotřeb je úměrný číslu zmýdelnění.

Neutralizační ekvivalent je definován jako *hmotnost látky (v gramech), která odpovídá při úplné a definované titraci jednomu molu alkalického hydroxidu*. Běžné karboxylové kyseliny, které jsou vlivem elektrofilních substituentů kyselinami dostatečně silnými, lze titrovat na methyloranž nebo Tashiro.

Výpočet neutralizačního ekvivalentu (NE) se provede ze známé navážky vzorku m (v gramech) a spotřeby titračního činidla V (v litrech) podle vztahu:

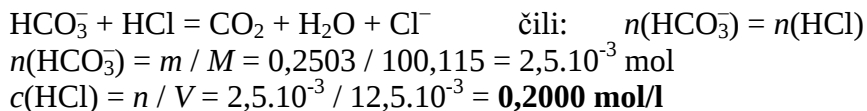
$$NE = \frac{m(\text{vzorek})}{V(\text{NaOH}) \cdot c(\text{NaOH})}$$

U jednosytných kyselin je neutralizační ekvivalent roven jejich molekulové hmotnosti, u dvojsytných kyselin polovině molekulové hmotnosti, atd.

Příklady výpočtů neutralizační titrační stechiometrie

Příklad: Na ztitrování 0,2503 g čistého KHCO_3 bylo spotřebováno 12,5 ml roztoku HCl za použití methyloranže jako indikátoru. Vypočítejte látkovou koncentraci odměrného roztoku HCl .

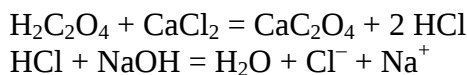
Řešení: Při titraci na methyloranž probíhá reakce:



Standardizací zjištěná koncentrace $c(\text{HCl}) = \mathbf{0,2000 \text{ mol/l}}$

Příklad: Kolik g dihydrátu kyseliny oxalové (šťavelové) je třeba navážít ke standardizaci roztoku NaOH předpokládané koncentrace 0,1 mol/l, abychom spotřebovali při titraci podle Bruhnse na methyloranž 15,0 ml roztoku NaOH ?

Řešení: Při titraci podle Bruhnse se uplatní následující reakce:



Platí: $n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{1}{2} n(\text{NaOH})$
 $n(\text{NaOH}) = 15 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 $n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
 $m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = n \cdot M = 7,5 \cdot 10^{-4} \cdot 126,00 = \mathbf{0,0946 \text{ g}}$

Na standardizaci NaOH je třeba navážít 94,55 mg dihydrátu kyseliny šťavelové, aby spotřeba hydroxidu činila 15,0 ml.

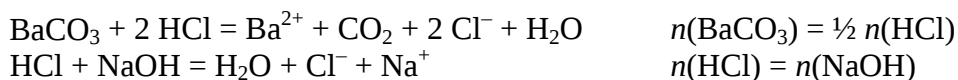
Příklad: Kolik % H_2SO_4 obsahuje kapalný vzorek, jestliže bylo naváženo 4,500 g a zředěno na 250 ml v odměrné baňce. Na jednotlivé titrace bylo pipetováno 25,0 ml zásobního roztoku a průměrná spotřeba je 17,5 ml 0,1 M roztoku NaOH ?

Řešení: Z chemické rovnice neutralizace plyne, že:

$$\begin{aligned}n(\text{H}_2\text{SO}_4) &= \frac{1}{2} n(\text{NaOH}); \\ p_{\%}(\text{H}_2\text{SO}_4) &= 17,5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 \cdot 98 \cdot 10 / 4,5 = \mathbf{19,06 \%}\end{aligned}$$

Příklad: Navážka 0,11781 g pevného BaCO_3 byla kvantitativně převedena do 25,0 ml HCl o koncentraci 0,0982 mol/l. Po rozpuštění vzorku, vyvaření CO_2 a ochlazení bylo na zpětnou titraci nespoteřbované HCl spotřebováno 11,5 ml 0,1105 M NaOH . Kolik % nečistot obsahuje analyzovaný vzorek BaCO_3 ?

Řešení: Při stanovení probíhají tyto reakce:



Látkové množství HCl , odpovídající čistému BaCO_3 , vypočteme podle vztahu:

$$\begin{aligned}n(\text{HCl}) &= 25 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0982 - 11,5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1105 = 1,185 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\ n(\text{BaCO}_3) &= 5,925 \cdot 10^{-4} \text{ mol}; m(\text{BaCO}_3) = 0,11693 \text{ g} \quad \text{tj. } \mathbf{99,25 \%}\end{aligned}$$

Vzorek BaCO_3 obsahuje **0,75 % nečistot**.

Příklady pro seminární cvičení

1) Kolik % dusíku obsahuje organická aminolátka, jestliže 1 g vzorku byl zmineralizován podle Kjeldahla, z reakční směsi byl po vytěsnění hydroxidem sodným vydestilován amoniak do předlohy s 25,0 ml 0,1 M H_2SO_4 . Na ztitrování nadbytečné kyseliny bylo spotřebováno 9,7 ml 0,1 M NaOH. [5,6 % N]

2) Navážka 0,2050 g technického Na_2CO_3 byla rozpuštěna ve 35,0 ml 0,1033 M HCl. Po vyvaření CO_2 a ochlazení bylo spotřebováno na nadbytečnou HCl 15,2 ml NaOH o koncentraci 0,0985 mol/l. Vypočítejte procentický obsah Na_2CO_3 . [54,76 %]

3) 0,6000 g vzorku vinného octa bylo ztitrováno roztokem NaOH na fenolftalein. Spotřeba roztoku NaOH, jehož 1 ml odpovídá 2,042 mg hydrogenftalanu draselného, byla 16,0 ml. Vypočítejte % obsah kyseliny octové v octu. [1,6 %]

4) Navážka 0,2005 g technického ZnO byla rozpuštěna v 50 ml 0,05115 M H_2SO_4 . Na retitraci přebytečné kyseliny bylo spotřebováno 4,28 ml 0,1248 M NaOH. Vzorek obsahoval 2,12 % CO_2 ve formě ZnCO_3 . Vypočítejte % obsah ZnO, ZnCO_3 a nečistot v analyzovaném vzorku. [6,05 % ZnCO_3 ; 89,03 % ZnO a 4,92 % nečistot]

5) Kolik g látky ve sloupci (B) je třeba k úplné neutralizaci 100 ml roztoku látky ve sloupci (A)?

(A)	(B)	(A)	(B)
0,2 M HNO_3	MgO	0,18 M HCl	Na_2O
0,5 M HCl	Na_2CO_3	0,15 M H_2SO_3	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
0,1 M H_2SO_4	BaO	0,1 M H_2SO_4	KHCO_3
0,05 M H_2SO_4	KOH	0,1 M $\text{Ba}(\text{OH})_2$	H_2SO_4
0,02 M NH_3	HClO_4	0,3 M Na_2CO_3	HCl

6) Jaké množství látky (B) je třeba k úplné neutralizaci látky (A)?

(A)	(B)
1000 ml 0,1 M NaOH	HI
0,0053 g Na_2CO_3	H_2SO_4
100 ml 0,1 M NaHCO_3	HClO_4
$2,5 \cdot 10^{-3}$ mol H_2SO_4	0,1 M $\text{Ba}(\text{OH})_2$
$0,125 \cdot 10^{-3}$ mol MgO	0,1 M HCl
100 ml 0,1 M Na_2CO_3	CH_3COOH

7) Kolik g technického vzorku Na_2CO_3 , obsahujícího přibližně 40 % nečistot, je třeba navážít, abychom při titraci spotřebovali 20,0 ml 0,1 M HCl? [0,1766 g]

4. KOMPLEXOTVORNÉ REAKCE

Komplexotvorné rovnováhy jsou charakterizovány tvorbou komplexů, tj. částic vznikajících sloučením molekul nebo iontů, schopných samostatné existence. Příčinu tvorby komplexů lze charakterizovat snahou o vytvoření soustavy s energeticky výhodným a stabilním uspořádáním vazebných elektronů. Proto představují komplexy širokou skupinu chemických sloučenin.

Komplexní sloučeniny vznikají interakcí **akceptorů** elektronových párů, tj. částic schopných přijmout určitý počet elektronových párů a doplnit svoji valenční sféru na stabilní konfiguraci, s **donory** elektronových párů, tj. částicemi schopnými tyto elektronové páry poskytnout. Sdílený elektronový pár představuje **koordinační vazbu** mezi donorem a akceptorem.

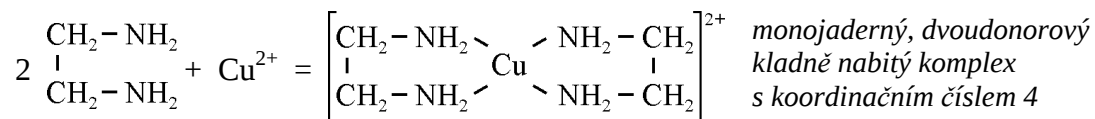
Akceptorem bývá obvykle **centrální iont kovu** o malém iontovém objemu s neúplnou elektronovou sférou (kovy vedlejších podskupin periodického systému), který přijetím elektronových párů získá stabilní konfiguraci. Naproti tomu ionty alkalických kovů se stabilním uspořádáním elektronového obalu s velkým objemem vykazují malou snahu tvořit komplexy.

Donory bývají **ionty** nebo **polární molekuly** s alespoň jedním volným elektronovým párem. Označují se jako **ligandy** a obsahují **donorové atomy** (O, S, N, C). Při tvorbě komplexu se seskupí ligandy kolem centrálního iontu v počtu, který odpovídá tzv. **koordinačnímu číslu** centrálního atomu (nejčastěji 2, 3, 4 a 6). Podle počtu donorových atomů ligandu, uplatňujících se při vazbě s centrálním atomem, hovoříme o **monodonorových** až **polydonorových ligandech**. Počet centrálních atomů určuje **monojaderné** i **vícejaderné (polyjaderné) komplexy**.

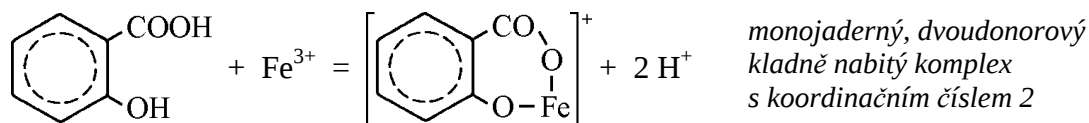
Komplexní částice může být iontem nebo neutrální molekulou. Výsledný náboj je roven algebraickému součtu nábojů centrálního iontu a ligandů. Vedle komplexů jednoduchých s jediným ligandem se vyskytují i **komplexy smíšené** s heterogenní koordinační sférou. Např. ve vodných roztocích je většina anorganických sloučenin přítomna ve formě aquakomplexů, pro jednoduchost se však voda jako ligand obvykle neuvádí. Iont Ni^{2+} je ve skutečnosti komplexním iontem $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, který je příčinou zeleného zbarvení vodných roztoků nikelnatých solí. Podobně komplexní iont $[\text{FeF}]^{2+}$ je ve skutečnosti smíšeným komplexem $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{F}]^{2+}$, který vznikl působením iontu F^- na hydratovaný železitý iont $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Vícedonorové ligandy tvoří cyklické komplexy, označované jako **cheláty**. Organické sloučeniny, schopné tvořit cheláty, označujeme jako **chelony**. Stabilní jsou cheláty s pěti až šesti člennými cykly, ve kterých dochází jen k malé deformaci valenčních úhlů.

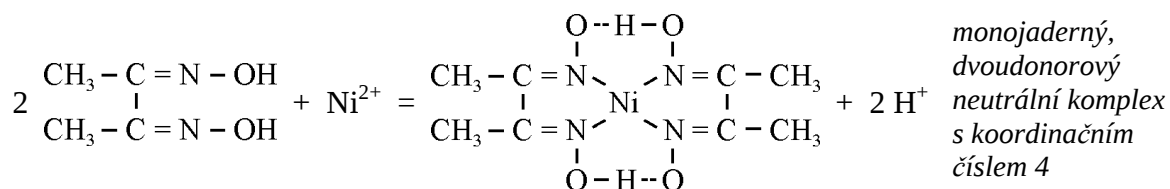
Příkladem chelátu je cyklický komplex měďnatých iontů s ethylendiaminem (**en**):



Železitý iont tvoří komplex chelátového typu s kyselinou salicylovou (**sal**), jehož složení závisí na pH roztoku. Je-li pH nižší než 4, vzniká $\text{Fe}(\text{sal})^+$, mezi pH 4 až 9 převažuje $\text{Fe}(\text{sal})_2^-$ a při pH vyšším než 9 je dominantní formou $\text{Fe}(\text{sal})_3^{3-}$:

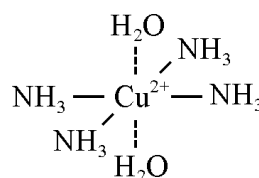
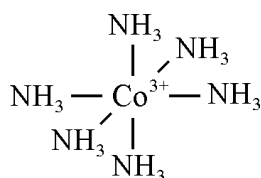


Oba cheláty jsou ve vodě rozpustné jako většina elektricky nabitých komplexních iontů. Naproti tomu elektroneutrální cheláty mají obvykle vlastnosti typických neelektrolytů. Jsou málo rozpustné ve vodě, snadno rozpustné v nepolárních rozpouštědlech a často nápadně zbarvené. Příkladem je komplex iontu Ni^{2+} s diacetyldioximem (Čugajevovo činidlo), vznikající podle rovnice:



Geometricky symetrickými komplexy, které však nejsou cheláty, jsou např.:

hexaamminkobaltitý iont $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ nebo tetraamminměďnatý iont $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$



které vznikly náhradou vody aquakomplexu za molekuly amoniaku.

4.1 Organická analytická činidla

Používání organických činidel v analytické chemii znamenalo důležitou etapu v jejím rozvoji. Zpočátku nacházela uplatnění převážně v kvalitativní analýze, neboť poskytují s řadou kationtů, resp. aniontů typické reakční produkty, často charakteristicky a výrazně zbarvené sraženiny nebo roztoky.

Podle chemického chování rozdělujeme organická činidla do několika skupin:

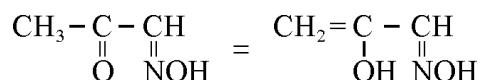
- chelony**, tj. organické látky tvořící cyklické komplexní sloučeniny, zvané cheláty (viz předchozí kapitola);
- organická činidla kyselé, resp. zásadité povahy, vytvářející s kovovými ionty soli;
- činidla s velkou adsorpční afinitou, poskytující nerozpustné adsorpční sloučeniny.

Největší zastoupení však mají činidla tvořící cheláty. Jejich analytický význam vyplývá z jejich mnohostranného využití v různých oblastech analytické praxe.

V **kvalitativní analytické chemii** poskytuje řada organických činidel vysoce selektivní důkazy kationtů, založené na tvorbě barevných rozpustných komplexů, jako např. důkaz iontu Bi^{3+} thiomočovinou za vzniku žlutého roztoku. Často jsou produktem reakce organických činidel barevné sraženiny (již zmíněný důkaz iontu Ni^{2+} Čugajevovým činidlem), nebo fluoreskující komplexy (důkaz iontu Al^{3+} morinem), či těkavé produkty (důkaz kyseliny borité methylesterovou zkouškou).

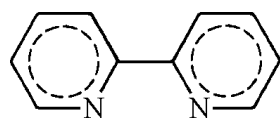
Reakce organických činidel s některými kovovými ionty jsou způsobeny určitým seskupením donorových atomů nebo skupin, zvaných **funkčně analytické skupiny**. Různá činidla, obsahující tutéž skupinu, poskytují s určitým iontem podobné, pro daný iont zcela charakteristické reakční produkty.

Např. pro důkaz železnatých iontů je vhodná **iso-nitroso-ketonická** skupina v alifatickém řetězci. Představitelem činidel, obsahujících zmíněnou funkčně analytickou skupinu, je iso-nitroso-aceton:

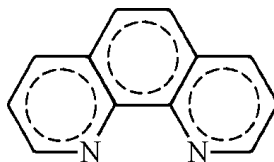


který reaguje s ionty Fe^{2+} za vzniku modrých roztoků.

Velice výrazně reagují s ionty Fe^{2+} činidla se dvěma dusíkovými donorovými atomy v molekule. Patří sem především **2,2'-dipyridyl** a **1,10-fenanthrolin**, vytvářející s Fe^{2+} v poměru 3 : 1 komplexní ionty, rozpustné ve vodě na intenzivně červené roztoky:



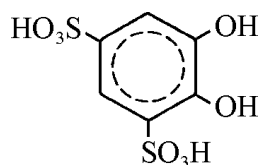
2,2'-dipyridyl



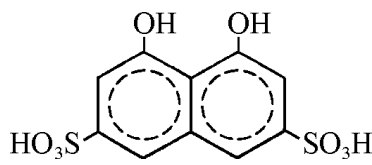
1,10-fenanthrolin

Pro důkaz iontu Fe^{3+} je funkčně analytickou skupinou fenolická skupina, poskytující fialové nebo modré roztoky. Intenzita zbarvení komplexních iontů je závislá na pH a na přítomnosti dalších kyslíkatých skupin, např. $-\text{OH}$, $-\text{COH}$, $-\text{COOH}$ v orthopoloze.

Příkladem činidel s fenolickými skupinami jsou **tiron**, tj. kyselina pyrokatechin-3,5-disulfonová, a **kyselina chromotropová**, tj. kyselina 1,10-dihydroxynaftalen-3,6-disulfonová. Na rozdíl od železnatého iontu tvoří iont Fe^{3+} nejstabilnější komplexní ionty s ligandy, které neobsahují dusík jako donorový atom. V závislosti na pH postytuje iont Fe^{3+} s tironem různě zbarvené roztoky: při pH octanového pufru ($\text{pH} \approx 4,5$) vzniká fialový komplex, v zásaditém prostředí oranžověčervený. Důvodem je rozdílný počet ligandů, které se při rozdílném pH váží na iont Fe^{3+} :

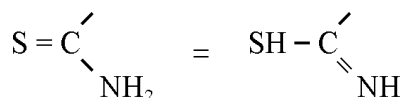


tiron

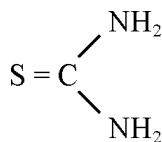


kyselina chromotropová

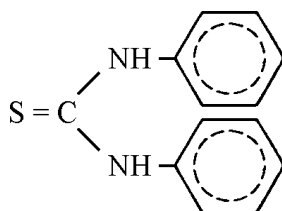
Charakteristickou funkčně analytickou skupinou pro důkaz iontů Bi^{3+} je seskupení:



a zástupcem organických činidel tohoto typu je **thiomočovina** nebo **difenylthiomočovina**:

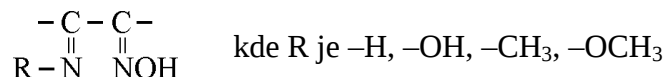


thiomočovina



difenylthiomočovina

Jednou z nejdéle používaných funkčně analytických skupin je **oxim-imino skupina**:

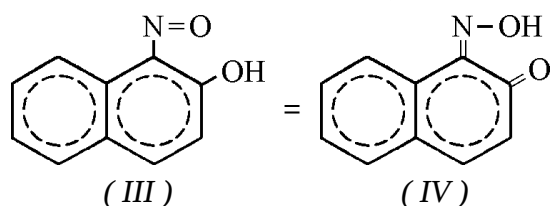


Organické látky, obsahující tuto funkčně analytickou skupinu, poskytují s nikelnatými ionty ve slabě amoniakálním prostředí červené krystalické sraženiny.

Nejstarším činidlem uvedeného typu je Čugajevovo činidlo, tj. diacetyldioxim (dimethylglyoxim), jehož komplex s ionty Ni^{2+} byl uveden v úvodu kapitoly o komplexotvorných

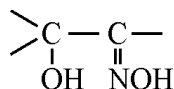
reakcích. Přestože je známa celá řada oximů, obsahujících stejné seskupení, ale s jinou chemickou konstitucí, např. benzyldioxim, methylbenzoyldioxim, 1-furyldioxim, a pod., je reakce diacetyldioximu nejcitlivější a v prostředí amoniaku pro nikelnaté ionty prakticky specifická. V prostředí zředěné HCl poskytuje činidlo s palladnatými ionty žlutou krystalickou sraženinu, což je v uvedených podmínkách opět vysoce selektivní reakce pro důkaz Pd^{2+} . Pouze ionty Fe^{2+} ruší důkaz Pd^{2+} tvorbou červeného roztoku s Čugajevovým činidlem.

Za vysoce selektivní funkčně analytickou skupinu pro kobaltité ionty lze považovat seskupení **iso-nitroso-ketonické** na aromatickém jádře. Analyticky významným představitelem skupiny činidel tohoto typu je 1-nitroso-2-naftol, navržený Iljinským již v roce 1885 pro důkaz kobaltu. V roztoku uvedeného činidla existuje tautomerní rovnováha:



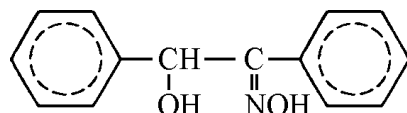
V kyselém prostředí převládá forma nitrosofenolická (III), v neutrálním až alkalickém forma chinonoximová (IV). Ionty Co^{3+} reagují s činidlem v neutrálním prostředí v poměru 1 : 3 a poskytují červenohnědou sraženinu, nerozpustnou v kyselinách, která má charakter vnitřně komplexní soli. Donory jsou atomy kyslíku. Podobně reaguje také 2-nitroso-1-naftol.

Řada organických činidel obsahujících funkční skupinu **acyloinoximovou**:



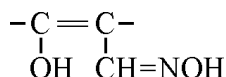
poskytuje s ionty Cu^{2+} v amoniakálním prostředí zeleně zbarvené sraženiny.

Hlavním představitelem této skupiny látek je **benzoinoxim**, známý jako činidlo **kupron**:

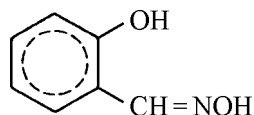


Již název činidla vyjadřuje jeho specifičnost pro důkaz mědi.

Méně selektivní pro důkaz iontů Cu^{2+} je **hydroxyaldoximová** funkční skupina, reagující též s palladnatými ionty:



Osvědčeným činidlem této skupiny látek je **salicylaldoxim**:

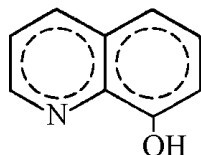


který v prostředí zředěné kyseliny chlorovodíkové sráží vnitřně komplexní soli mědi a palladia světle žluté barvy, kde donorovými atomy jsou kyslík hydroxylové skupiny a dusík aldoximové skupiny. Kationt s ligandem reagují v poměru 1 : 2.

Významné je použití organických činidel jako **indikátorů** při acidobazických, oxidačně-redukčních nebo chelatometrických titracích a v dalších analytických metodách.

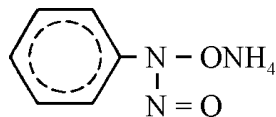
V **gravimetrii** (vážkové analýze) je využíváno především takových organických činidel, která reagují s kovovými ionty ve formě málo rozpustných, stálých vnitřních komplexů, jejichž velká molekulová hmotnost zmenšuje významně gravimetrický faktor, tj. poměr molekulových hmotností stanovované složky a její vážitelné formy.

Vedle již citovaného diacetyldioximu, vhodného ke stanovení Ni^{2+} , salicylaldoximu pro srážení iontů Cu^{2+} i Pd^{2+} , kupronu k vylučování iontu Cu^{2+} a jeho dělení od niklu, nalezl nejširší uplatnění **oxin** (8-hydroxychinolin):



srážející za vhodných podmínek kvantitativně ionty Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , MoO_4^{2-} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Pb^{2+} a Mg^{2+} ve formě příslušných oxinátů.

Podobně i činidlo **kupferron** (amonná sůl nitrosofenylhydroxylaminu):



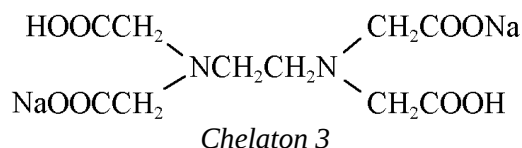
sráží řadu kovových iontů (Cu^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{4+} , Fe^{3+} , U^{4+} a Al^{3+}) a vznikající sraženiny jsou vesměs vhodnými vylučovacími formami jmenovaných iontů. Např. s železitými ionty tvoří kupferron v kyselém prostředí v poměru 1 : 3 vnitřně komplexní červenohnědou, ve vodě nerozpustnou sůl.

Citovaná činidla jsou jen malou částí organických látek, vhodných pro účely vážkové analýzy.

Při kvalitativních důkazech i kvantitativní izolaci určitého iontu analytickou reakcí, která je rušena přítomností nežádoucího iontu, se využívá tzv. **maskovacích reakcí (stínění)** některými komplexotvornými činidly. Maskovacími činidly jsou anorganické i organické látky, které poskytují s rušivým iontem stabilní komplex a snižují tak rovnovážnou koncentraci rušivého iontu v roztoku pod hranici citlivosti hlavní analytické reakce sledovaného iontu. Např. při důkazu kobaltnatých iontů thiokyanatanem (Vogelova reakce) ruší přítomnost železitých iontů. Přídavkem fluoridu alkalického nebo amonného, případně šťavelanu (oxalátu) sodného, přejde iont Fe^{3+} na bezbarvý stabilní komplex $[\text{FeF}_6]^{3-}$ nebo $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$. Říkáme, že jsme železité ionty zamaskovali.

Vhodnými maskovacími ligandy pro řadu kovových iontů jsou ionty CN^- , PO_4^{3-} , F^- , a pod. Z organických činidel se používají k maskování některé hydroxykyseliny, např. kyselina vinná, citronová a další.

Významné místo zaujímají v analytické chemii **aminopolykarbonové kyseliny**, tzv. chelony, zejména **Chelaton 3** - dihydrát disodné soli kyseliny ethylendiamintetraoctové (EDTA):

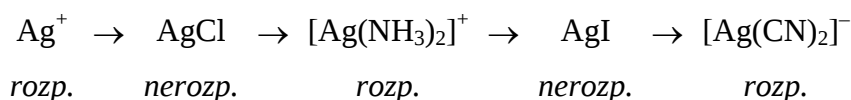


označovaný symbolem $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, tvořící s většinou dvoj-, troj- a čtyřmocných kationtů rozpustné a velmi stabilní komplexy. Bez ohledu na náboj centrálního iontu vzniká vždy komplex v poměru 1 : 1.

Chelaton 3 a další aminopolykarbonové kyseliny jsou rovněž účinnými maskovacími činidly.

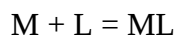
Tvorba barevných komplexů s některými kovovými ionty je základem jejich **spektrofotometrického stanovení**. Základním předpokladem pro využití této metody je závislost intenzity zbarvení komplexu na koncentraci kovového iontu. Veličinou, charakterizující intenzitu zbarvení jako funkci koncentrace sledovaného iontu, je tzv. **absorbance**. Sleduje-li se průběžně změna absorbance, tzn. změna zbarvení roztoku během titrace chelatonem, jde o tzv. fotometrickou chelatometrickou titraci.

Obecným pravidlem při tvorbě komplexů určitého iontu s různými ligandy je vznik sloučeniny, která je méně disociovaná a v jejímž roztoku je proto menší rovnovážná koncentrace jednoduchých iontů. Např. sloučeniny iontu Ag^+ , vznikající v uvedené řadě, jsou zleva doprava méně disociované ve vodném roztoku:



4.2 Rovnováha komplexotvorných reakcí

Tvorba komplexu je reakcí vratnou. Reaguje-li centrální iont s jediným ligandem v nejjednodušším stechiometrickém poměru 1 : 1 podle rovnice:



představuje rovnovážná konstanta tzv. **konstantu stability komplexu**. V koncentračním vyjádření platí:

$$K = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{L}]} = 10^{+x}$$

Uvedený tvar rovnovážné konstanty představuje konstantu tvornou a znamená, že čím větší bude její hodnota, tím bude stabilnější komplex.

V roztoku stabilního komplexu existuje v rovnováze vedle převládajícího počtu komplexních částic jen nepatrný počet volných složek. To je důvodem, proč nelze v roztoku často dokázat přítomnost jednotlivých komplexotvorných složek.

Pro analytické posuzování komplexotvorné rovnováhy je důležitá znalost rovnovážné koncentrace centrálního iontu nevázaného v komplexu. Protože jsou rovnovážné koncentrace $[\text{M}]$ velmi malé, vyjadřujeme je jejich zápornými dekadickými logaritmy: $\text{pM} = -\log [\text{M}]$ (srovnejte s vodíkovým exponentem pH).

Celková analytická koncentrace iontu M , značená c_{M} , je rovna součtu rovnovážných koncentrací částic nevázaných a vázaných:

$$c_{\text{M}} = [\text{M}] + [\text{ML}]$$

Analogicky platí pro celkovou koncentraci ligandu:

$$c_{\text{L}} = [\text{L}] + [\text{ML}]$$

Stabilitu analyticky významných komplexů zvýšíme přebytkem iontu M nebo ligandu L , čímž se potlačí disociace komplexu na minimum. Pro výslednou koncentraci iontu M , vyjádřenou hodnotou pM , mohou nastat tři případy:

a) **V roztoku komplexu je přebytek iontu M :** Veškerý ligand je vázán v komplexu ML a platí:

$$\begin{aligned} c_{\text{L}} &= [\text{ML}] \quad \text{a dále:} \quad [\text{M}] = c_{\text{M}} - [\text{ML}] = c_{\text{M}} - c_{\text{L}} \\ \text{pM} &= -\log (c_{\text{M}} - c_{\text{L}}) \end{aligned}$$

b) **V roztoku není přebytek žádné ze složek:** V tomto případě zreagovala ekvimolární množství kovu a ligandu, takže platí $c_M = c_L$. V roztoku jsou jen částice ML a rovnovážná koncentrace kovu M je dána stupněm disociace komplexu. Platí: $[M] = [L]$ a dále $[ML] = c_L = c_{ML}$. Dosazením do konstanty stability obdržíme:

$$K_{ML} = \frac{[ML]}{[M]^2} = \frac{c_{ML}}{[M]^2} \quad \text{z čehož:} \quad [M] = \sqrt{\frac{c_{ML}}{K_{ML}}}$$

$$pM = \frac{1}{2} (\log K_{ML} - \log c_{ML})$$

c) **Roztok obsahuje přebytek ligandu L:** Veškerý kov je převeden do komplexu ML a v roztoku je přítomný volný ligand L. Tato směs se chová vůči iontům kovu M jako tlumivá směs. Platí:

$$[M] = \frac{1}{K_{ML}} \cdot \frac{[ML]}{[L]}$$

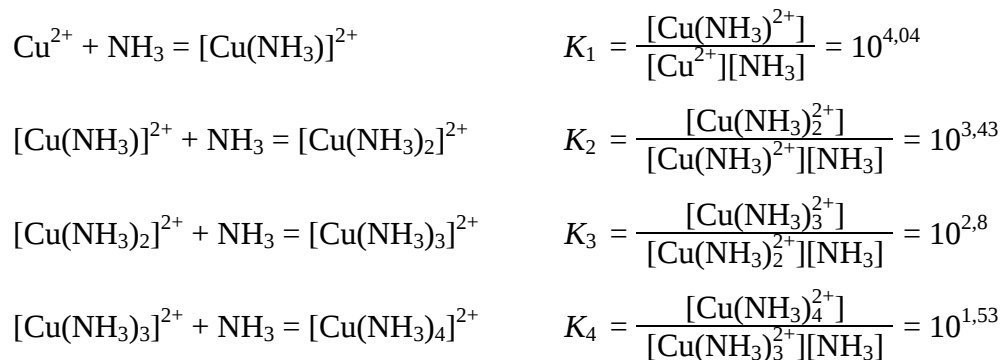
Za předpokladu, že $[ML] = c_M$ (všechn kov přešel do komplexu) a dále, že $[L] = c_L - c_M$, můžeme pro rovnovážnou koncentraci iontu M psát:

$$[M] = \frac{1}{K_{ML}} \cdot \frac{c_M}{c_L - c_M} \quad pM = \log K_{ML} + \log \frac{c_L - c_M}{c_M}$$

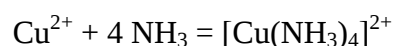
Poslední výraz je obdobou Henderson-Hasselbalchovy rovnice (viz pufr).

Uvedené vztahy, platící pro výpočet pM komplexů se stechiometrií ML (tj. M_1L_1), budou použity pro popis titrační křivky komplexotvorných titrací v kapitole 4.4.1.2.

Vzniká-li reakcí centrálního iontu s ligandem postupně složitější komplex, lze pro každý stupeň definovat příslušnou rovnovážnou konstantu. Např. pro tvorbu tetraamminměďnatého komplexu lze na základě probíhajících reakcí psát:



Konstanty K_1 , K_2 , K_3 a K_4 jsou **dílčí (konsekutivní) konstanty stability**. Pro úhrnnou reakci, vyjádřenou rovnicí:



platí **úhrnná konstanta stability**:

$$\beta_{4(T,I)} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 10^{11,8}$$

definovaná pro teplotu 20°C a iontovou sílu $I = 0,1$. (Číslovka 4 v indexu označuje stechiometrii komplexu, tj. ML_4 .)

Z tvarů dílčích konstant a úhrnné konstanty plyne, že:

$$\beta_4 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$$

Podobně platí pro cyklický komplex (chelát) s ethylendiaminem $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ úhrnná konstanta stability ve tvaru:

$$\beta_{2(\text{T,I})} = K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{en})_2^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][(\text{en})]^2} = 10^{20,4}$$

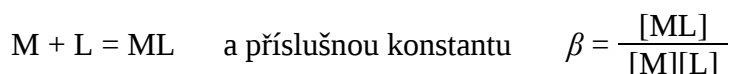
Protože konstanty stability představují velká čísla, udávají se obvykle jejich dekadické logaritmy. Velikost konstanty svědčí o stabilních a nestabilních komplexech, tzn. o zastoupení jejich disociovaných a nedisociovaných částicích v roztoku. Porovnávat stabilitu komplexů na základě přímého srovnání jejich konstant stability je možné pouze u komplexů se stejnou stechiometrií.

V příloze jsou uvedeny některé analyticky významné komplexy kovových iontů s různými ligandy a příslušné hodnoty logaritmu jejich konstant stability. Z tabulky názorně vyplývá, že velmi pevné komplexy vytváří ligand kyanidový. Pokud kovový iont nereaguje s kyanidem, vytváří obvykle nejstabilnější komplex s EDTA (kyselinou ethylendiamintetraoctovou).

4.3 Vliv vedlejších reakcí na komplexotvornou rovnováhu

Mnohé chemické rovnováhy v roztocích jsou ovlivňovány vedlejšími reakcemi, na nichž se podílejí další složky roztoku. Platí to i pro komplexotvorné rovnováhy, které mohou být ovlivňovány vedlejšími reakcemi centrálního iontu i ligandu, např. s ionty amfiprotního rozpouštědla a s ionty nebo molekulami dalších přítomných látek (součástmi tlumivého roztoku, maskovacím činidlem, a pod.), které váží část reagujících složek a odnímají je hlavní reakci.

Uvažujme jednoduchou komplexotvornou rovnováhu:



Pro jednoduchost nejsou uváděny náboje centrálního iontu, resp. ligandu. Uvedená rovnováha může být ovlivněna reakcí iontu M, ligandu L i komplexu ML s dalšími složkami roztoku. Konstanta β je stechiometrickou konstantou hlavní reakce. Označíme-li koncentrace složek M a L, které nejsou vázány v komplexu ML, symboly $[\text{M}']$ a $[\text{L}']$ a koncentraci všech forem komplexu $[\text{ML}']$, můžeme rovnováhu charakterizovat vztahem

$$\beta' = \frac{[\text{ML}']}{[\text{M}'][\text{L}']}$$

kde β' je tzv. **podmíněná konstanta stability** komplexu ML a symboly $[\text{M}']$, $[\text{L}']$ a $[\text{ML}']$ jsou podmíněné koncentrace reagujících látek a komplexu.

Pro podmíněné koncentrace reagujících látek platí:

$$[\text{M}'] = c_{\text{M}} - [\text{ML}'] \quad \text{kde } c_{\text{M}} \text{ je celková (analytická) koncentrace kovového iontu,}$$

$$[\text{L}'] = c_{\text{L}} - [\text{ML}'] \quad \text{kde } c_{\text{L}} \text{ je celková (analytická) koncentrace ligandu;}$$

$$[\text{ML}'] = [\text{ML}] + [\text{MXL}] + [\text{MX}_2\text{L}] + \dots \quad \text{kde X představuje vedlejší ligand, schopný vytvářet smíšené komplexy MXL, atd.}$$

Míru vedlejších reakcí vyjadřujeme pomocí **koefficientů vedlejších reakcí** $\alpha_{\text{M}}(\text{OH}^-)$, $\alpha_{\text{L}}(\text{H}^+)$ a α_{ML} , které představují poměr mezi podmíněnou a rovnovážnou koncentrací reagujících látek. Můžeme psát:

$$\alpha_{\text{M}} = \frac{[\text{M}']}{[\text{M}]} \quad \alpha_{\text{L}} = \frac{[\text{L}']}{[\text{L}]} \quad \alpha_{\text{ML}} = \frac{[\text{ML}']}{[\text{ML}]}$$

Nejčastějšími vedlejšími reakcemi ve vodných roztocích je tvorba hydroxokomplexů iontu M, protonizace ligandu L a tvorba smíšených hydrogen- nebo hydroxokomplexů (nemohou vznikat simultánně; buď v kyselém prostředí vznikají hydrogenkomplexy MHL nebo v alkalickém prostředí hydroxokomplexy M(OH)L).

Za podmínek vedlejších reakcí je nejdůležitějším krokem volba hlavní rovnováhy charakterizací konstanty stability, platné pro dané prostředí a teplotu.

Mezi konstantou stability hlavní rovnováhy β a její podmíněnou hodnotou platí vztah, který lze odvodit dosazením do podmíněné konstanty za podmíněné koncentrace ze vztahů pro koeficienty vedlejších reakcí:

$$\beta' = \beta \frac{\alpha_{ML}(\text{OH}^-, \text{H}^+)}{\alpha_M(\text{OH}^-) \cdot \alpha_L(\text{H}^+)}$$

Protože hodnoty koeficientů vedlejších reakcí jsou $\alpha \geq 1$, může nabývat podmíněná konstanta β' hodnoty maximálně rovné $\beta \cdot \alpha_{ML}(\text{OH}^-, \text{H}^+)$.

Význam podmíněné konstanty stability spočívá v tom, že umožňuje ve spojení s koeficienty vedlejších reakcí definovat přesné experimentální podmínky pro danou komplexotvornou reakci a tím i podmínky jejího analytického využití. Příkladem je optimalizace experimentálních podmínek pro konkrétní chelatometrickou titraci. Při vizuální indikaci bodu ekvivalence musí být v tomto případě splněna podmínka, že hodnota podmíněné konstanty $\beta'(\text{MY})$ nesmí klesnout pod hodnotu 10^8 až 10^9 při celkové koncentraci titrovaného kovu $c_M = 10^{-2}$ až 10^{-3} mol/l. Klesne-li hodnota $\beta'(\text{MY})$ pod uvedenou hodnotu, je titrační křivka nedostatečně strmá a stanovení je zatíženo větší titrační chybou.

Z uvedené podmínky a ze znalosti tabelované stechiometrické konstanty $\beta(\text{MY})$ lze na základě závislosti koeficientů $\alpha(\text{M})$ nebo $\alpha(\text{Y})$ na pH určit rozmezí pH pro stanovení určitých kovů chelatometrickou titrací.

4.4. Komplexotvorné titrace

Základním předpokladem pro využití komplexotvorné reakce v odměrné analýze je rychlá a kvantitativní tvorba rozpustných a dostatečně stabilních komplexů známé stechiometrie.

Tyto požadavky jsou splněny při reakcích chelonů s ionty kovů, kdy se tvoří většinou rychle rozpustné a stabilní cheláty. Toho je využíváno hlavně v odměrné analýze, kdy určitý chelon (aminopolykarbonová kyselina) bývá obvykle titračním činidlem a centrální iont vznikajícího komplexu stanovovaným iontem.

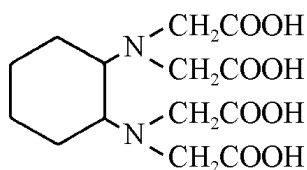
Stabilní a rozpustné komplexy tvoří rovněž rtuťnaté ionty s některými anorganickými anionty, zejména s ionty Cl^- , Br^- , CN^- a SCN^- . V tomto případě je titračním činidlem roztok úplně disociované rtuťnaté soli, např. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ nebo $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ a stanovovanou složkou aniont, vytvářející rozpustnou, ale prakticky nedisociovanou sloučeninu. Na tomto principu je založena tzv. merkurimetrie.

S tvorbou komplexů souvisí dále titrace kyanidů odměrným roztokem dusičnanu stříbrného. Konec titrace však má charakter srážecí titrace, neboť stanovení je ukončeno v okamžiku vzniku sraženiny AgCN , resp. AgI (Liebigova metoda).

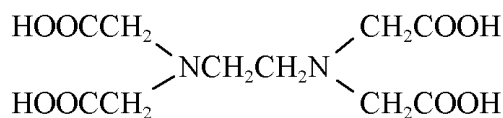
4.4.1 Chelatometrie - titrace odměrným roztokem Chelatonu 3

Skupinu vícedonorových komplexotvorných činidel, vytvářejících cyklické cheláty, představují aminopolykarbonové kyseliny. Jsou to kyselina iminodiotová $\text{HN}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$, kyselina nitrilotrioctová $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$ (NTA, Chelaton 1), 1,2-diamincyklohexan-N,N-

tetraoctová kyselina (DCTA, Chelaton 4) a zejména kyselina ethylendiamintetraoctová (EDTA, Chelaton 2) a dihydrát její disodné soli (Chelaton 3, Ch3, KIII):



kyselina 1,2-diamincyklohexan-*N,N'*-tetraoctová



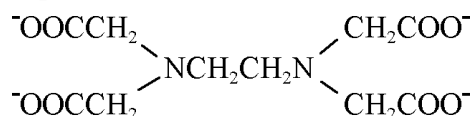
kyselina ethylendiamintetraoctová (EDTA)

Protože jde vesměs o vícesytné protolyty, bude jejich disociační rovnováha záviset na *pH*. Z hlediska jejich využití jako titračních činidel budou optimální takové podmínky, kdy jsou v roztoku maximálně protolyzované.

4.4.1.1. Analytické vlastnosti Chelatonu 3

Analyticky nejvýznamnější aminopolykarbonovou kyselinou, jejíž komplexotvorných vlastností je využíváno v různých oblastech analytické chemie, je 1,2-diaminoethan-tetraoctová kyselina, nazývaná též **kyselina ethylendiamintetraoctová**, zkráceně **EDTA**. Je označována různými obchodními názvy - Komplexon, Versen, Titriplex. V ČR se označuje jako Chelaton 2 a dihydrát její disodné soli jako Chelaton 3.

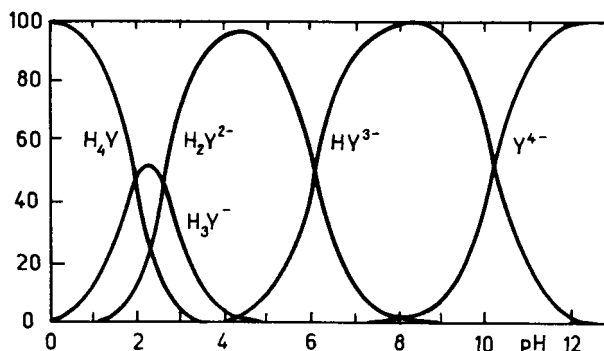
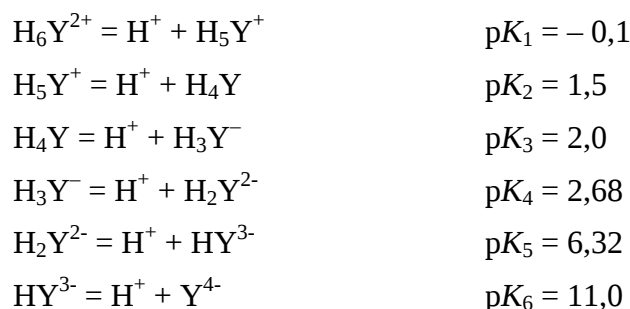
Vedle zkráceného označení EDTA, které bude v dalším textu používáno i pro ethylendiamintetraoctový aniont, se setkáváme v odborné literatuře se symbolem H_4Y . Aniont Y^{4-} pak znamená plně deprotonizovaný zbytek molekuly kyseliny, tj.:



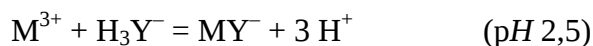
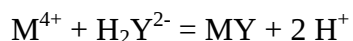
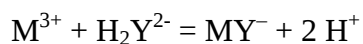
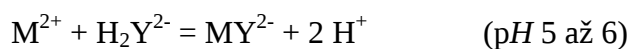
Disodná sůl $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ je látkou používanou především jako titrační činidlo.

V závislosti na *pH* mohou ionty H_2Y^{2-} přecházet na různě protonizovanou formu: při *pH* < 2,5 vznikají částice H_3Y^- a H_4Y , v silně kyselém prostředí až H_5Y^+ a H_6Y^{2+} , při *pH* 3 až 6 převládají ionty H_2Y^{2-} , při *pH* 7 až 10 je v roztoku monoprotizovaný iont HY^{3-} a při *pH* > 11 převládá úplně deprotonovaná forma Y^{4-} .

Jednotlivým disociačním formám odpovídají následující disociační rovnováhy a jim příslušné disociační konstanty:



Uvedené různě protonizované formy EDTA reagují s kovovými ionty v poměru 1 : 1 za současného uvolnění protonů, jak ukazují následující obecná schemata:



Vznikající cheláty vykazují rozdílnou stálost a jejich konstanty stability se pohybují v širokém rozmezí (10^8 až 10^{30}). Ve všech případech však vznikají cheláty v jediném reakčním stupni při zachování stechiometrie 1 : 1, což zjednodušuje stechiometrické výpočty v odměrné analýze.

Stabilita komplexů EDTA je značně závislá na *pH*. Proto je třeba eliminovat vliv vznikajících protonů při titraci úpravou titrovaných roztoků vhodnými pufrů. Běžně používanými pufrů v chelatometrii jsou amonný pufr pro *pH* 9 až 10 (směs $NH_3 + NH_4Cl$), octanový pufr pro *pH* 4 až 5 (směs $CH_3COOH + CH_3COONa$) a urotropin pro *pH* 5 až 6.

Volba *pH* je závislá na vlastnostech stanovovaného iontu a na indikátoru použitém pro vizuální indikaci bodu ekvivalence.

Odměrné roztoky Chelatonu 3 ($Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$) se připravují v koncentracích 0,1 až 0,005 mol/l. K přechovávání odměrných roztoků se doporučují polyethylenové láhve (ze skleněných nádob je časem vyluhován vápník).

Vysoká čistota Chelatonu 3 dovoluje přípravu odměrných roztoků bez standardizace. Pro kontrolu koncentrace odměrných roztoků se doporučuje krystalický chlorid olovnatý nebo dusičnan olovnatý, případně čistý kovový zinek, které splňují požadavky základních látek.

4.4.1.2. Titrační křivky chelatometrických titrací

Průběh chelatometrické titrace lze sledovat potenciometricky pomocí iontově selektivních elektrod. Vynesením naměřených potenciálů do grafu proti spotřebě titračního činidla získáme titrační křivku, jejíž vyhodnocení je obdobné jako u neutralizačních titrací. Průběh titrační křivky vykazuje v okolí ekvivalence skok, jehož strmost a velikost závisí na stabilitě vznikajícího komplexu stanovovaného kovu s titračním činidlem.

Dosažení bodu ekvivalence je většinou sledováno vizuálně pomocí **metalochromních indikátorů**.

Teoretický průběh titrační křivky lze získat na základě funkčního vztahu mezi *pM* (tj. $-\log [M]$) a spotřebou titračního činidla. Pro popis průběhu titrační křivky použijeme zjednodušeného postupu a určíme rovnovážné koncentrace volných iontů stanovovaného kovu v několika základních bodech křivky: (1) na počátku, tj. před přidáním titračního činidla (titrantu); (2) před dosažením bodu ekvivalence; (3) v ekvivalenci; (4) za bodem ekvivalence a (5) v bodě dvojnásobné ekvivalence.

(1) Počátečním bodem titrační křivky je bod, v němž je *pM* dáno analytickou koncentrací stanovovaného kovu, tzn.:

$$[M] = c_M; \quad pM = -\log c_M$$

(2) Od prvních přídavek titračního činidla až do bodu ekvivalence je v roztoku přebytek dosud neztitrovaného kovu. Okamžitá koncentrace kovu se vypočte jako rozdíl původní analytické koncentrace a koncentrace přidaného titračního činidla:

$$[M] = c_M - c_L$$

Pro okamžitou koncentraci kovu platí:

$$c_M = \frac{c_{M,0} \cdot V_{M,0}}{V_{M,0} + V_L}$$

kde $c_{M,0}$ je počáteční koncentrace stanovovaného kovu v původním objemu $V_{M,0}$.

Pro koncentraci přidaného titračního činidla platí:

$$c_L = \frac{c_{L,0} \cdot V_L}{V_{M,0} + V_L}$$

kde $c_{L,0}$ je analytická koncentrace titračního činidla, V_L je okamžitá spotřeba titračního činidla.

(3) V bodě ekvivalence je převeden veškerý stanovovaný kov do komplexu ML, rovněž veškeré spotřebované titrační činidlo je vázáno v komplexu ML. Podle stability vzniklého komplexu bude v roztoku větší nebo menší rovnovážná koncentrace kovu [M], rovná rovnovážné koncentraci ligandu [L]. Koncentrace obou složek však bude nesrovnatelně menší než koncentrace nedisociovaného komplexu [ML], což lze vyjádřit následovně:

$$[ML] \gg [M] = [L]$$

Koncentrace vzniklého komplexu je prakticky rovna původní analytické koncentraci titrovaného kovu c_M ve výsledném objemu $V_{M,0} + V_L$. Platí:

$$[ML] = c_M$$

Dosazením do výrazu pro konstantu stability obdržíme:

$$\beta_{ML} = \frac{c_M}{[M]^2} \quad pM = \frac{1}{2} (\log \beta_{ML} - \log c_M)$$

(4) Za bodem ekvivalence je v roztoku směs komplexu ML a přebytkového titračního činidla L, která se chová vůči iontům M jako **tlumivá směs**.

Z konstanty stability komplexu platí pro rovnovážnou koncentraci [M]:

$$[M] = \frac{1}{\beta_{ML}} \cdot \frac{[ML]}{[L]}$$

Předpokládáme-li, že všechny stanovovaný kov přešel do komplexu, pak koncentrace komplexu $[ML] = c_M$. Dále předpokládáme, že koncentrace nadbytečného ligandu je v každém okamžiku rovna:

$$[L] = c_L - c_M$$

Po dosazení můžeme psát:

$$[M] = \frac{1}{\beta_{ML}} \cdot \frac{c_M}{c_L - c_M} \quad \text{a dále:} \quad pM = \log \beta_{ML} + \log \frac{c_L - c_M}{c_M}$$

(5) V bodě dvojnásobné ekvivalence, v němž se posuzuje výška titračního skoku, je koncentrace nadbytečného titračního činidla, tj. ligandu, rovna koncentraci přítomného komplexu, tj. $[L] = [ML]$. Dosazením do konstanty stability obdržíme pro rovnovážnou koncentraci kovového iontu jednoduchý vztah:

$$\beta_{ML} = \frac{1}{[M]} \quad \text{a dále:} \quad pM = \log \beta_{ML}$$

Pro názornost je propočítán průběh titrační křivky při titraci 20 ml roztoku hořečnaté soli o koncentraci 0,01 mol/l odměrným roztokem Chelatonu 3 o koncentraci 0,02 mol/l.

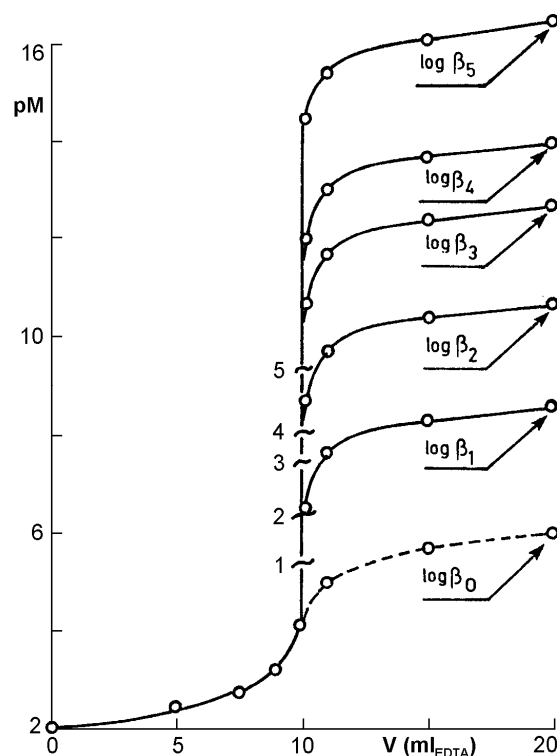
Konstanta stability vznikajícího chelatonátu hořečnatého má hodnotu $10^{8,6}$, její dekadický logaritmus $\log \beta = 8,6$. Vypočtené hodnoty pM jsou pro jednotlivé přídavky chelatonu uvedeny v následující tabulce.

Ch 3 [ml]	celk. objem [ml]	koncentrace [mol/l]	pM
0,0	20,0	$1,00 \cdot 10^{-2}$	2,00
5,0	25,0	$4,00 \cdot 10^{-3}$	2,40
7,5	27,5	$1,82 \cdot 10^{-3}$	2,74
9,0	29,0	$6,90 \cdot 10^{-4}$	3,16
9,9	29,9	$6,70 \cdot 10^{-5}$	4,17
10,0	30,0	$4,07 \cdot 10^{-6}$	5,39
10,1	30,1	$2,51 \cdot 10^{-7}$	6,60
11,0	31,0	$2,50 \cdot 10^{-8}$	7,60
15,0	35,0	$5,01 \cdot 10^{-9}$	8,30
20,0	40,0	$2,50 \cdot 10^{-9}$	8,60

Titrační křivky chelatometrických stanovení iontů:

- 1) Mg^{2+} (pT_1 ; $\log \beta_1 = 8,6$)
- 2) Ca^{2+} (pT_2 ; $\log \beta_2 = 10,7$)
- 3) V^{2+} (pT_3 ; $\log \beta_3 = 12,7$)
- 4) Mn^{2+} (pT_4 ; $\log \beta_4 = 14,0$)
- 5) Zn^{2+} (pT_5 ; $\log \beta_5 = 16,5$)

Titrováno 20 ml 0,01 M roztoku kovu 0,02 M Ch 3.



Vypočteným bodům odpovídá titrační křivka s titračním exponentem (1) a s vyznačením pM v bodě dvojnásobné ekvivalence hodnotou $\log \beta_1$. Pro porovnání průběhů titračních křivek, odpovídajících tvorbě stabilnějších chelatonátů, jsou na obrázku sestaveny křivky při titraci iontů Ca^{2+} s titračním exponentem (2) a $\log \beta_2$, iontů V^{2+} (3) s $\log \beta_3$, iontů Mn^{2+} (4) s $\log \beta_4$ a iontů Zn^{2+} (5) s $\log \beta_5$. Z obrázku je zřejmé, že titrační křivky iontů, tvořících cheláty s hodnotou $\log \beta(MY) \geq 10$, jsou svým průběhem podobné titračním křivkám silných kyselin titrovaných silnými zásadami.

Při titracích iontů tvořících slabší komplexy (čárkovaná křivka pro $\log \beta_0 = 6$) by byla stanovení zatížena velkou titrační chybou v důsledku malých změn pM v okolí bodu ekvivalence.

Titrační skok pM, určený obvykle v bodě dvojnásobné ekvivalence, má obecně hodnotu:

$$\Delta pM = \log \beta_{ML} + \log c_M$$

Z křivek je dále patrné, že stejný přírůstek titračního činidla vyvolá tím větší změnu pM, čím stabilnější komplex vzniká.

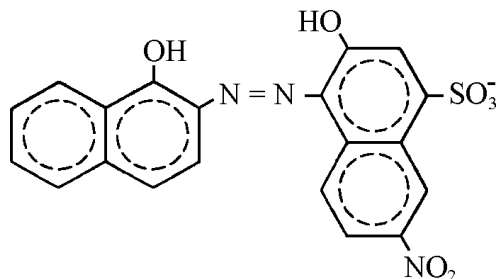
4.4.2 Metalochromní indikátory

Nejčastěji se k určení bodu ekvivalence chelatometrických titrací používají vhodné **metalochromní indikátory**. Jsou to zpravidla slabé kyseliny nebo báze, které tvoří s titrovaným kovem **indikátorový komplex**, jehož zbarvení je odlišné od zbarvení volného indikátoru v daném prostředí.

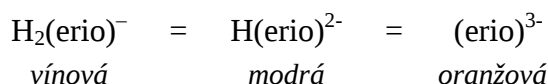
Podmínkou pro využití určitého metalochromního indikátoru k vizuální indikaci bodu ekvivalence je menší stabilita jeho komplexu s iontem kovu ve srovnání se stabilitou komplexu titračního činidla s tímto iontem. Musí platit:

$$\beta(\text{MY}) > \beta(\text{MInd})$$

Do tvorby komplexů s kovovým iontem se zapojují charakteristické funkční skupiny indikátoru a obvykle vznikají barevné cyklické cheláty. Např. **eriochromová čerň T** je azolátkou se dvěma dusíkovými donorovými atomy a dvěma hydroxyskupinami, které se stávají donory elektronů až po deprotonizaci:



Eriochromová čerň T má charakter acidobazického indikátoru se třemi barevnými acidobazickými přechody (symbolicky je eriochromová čerň T označena H_3erio):



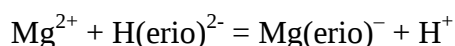
V praxi se využívá především prvních dvou disociačních stupňů, tzn. diprotonizované a monoprotionizované formy. Modrá forma $\text{H}(\text{erio})^{2-}$ se vyskytuje v rozsahu pH 7,5 až 10,5 a vytváří s řadou dvojmocných kationtů vínově červené indikátorové komplexy (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , a pod.), kde je kov vázán dusíkovými a kyslíkovými atomy.

Obecně lze funkci metalochromního indikátoru popsat následovně: Přídavkem malého množství indikátoru k titrovanému roztoku utvoří ekvivalentní část stanovovaného kovového iontu barevný indikátorový komplex, větší část stanovovaného iontu zůstává v roztoku jako volná. Většinou vyžaduje tvorba indikátorového komplexu poměrně přesné dodržení pH , a proto je nutno pH titrovaného roztoku nastavit vhodným pufrem nebo jiným činidlem.

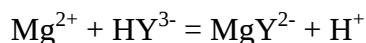
Při vlastní titraci Chelatonem 3 jsou nejprve vázány do chelatonátu volné kovové ionty. Po jejich vytitrování rozruší titrační činidlo indikátorový komplex a váže do pevnějšího komplexu i ionty vázané zpočátku v indikátorovém komplexu. Tím současně přejde indikátor na původní formu, jejíž zbarvení při daném pH indikuje dosažení ekvivalence.

Popsané děje lze schematicky znázornit na příkladu stanovení hořečnatých iontů následujícími rovnicemi:

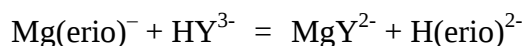
- a) Tvorba indikátorového komplexu v prostředí amoniakálního pufru o pH 9 až 10 (počáteční zbarvení roztoku je vínově červené):



- b) Titrace volných iontů Mg^{2+} Chelatonem 3 (bez barevné změny):



- c) Těsně před ekvivalencí (přechod vínově červeného indikátorového komplexu na modrý volný indikátor):



Konec titrace je určen vznikem čistě modrého zbarvení, které vyvolají 1 až 2 kapky titračního činidla.

Na průběhu titračních křivek chelatometrických titrací bylo ukázáno, že titrační skok roste s hodnotou konstanty stability příslušného chelatonátu. Tím je rovněž dána velikost změny

pM v okolí bodu ekvivalence. Správná titrace předpokládá, že se konec titrace co nejvíce blíží bodu ekvivalence.

Protože je obvykle konec titrace indikován v okamžiku maximální barevné změny roztoku, kdy je poměr rovnovážných koncentrací indikátorového komplexu, v našem případě Mg(erio)^- a volného indikátoru H(erio)^{2-} , roven jedné, platí:

$$[\text{Mg(erio)}^-] = [\text{H(erio)}^{2-}] \quad \text{a dále:} \quad \text{pM} = \log \beta(\text{Mg(erio)}^-)$$

Pro pM v bodě ekvivalence bylo odvozeno:

$$\text{pM} = \frac{1}{2} (\log \beta(\text{MgY}^{2-}) - \log c(\text{Mg}^{2+}))$$

Předpokládáme dále, že pro správný konec titrace musí platit:

$$\text{pM} = \text{pM}_{\text{k.t.}}$$

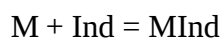
takže platí zároveň:

$$\log \beta(\text{Mg(erio)}^-) = \frac{1}{2} (\log \beta(\text{MgY}^{2-}) - \log c(\text{Mg}^{2+}))$$

Výsledný výraz potvrzuje již dříve uvedený požadavek pro vizuální indikaci bodu ekvivalence, aby stabilita indikátorového komplexu při přímé titraci byla menší než stabilita chelatonátu titrovaného kovu s titračním činidlem.

Pro metalochromní indikátory lze odvodit výraz pro jejich funkční oblast, tzn. oblast jejich barevné přeměny. Podobně jako při odvození funkční oblasti acidobazických indikátorů vycházíme opět z podmínky postřehu barevné změny, odpovídající barevnému přechodu indikátorového komplexu na zbarvení volného indikátoru.

Komplexotvorná rovnováha indikátorového systému je vyjádřena schematem:



a odpovídající konstantou stability indikátorového komplexu:

$$\beta(\text{MInd}) = \frac{[\text{MInd}]}{[\text{M}][\text{Ind}]}$$

Počátek barevné změny titrovaného roztoku postřehneme při poměru obou forem:

$$\frac{[\text{MInd}]}{[\text{Ind}]} = \frac{90}{10} \approx 10$$

a konec barevné přeměny při poměru obráceném, to je:

$$\frac{[\text{MInd}]}{[\text{Ind}]} = \frac{10}{90} \approx 0,1$$

Dosazením obou poměrů do vztahu pro výpočet konstanty stability obdržíme po zlogaritmování vztah pro pM:

$$\text{pM} = \log \beta(\text{MInd}) \pm 1$$

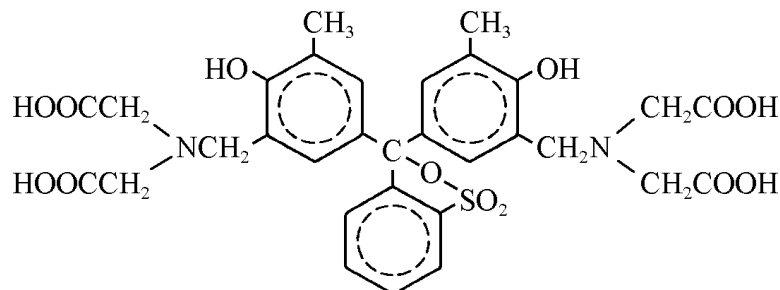
který udává **funkční oblast metalochromního indikátoru**.

Protože většina metalochromních indikátorů reaguje velmi citlivě už na malé změny koncentrace kovového iontu a protože je tato změna při chelatometrických titracích velmi výrazná, není volba vhodného metalochromního indikátoru ve srovnání s volbou indikátorů acidobazických žádným problémem.

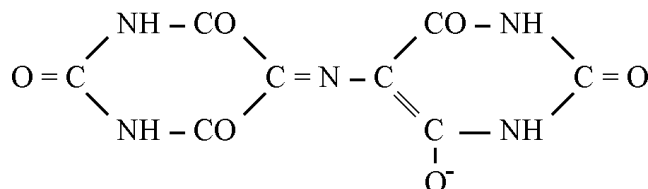
Mezi velmi často používané metalochromní indikátory patří z řady sulfonftaleinů např. **xylenolová oranž**, jejíž roztok je v kyselém prostředí citronově žlutý a v alkalickém prostředí

červenofialový. Tento indikátor umožňuje titrační stanovení kovových iontů v prostředí HNO_3 (např. stanovení Bi^{3+} při pH 1 až 2, nebo thorium při pH 2,5 až 3,5), rovněž však v prostředí slabě kyselém, upraveném octanovým pufrům nebo urotropinem na pH 5 až 6 (stanovení iontů Pb^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , atd.). Toho lze využít při následné titraci směsi kovů.

Chelatotvorné vlastnosti **xylenolové oranže** jsou dány větším počtem donorových atomů v molekule, jak ukazuje strukturní vzorec tohoto indikátoru:



Mezi indikátory tohoto typu patří dále fenolová červeň a kresolová červeň. Pro titrace v silně alkalickém prostředí se často používá amonná sůl purpurové kyseliny - **murexid**:



Tento indikátor tvoří např. s ionty Ca^{2+} červenofialový komplex a s ionty Ni^{2+} , Cu^{2+} a Co^{2+} komplexy žluté. Konec titrace je indikován vznikem modrofialového až modrého zbarvení, které přísluší volnému indikátoru v alkalickém prostředí.

4.4.3 Typy chelatometrických titrací

Odměrná stanovení Chelatonem 3 se provádějí jak přímou titrací, tak nepřímou i zpětnou. Pro některé z nepřímých titrací se používá termín vytěšňovací titrace.

a) **Přímou titrací** se stanovují zejména dvojmocné kationty v pufovaném alkalickém a slabě kyselém prostředí. Je to nejčastěji používaný typ stanovení. Zvláštní případ přímých titrací představují **následné titrace** umožňující stanovení kationtů ve směsích. Provádí se buď z jediného podílu vzorku a nebo ze dvou alikvotních podílů. Příkladem stanovení dvou kovů z jediného podílu je titrace iontů Bi^{3+} a Pb^{2+} na xylenolovou oranž. Nejprve se ztitruje v kyselém prostředí iont Bi^{3+} a po úpravě pH na 5 až 6 se v témže roztoku titruje iont Pb^{2+} (princip byl vysvětlen v kapitole 4.4.2.).

Ze dvou alikvotních podílů se stanovuje např. směs iontů Pb^{2+} a Zn^{2+} nebo směs Mg^{2+} a Ca^{2+} . V prvním případě se ztitruje v prvním podílu suma obou iontů na xylenolovou oranž v prostředí urotropinu ($\text{Pb}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$), ve druhém podílu se zamaskuje zinečnatý iont 1,10-fenanthrolinem a ztitruje se pouze olovnatý iont. Z rozdílu spotřeb se určí spotřeba odpovídající iontu Zn^{2+} .

V kombinaci iontů $\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$ se ztitruje suma obou iontů v amoniakálním prostředí za použití eriochromové černi T, ve druhém podílu se alkalickým hydroxidem vysráží hydroxid hořečnatý a ve vzniklé suspenzi se ztitrují na murexid volné ionty Ca^{2+} . Rozdíl spotřeb odpovídá obsahu Mg^{2+} .

b) **Nepřímou titrací** lze stanovit kovový iont, který sice nelze chelatometricky titrovat, který však vytváří s vhodným chelatometricky stanovitelným kationtem sraženinu podvojně soli. Po

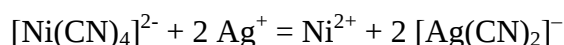
odfiltrování, promytí a rozpuštění sraženiny lze stanovit obsah druhého kationtu a jeho prostřednictvím nepřímo i prvního iontu. Příkladem je stanovení sodného iontu, který vytváří potrojný octan uranylo-zinečnato-sodný $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. V této sraženině lze stanovit zinek a z jeho obsahu vypočítat obsah sodíku v původním roztoku před srážením.

Zvláštním případem nepřímé titrace je **vytěšňovací titrace**, která je založena na rozdílné stabilitě chelatonátů různých kovů. Jak vyplývá z přehledu komplexů kovových iontů s různými ligandy, vytváří většina kovů s Chelatonem 3 stabilnější komplexy než hořečnaté nebo zinečnaté ionty. Toho lze využít ke stanovení kovů, pro které nemáme vhodný indikátor nebo které se při pH titrace snadno vylučují z roztoku.

Obvykle se k roztoku chelatonátu hořečnatého nebo zinečnatého odměří analyzovaný vzorek. Ekvivalentní množství vytěsněných iontů Mg^{2+} nebo Zn^{2+} se ztitruje na vhodný indikátor odměrným roztokem Chelatonu 3. Stanovení lze vyjádřit následujícími reakcemi:



Dalším příkladem je stanovení stříbra, které nelze přímo titrovat chelatometricky. Postupujeme tak, že k roztoku kyanokomplexu niklu přidáme roztok vzorku, obsahujícího ionty Ag^+ . Proběhne reakce:



Chelatonem 3 pak ztitrujeme ekvivalentní množství niklu a ze známé stechiometrie vypočteme obsah stříbra ve vzorku.

c) **Zpětné titrace (retitrace)** využívají rovněž poměrně malé stability chelatonátů Mg^{2+} a Zn^{2+} ve srovnání s chelatonáty jiných kovových iontů. Ke vzorku se přidává známý objem odměrného roztoku Chelatonu 3 a jeho přebytek se **retitruje** odměrným roztokem hořečnaté nebo zinečnaté soli. Uvedený postup je vhodný pro stanovení kovů, které netvoří se známými indikátory indikátorové komplexy nebo naopak s nimi tvoří komplexy stabilnější, než s titračním činidlem. Příkladem jsou ionty Al^{3+} , vytvářející s většinou používaných indikátorů velmi pevné komplexy, nerozložitelné Chelatonem 3.

Další variantou je titrace přebytku kationtu, který byl součástí srážecího činidla při stanovení určitého aniontu. Příkladem je titrace nadbytečných barnatých iontů po vysrážení síranu ve formě BaSO_4 . Obdobně lze titrovat přebytek komplexotvorného kationtu. Např. při stanovení kyanidu se využívá schopnosti nikelnatých iontů vytvářet stabilní tetrakyanonikelnatan $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ působením odměrného roztoku iontu Ni^{2+} , jehož přebytek se ztitruje chelatometricky.

4.4.4 Merkurimetrie - titrace odměrným roztokem Hg^{2+}

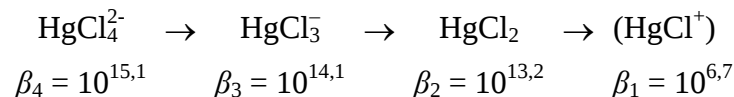
Merkurimetrické titrace jsou založeny na reakci rtuťnatých iontů s anionty, které vytvářejí rozpustné, ale velmi málo disociované rtuťnaté sloučeniny. Jsou to především ionty Cl^- , Br^- , CN^- a SCN^- .

Jako titrační činidlo se používá odměrný roztok dusičnanu nebo chloristanu rtuťnatého. Ke standardizaci odměrných roztoků je vhodný chlorid sodný.

K indikaci bodu ekvivalence se používá nitroprussid sodný $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ (podle **Votočka**), kdy první přebytečná kapka titračního činidla vyvolá vznik bílého, opalizujícího zákalu nitroprussidu rtuťnatého, zřetelného zvláště dobře proti černému pozadí.

Druhý způsob využívá jako indikátor difenylkarbazid nebo difenylkarbazon (podle **Dubského a Trtílka**), které tvoří po dosažení bodu ekvivalence s rtuťnatými ionty rozpustný fialový komplex.

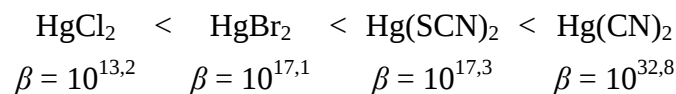
Vlastní merkurimetrické titrace jsou spojeny s postupnou tvorbou rozpustných komplexů různé stability. Např. při titraci chloridových iontů vznikají následující komplexy:



Hodnoty konstant β_4 až β_2 svědčí o pozvolném poklesu stability nedisociovaných sloučenin až do stechiometrie 2 : 1 (vznik HgCl_2), kdy další přidavek titračního činidla předpokládá vznik příliš slabého komplexu, tzn. prudký pokles pM . Místo příliš slabého komplexu HgCl^+ však vzniká buď bílá opalescence nitroprussidu rtuťnatého nebo fialový komplex difenylkarbazidu s rtuťnatými ionty. Oba indikátory proto v okamžiku dosažení stechiometrie $\text{Hg} : \text{X} = 1 : 2$ indikují konec titrace, kdy pro všechny uvedené anionty platí při výpočtu jejich obsahu na základě spotřeby titračního činidla poměr látkových množství:

$$n(\text{Hg}^{2+}) = \frac{1}{2} n(\text{X}^-)$$

Z této úvahy zároveň vyplývá, že předpokládaný teoretický průběh titrační křivky má v porovnání s chelatometrickou titrační křivkou opačný průběh, tzn. v okolí bodu ekvivalence prudce poklesne hodnota pM (vzroste koncentrace Hg^{2+} v roztoku) a titrační křivka svým průběhem připomíná křivku titrace zásady silnou kyselinou. Strmost titračních křivek aniontů, titrovatelných rtuťnatou solí, roste se stoupající stabilitou vznikajících nedisociovaných rtuťnatých solí, jak ukazuje následující řada:

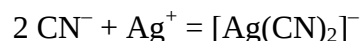


Na principu merkurimetrických titrací je založena **titrace rtuťnatých iontů** odměrným roztokem thiokyanatanu amonného nebo draselného. Její průběh však připomíná chelatometrickou titraci. Dosažení bodu ekvivalence při stechiometrii $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ je indikováno železitými ionty, které vytvoří po dosažení bodu ekvivalence krvavě červené zbarvení roztoku způsobené komplexním iontem $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$.

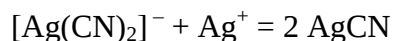
Merkurimetrické titrace je využíváno rovněž v organické analýze pro **stanovení chloru Schönigerovou metodou**. Organická látka, zabalená v bezpopelném, chloruprostém filtračním papíře, se spálí v atmosféře kyslíku nad absorpčním alkalickým roztokem peroxidu vodíku v kuželové baňce, do jejíhož zábrusu je zataven platinový drátek pro upevnění navážky vzorku. Spálením vzniklý elementární chlor se v absorpčním roztoku zredukuje na chloridový iont, který se ztitruje chloristanem rtuťnatým na difenylkarbazid jako indikátor. Pro vyloučení případné systematické chyby se provádí tzv. slepý pokus za stejných podmínek jako vlastní stanovení, spaluje se však samotný filtrační papír bez vzorku. Zjištěná spotřeba rtuťnaté soli, obvykle blízká nule, se pak odečítá od spotřeby při vlastním stanovení halogenu v organické látce. Schönigerova metoda je vhodná pro stanovení chloru i bromu, který se po spálení absorbuje za vzniku iontu Br^- .

4.4.5 Argentometrická titrace kyanidů podle Liebiga

S tvorbou komplexů souvisí titrace kyanidů odměrným roztokem AgNO_3 . Do bodu ekvivalence se uplatňuje komplexotvorná reakce:



Teprve po úplném převedení iontů CN^- do stabilního kyanostříbrnanového komplexu ($\log \beta_2 = 20,5$) vznikne prvním nadbytkem stříbrných iontů zákal kyanidu stříbrného:



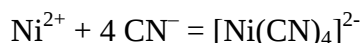
Pro titrační stechiometrii platí:

$$n(\text{Ag}^+) = \frac{1}{2} n(\text{CN}^-)$$

Podstatného zvýraznění konce titrace se dosáhne přidavkem jodidu draselného, který v ekvivalenci utvoří s první nadbytečnou kapkou titračního činidla žlutou sraženinu AgI. Titrace se obvykle provádí v amoniakálním nebo alkalickém prostředí, v němž je AgI nerozpustný.

Na principu Liebigovy metody je založeno nepřímé stanovení kovových iontů, které tvoří s kyanidem dostatečně stabilní kyanokomplexy.

Jako příklad uvedeme stanovení nikelnatých iontů, které reagují s přebytkem odměrným roztokem KCN za vzniku tetrakyanonikelnatanového komplexu ($\log \beta_4 = 30,2$) podle rovnice:



Zpětnou titrací nespotečovaného kyanidu odměrným roztokem AgNO_3 se určí látkové množství kyanidu, odpovídající přítomnému nikelnatému iontu.

Při výpočtu obsahu niklu ve vzorku je třeba uvážit obě komplexotvorné rovnováhy a jim odpovídající stechiometrii:

$$n(\text{Ni}^{2+}) = \frac{1}{4} n(\text{CN}^-) \quad \text{a} \quad n(\text{Ag}^+) = \frac{1}{2} n(\text{CN}^-)$$

Vzorové příklady komplexometrické stechiometrie

I. Příprava a standardizace odměrných roztoků Chelatonu 3, příklady stanovení

Příklad: Ke standardizaci odměrného roztoku EDTA bylo naváženo 0,7420 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, rozpuštěno v odměrné baňce o obsahu 100 ml a doplněno po značku. Z tohoto zásobního roztoku základní látky bylo odpipetováno 10 ml a po zředění na 80 až 100 ml a úpravě pH přidavkem urotropinu bylo titrováno roztokem EDTA na indikátor xylenolovou oranž. Spotřeba v bodě ekvivalence činila 11,2 ml. Vypočítejte látkovou koncentraci odměrného roztoku titračního činidla.

Řešení: $n(\text{EDTA}) = n(\text{Pb}^{2+}) = m / M = 0,0742 / 331,23 = 2,24 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

$$c(\text{EDTA}) = n / V = 2,24 \cdot 10^{-4} / 11,2 \cdot 10^{-3} = \mathbf{0,0200 \text{ mol/l}}$$

Příklad: a) Kolik g dihydrátu disodné soli kyseliny ethylendiamintetraoctové ($M = 372,24 \text{ g/mol}$) je třeba navážít na přípravu 500 ml empirického roztoku, aby jeho 1 ml odpovídal $100 \mu\text{g Ca}^{2+}$ ($M(\text{Ca}) = 40,08 \text{ g/mol}$)?

b) Vypočítejte látkovou koncentraci připraveného zásobního roztoku EDTA.

c) Doporučte vhodný indikátor a úpravu prostředí při titraci iontů Ca^{2+} .

Řešení: (a) 1 ml EDTA má odpovídat $100 \mu\text{g Ca}^{2+}$, tzn. $500 \text{ ml EDTA} = 0,05 \text{ g Ca}^{2+}$

$$n(\text{EDTA}) = n(\text{Ca}^{2+}) = 0,05 / 40,08 = 1,247 \cdot 10^{-3} \text{ mol, tj. } \mathbf{0,4644 \text{ g Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$$

(b) $c(\text{EDTA}) = 1,247 \cdot 10^{-3} / 0,5 = \mathbf{2,494 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}}$

(c) Pro chelatometrické stanovení iontů Ca^{2+} je vhodná eriochromová čerň T v prostředí amoniakálního pufru nebo murexid v silně alkalickém prostředí, upraveném hydroxidem sodným (pH 10).

Příklad: a) Vypočítejte látkové množství iontů Al^{3+} ve 100 ml zásobního roztoku vzorku, bylo-li pipetováno 10 ml vzorku, přidáno 20 ml 0,02 M roztoku EDTA a na zpětnou titraci nadbytečného chelatonu bylo spotřebováno 12,5 ml 0,02 M roztoku $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. $M(\text{Al}) = 26,98 \text{ g/mol}$.

b) Napište reakce vystihující uvažované stanovení a navrhněte vhodný indikátor a úpravu prostředí.

Řešení: (a) $n(\text{Al}^{3+}) = n(\text{EDTA}) = (20 \cdot 10^{-3} \cdot 0,02 - 12,5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,02) \cdot 10 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

(b) $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} = \text{AlY}^- + 2 \text{H}^+$

$\text{H}_2\text{Y}^{2-}(\text{nadbytečný}) + \text{Pb}^{2+} = \text{PbY}^{2-} + 2 \text{H}^+$

$\text{Pb}^{2+} + \text{XO} = \text{Pb}(\text{XO})$ červenofialový indikátorový komplex xylenolové oranže s Pb^{2+}

Před titrací nadbytečné EDTA se upraví reakční roztok urotropinem na pH 5 až 5,5. Konec titrace indikuje ostrý přechod žlutého zbarvení ve zbarvení fialové.

Příklad: Slitina obsahující Bi a Pb vedle dalších kovů byla analyzována za účelem stanovení obsahu Bi a Pb. Navážka 1,6350 g vzorku byla převedena do roztoku a po vhodné úpravě bylo získáno 250 ml zásobního vzorku, obsahujícího sledované ionty Bi^{3+} a Pb^{2+} . K vlastní titraci bylo pipetováno 25,00 ml zásobního roztoku a při pH 1 až 2 byl titrován iont Bi^{3+} na xylenolovou oranž. Konec titrace byl indikován při spotřebě 10,30 ml 0,02 M EDTA. Po úpravě pH ztitrovaného roztoku urotropinem bylo v titraci pokračováno a druhý konec titrace byl zjištěn při celkových 17,50 ml 0,02 M EDTA. Vypočítejte obsah obou kovů v % v analyzovaném materiálu, je-li $M(\text{Bi}) = 209 \text{ g/mol}$ a $M(\text{Pb}) = 207,21 \text{ g/mol}$.

Řešení: $n(\text{Bi}^{3+}) = 10,3 \cdot 10^{-3} \cdot 0,02 \cdot 10 = 2,06 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$, tj. 0,4305 g, tj. **26,33 %**.

$n(\text{Pb}^{2+}) = (17,5 - 10,3) \cdot 10^{-3} \cdot 0,02 \cdot 10 = 1,44 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$, tj. 0,2984 g, tj. **18,36 %**

II. Standardizace odměrného roztoku Hg^{2+} , příklady merkurimetrických stanovení

Příklad: Na standardizaci odměrného roztoku $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ bylo naváženo 1,6015 g chloridu sodného (základní látka) a rozpuštěno na objem 500 ml. Do titrační baňky bylo odpipetováno 25,00 ml zásobního roztoku NaCl, přidáno několik kapek nitroprusidu sodného a titrováno roztokem $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ do vzniku bílé opalescence. Spotřeba činila 13,70 ml. Vypočítejte látkovou koncentraci roztoku dusičnanu rtuťnatého.

Řešení: Titrace probíhá podle rovnice: $\text{Hg}^{2+} + 2 \text{Cl}^- = \text{HgCl}_2$, takže platí:

$$n(\text{Hg}^{2+}) = \frac{1}{2} n(\text{Cl}^-)$$

$$n(\text{Cl}^-) = 1,6015 / (58,448 \cdot 20) = 1,370 \cdot 10^{-3} \text{ mol, tj. } 6,850 \cdot 10^{-4} \text{ mol Hg}^{2+}$$

$$c(\text{Hg}^{2+}) = n / V = \mathbf{0,05000 \text{ mol/l}}$$

Příklad: Stanovení thiokyanatanů merkurimetricky spočívá v titraci známého objemu odměrného roztoku $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ roztokem vzorku za přítomnosti železitých iontů jako indikátoru. Do titrační baňky bylo odpipetováno 10,00 ml 0,05 M roztoku $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ a při titraci roztokem vzorku bylo spotřebováno 15,60 ml. Vypočítejte obsah iontu SCN^- ($M = 58,085 \text{ g/mol}$) ve 250 ml zásobního roztoku.

Řešení: Při titraci se uplatňuje reakce: $2 \text{SCN}^- + \text{Hg}^{2+} = \text{Hg}(\text{SCN})_2$, ze které plyne:

$$n(\text{Hg}^{2+}) = \frac{1}{2} n(\text{SCN}^-)$$



$$n(\text{SCN}^-) = 2 \cdot 10 \cdot 10^{-3} \cdot 0,05 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$c(\text{SCN}^-) = 6,41 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l} \approx 3,723 \text{ g/l} \approx \mathbf{0,9308 \text{ g/250 ml}}$$

Příklady pro seminární cvičení

1) 0,250 g čistého CaCO_3 bylo rozpuštěno ve zředěné HCl (1:2) a zředěno na 250 ml. Na titraci bylo pipetováno 25,0 ml tohoto roztoku a spotřeba EDTA činila 24,5 ml. Vypočítejte látkovou koncentraci odměrného roztoku EDTA. $M(\text{CaCO}_3) = 100,08 \text{ g/mol}$. [0,01019 mol/l]

2) Pro stanovení železa v rudě bylo naváženo 0,6328 g vzorku, který byl po rozpuštění kvantitativně převeden do odměrné baňky obsahu 250 ml a doplněn po značku. Na titraci 25,0 ml bylo spotřebováno 12,1 ml 0,02 M EDTA za použití kyseliny sulfosalicylové jako indikátoru. Kolik % Fe obsahuje analyzovaná ruda? [21,36 %]

3) Vzorek obsahuje 0,75 % sledovaného kovu. Vypočítejte teoretickou spotřebu 0,01 M EDTA při titraci navážky 1,0000 g vzorku, je-li stanovovaným kovem:

a) Fe ($M = 55,85 \text{ g/mol}$); b) Al ($M = 26,98 \text{ g/mol}$); c) Cd ($M = 112,41 \text{ g/mol}$); d) Pb ($M = 207,21 \text{ g/mol}$). [a) 13,4 ml; b) 27,8 ml; c) 6,67 ml; d) 3,62 ml]

4) Při stanovení tvrdosti vody bylo ke 150 ml analyzované vody přidáno 15 ml amoniakálního pufru, indikátor eriochromová čern T a titrováno roztokem EDTA o koncentraci 0,0500 mol/l. Spotřeba činila 6,1 ml. Vypočítejte celkovou tvrdost vody v mmol/l. [2,033 mmol/l]

5) Při stanovení hliníku bylo z 250 ml zásobního roztoku odpipetováno 25,0 ml a přidáno 30,0 ml 0,02 M EDTA. Roztok byl krátce povařen, po ochlazení přidána xylenolová oranž (indikátor) a roztok byl po úpravě pH urotropinem titrován 0,02 M roztokem $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ do červenofialového zbarvení. Spotřeba činila 7,5 ml. Vypočítejte obsah hlinité soli v mg Al ve 250 ml zásobního roztoku. [121,4 mg]

6) Vypočítejte rovnovážnou koncentraci kovových iontů v roztocích, připravených smísením:

a) 1,666 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ($M = 666,41 \text{ g/mol}$) rozpuštěného ve 100 ml vody + 50,00 ml 0,1 M EDTA a zředěného na celkový objem 200 ml; $\beta(\text{AlY}^-) = 10^{16,13}$.

b) 0,828 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ($M = 331,2 \text{ g/mol}$) rozpuštěného ve 100 ml vody + 125 ml 0,02 M EDTA; $\beta(\text{PbY}^{2-}) = 10^{18,0}$.

c) $1,03 \cdot 10^{-3} \text{ mol MgSO}_4$ ($M = 120,3 \text{ g/mol}$) + $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol EDTA}$; $\beta(\text{MgY}^{2-}) = 10^{8,6}$.

[a) $1,36 \cdot 10^{-9}$; $\text{pM} = 8,86$; b) $1,05 \cdot 10^{-10}$; $\text{pM} = 9,97$; c) $2 \cdot 10^{-4}$; $\text{pM} = 3,7$]

7) Navážka 65,35 mg organické látky byla zabalena do bezpopelného filtračního papíru a vzorek spálen podle Schönigera. Na titraci vzniklých iontů Cl^- bylo spotřebováno 10,3 ml 0,02 M roztoku $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ za přítomnosti difenylkarbazonu jako indikátoru. Vypočítejte obsah chloru v organické látce, je-li $M(\text{Cl}) = 35,45 \text{ g/mol}$. [22,35 %]

8) Ve vzorku byl stanovován nikl Liebigovou metodou. Navážka 0,6280 g vzorku byla rozpuštěna ve 250 ml odměrné baňce. K titraci bylo pipetováno 20,00 ml, přidáno 30,00 ml 0,1 M KCN a na zpětnou titraci nadbytečného kyanidu spotřebováno 10,20 ml 0,1 M AgNO_3 . Vypočítejte obsah Ni v hmotnostních procentech, je-li $M(\text{Ni}) = 58,69 \text{ g/mol}$. [28,03 %]

5. SRÁŽECÍ REAKCE

Srážecími reakcemi rozumíme obvykle reakce, při nichž se tvoří sraženiny málo rozpustných elektrolytů různého vzhledu. Z hlediska mechanismu jde o podvojnou záměnu, kdy kombinací iontů vznikne málo rozpustný produkt. Často je vzniklá sraženina označována jako nerozpustná, i když pojem „nerozpustný“ je velmi relativní.

Srážecí reakce jsou využívány v různých oblastech analytické chemie:

V **kvalitativní analýze** umožňuje vznik sraženiny po přidavku činidla usuzovat na přítomnost některých kationtů a aniontů.

V **odměrné analýze** jsou srážecí reakce základem především argentometrických titrací, které umožňují stanovení iontů Cl^- , Br^- , I^- , CN^- a SCN^- , případně nepřímé stanovení řady kovových iontů, tvořících s kyanidovým ligandem stabilní komplexy.

Ve **vázkové analýze** se izoluje málo rozpustná sraženina stanoveného iontu filtrací nebo centrifugací (odstředěním) a po promytí se vhodným způsobem tepelně zpracovává na stabilní vážitelnou formu. Tento zdánlivě zdlouhavý postup však představuje velice přesnou metodu pro stanovení mnoha kationtů a aniontů.

Velký význam mají srážecí reakce při **oddělování** stanoveného iontu od matrice vzorku, jejíž složky by mohly rušit vlastní stanovení. Další aplikací srážecích reakcí je nakoncentrování stanoveného iontu **koprecipitací (spolusrážením)**, tj. strháváním na vhodnou sraženinu, nejčastěji hydroxidu nebo sulfidu.

Významná je i instrumentální aplikace srážecích reakcí. Zvláště důležitá je **turbidimetrie**, kdy se měří zeslabení světelného toku procházejícího roztokem v důsledku rozptylu světla na částicích sraženiny. Měří-li se místo poklesu světelného toku intenzita rozptýleného světla, hovoříme o **nefelometrii**.

5.1 Tvorba a vlastnosti sraženin

Tvorba sraženin má tři základní stádia: **nukleaci**, **růst krystalů** a **aglomeraci** (shlukování).

Při tzv. **homogenní nukleaci** dochází ke srážení z přesyceného roztoku po překročení **kritického stupně přesycení**. Kritický stupeň přesycení je definován jako poměr součinů aktivit reagujících iontů v okamžiku počátku tvorby tuhé fáze k součinu rozpustnosti sraženiny. Tento poměr má velikost obvykle jednotky až desítky, výjimečně i tisíce, např. u BaSO_4 . Součin rozpustnosti je konstanta charakterizující rozpustnost dané málo rozpustné látky, viz kap. 5.2. **Krystalizační jádra (nuklea)** mají v tomto případě stejné chemické složení jako vznikající sraženina. Druhou možností je **heterogenní nukleace**, způsobená částicemi předem přítomnými v roztoku nebo vlastnostmi stěn nádoby, které katalyzují vylučování sraženiny. Heterogenní nukleace nastává při nižším přesycení než nukleace homogenní.

Ve druhém stádiu narůstají na zárodky další částice a výsledkem může být vznik **krystalické** nebo **amorfní sraženiny**. Forma sraženiny vznikající během srážení není velmi často formou konečnou. U sraženiny se může postupně měnit celá řada vlastností, především struktura, stechiometrické složení a rozpustnost. Toto tzv. **stárnutí sraženiny** může trvat několik minut, ale také několik let. Obvykle jsou čerstvé sraženiny rozpustnější, zvláště u hydroxidů a sulfidů, což souvisí především s přechodem amorfní formy na krystalickou. Během stárnutí se hodnota součinu rozpustnosti může změnit až o několik řádů. Např. tzv. aktivní (tj. čerstvě vysrážená) forma hydroxidu chromitého má $K_S = 10^{-30,2}$, zatímco „neaktivní“ forma má $K_S = 10^{-37,4}$. Hodnoty K_S uváděné v literatuře se vztahují obvykle k aktivním formám.

Pro analytické účely jsou žádoucí především sraženiny krystalické, které podle podmínek srážení mohou vznikat v podobě dobře vyvinutých, čistých a dobře filtrovatelných krystalů. Při srážení je vhodné přidávat po malých částech zředěný roztok srážedla, aby vznikala jen malý počet zárodků a tím se tvořila pozvolna v celém roztoku čistá, krystalická sraženina. Při rychlém srážení koncentrovaným roztokem srážedla se vytváří jemná a značně znečištěná sraženina.

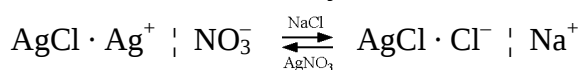
Amorfní sraženiny, pro které je typický velký povrch s velkou adsorpční mohutností, se tvoří obvykle při srážení velmi málo rozpustných elektrolytů, zejména sulfidů a hydroxidů mnoha kovových iontů. Tyto sraženiny mají sklon přecházet na koloidní systémy a tento pochod se nazývá **peptizací**. Přídavkem vhodného elektrolytu se koloidní rovnováha zruší a částice nerozpustné látky se shluknou v makroskopické částice o velikosti větší než 10^{-3} cm, které jsou již zachytitelné běžnou filtrací.

Tvorba koloidních částic je přisuzována vzniku malých částic sraženiny stejného náboje, které se v roztoku navzájem odpuzují. Vznikají poutáním přebývajících iontů na krystalizační zárodky málo rozpustné látky. Příkladem je postupné srážení iontů Ag^+ ve formě bílé sraženiny AgCl z roztoku AgNO_3 roztokem NaCl . Zárodky AgCl se obalí **primární adsorbční vrstvou** pevně vázaných nadbytečných iontů Ag^+ (tato vrstva má obvykle tloušťku v desetinách nm), jejíž náboj je kompenzován **sekundární adsorbční vrstvou** volněji vázaných iontů NO_3^- . Před úplným vysrážením iontů Ag^+ mají proto všechny částice koloidu záporný náboj a trvalý charakter koloidní disperze plyne z jejich vzájemného odpuzování. Při prvním přebytku roztoku NaCl se nejprve náboje vyrovnají (**izoelektrický bod**) a pak vzniknou částice s opačným nábojem, u kterých tvoří primární adsorbční vrstvu ionty Cl^- a sekundární vrstvu ionty Na^+ .

Snížením tloušťky sekundární vrstvy podpoříme koagulaci částic a sbalování sraženiny. Celkový náboj sekundární vrstvy odpovídá náboji vrstvy primární, tzn. že objem sekundární vrstvy závisí na velikosti náboje primární vrstvy a koncentraci iontu tvořícího sekundární vrstvu. Snížení tloušťky sekundární vrstvy lze tedy dosáhnout zvýšením koncentrace iontů (v roztoku a v důsledku toho i ve vrstvě), které ji tvoří. Obvyklým elektrolytem používaným za tímto účelem je dusičnan amonný.

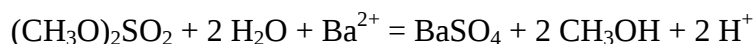
Obdobný účinek má i zvýšení teploty roztoku, proto obvykle roztok se sraženinou udržujeme teplý.

Vzájemnou přeměnu obou koloidních systémů můžeme schematicky zapsat následovně:

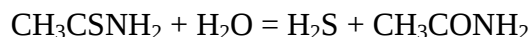


Amorfní sraženiny, znečištěné v důsledku jejich adsorpční schopnosti, můžeme vyčistit přesrážením nebo promýváním. Pro zamezení případných ztrát, zejména při vážkové analýze, používáme místo čisté vody promývací roztok s vhodným elektrolytem, který zabrání peptizaci a úniku části sraženiny z filtru. V některých případech se osvědčuje tzv. **zrání** sraženiny, kdy se amorfní modifikace mění pozvolna v modifikaci krystalickou potřebné čistoty. Tento pochod představuje v podstatě **rekrytalizaci** původní sraženiny a vznik dobře vyvinutých a čistých krystalů (u sulfidů je např. předpokládána jejich polymerace).

Optimální metodu získávání velmi čistých sraženin představuje **srážení z homogenního prostředí**, při němž se účinný iont srážedla tvoří až v reakčním roztoku ve všech jeho částech hydrolýzou vhodné látky. Např. při srážení iontů Ba^{2+} ve formě sraženiny BaSO_4 je vhodným činidlem dimethylsulfát $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$. Vznik sraženiny BaSO_4 znázorňuje rovnice:

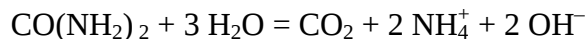


Pro vylučování sulfidů se používá thioacetamidu, který se v reakčním roztoku rozkládá za vzniku sulfanu podle rovnice:



Uvolněný sulfan vysoké čistoty pak sráží v celém objemu pozvolna dobře filtrovatelné a čisté sraženiny sulfidů.

Pomalým rozkladem močoviny, jehož rychlost lze řídit teplotou, se v roztoku vytváří hydroxidové ionty OH^- :



Srážet lze takto nejenom některé hydroxidy, ale i další látky, jejichž rozpustnost závisí na pH , např. BaCrO_4 .

Srážení z homogenního prostředí poskytuje velké a relativně čisté částice sraženiny. Celý proces je ale časově náročný a sraženina má někdy sklon k vylučování na stěně nádoby (zvláště to platí o hydroxidech).

Při srážecích titracích dochází ke změně náboje primární vrstvy v **izoelektrickém bodě**. Ten však závisí na afinitě částic vylučované látky k aniontům a nemusí proto souhlasit s bodem ekvivalence. Např. při titraci iontů I^- roztokem AgNO_3 poutají částice AgI na svém povrchu pevněji ionty I^- než ionty Ag^+ , takže v izoelektrickém bodě je v titrovaném roztoku menší rovnovážná koncentrace iontů I^- než odpovídá bodu ekvivalence. Současně to znamená, že pro dosažení izoelektrického bodu je třeba roztok přetitrovat.

Uvažujeme-li vylučování pevné fáze z nasyceného roztoku dobře rozpustné látky, označujeme tento děj jako **krystalizaci**. Vylučování z nasycených roztoků málo rozpustných látek označujeme jako **srážení**.

Rychlost růstu krystalů, vyjádřená jako změna koncentrace dané složky v roztoku, je funkcí koncentrace:

$$\frac{dc}{dt} = -k \cdot S \cdot (c - c_r)^n$$

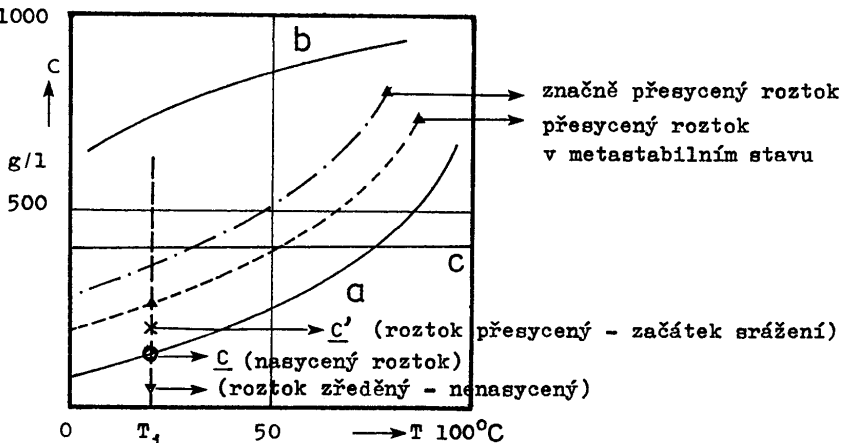
(kde k a n jsou konstanty, S je velikost povrchu krystalů, c_r je rozpustnost (rovnovážná koncentrace) a c je koncentrace složky v čase t), resp. funkcí relativního přesycení roztoku (Weimarnův vztah):

$$\frac{dc}{dt} = -k \frac{c - c_r}{c_r}$$

Poměr $(c - c_r) / c_r$ představuje relativní přesycení roztoku.

Závislost rozpustnosti látky na teplotě vyjadřuje graficky **křivka nasycenosti roztoku** (závislost rozpustnosti dané látky na teplotě).

Na obrázku jsou znázorněny tři rozdílné průběhy křivky nasycenosti. Křiv-



ka (a) i (b) přísluší látkám, jejichž rozpustnost s teplotou stoupá (při rozpouštění teplo spotřebovávají), křivka (c) přísluší látce, jejíž rozpustnost není teplotou ovlivněna (příkladem je NaCl). Pro látku (a) jsou vedle křivky nasycenosti znázorněny i křivky přesycených roztoků téže látky.

Pro srážení lze shrnout následující podmínky:

- Ve zředěných roztocích vzniká malý počet nukleí, sraženina se tvoří pomalu a krystaly jsou větší, čistější a dobře filtrovatelné.
- V přesycených roztocích vzniká sraženina rychle ve formě drobných, špatně filtrovatelných krystalů. Bez míchání roztoku může nastat místní přesycení.
- Změnou teploty, rozpouštědla, pH, a pod. lze změnit značně i rozpustnost.

Z uvedených poznatků plyne, že bez ohledu na chemické složení vylučovaných látek závisí vlastnosti sraženiny především na podmínkách srážení.

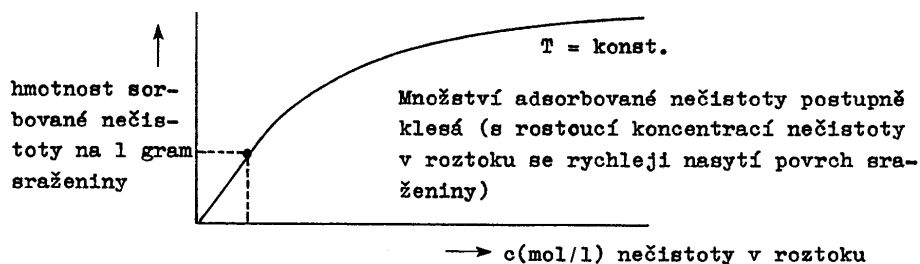
Častým jevem při tvorbě sraženin je jejich znečišťování (**koprecipitace** neboli **spolusrážení**), které je většinou nežádoucí. Příčinou znečištění může být:

1) **Adsorpce:** V sekundární vrstvě se snadno zaměňují ionty v závislosti na rozpustnosti možných solí, tzn. že na povrchu sraženiny se mohou sorbovat anionty nebo kationty cizích látek a různou měrou znečišťovat povrchově sraženinu.

Závislost adsorpce na koncentraci cizích látek v roztoku lze vyjádřit Freundlichovou adsorpční izotermou, podle níž je množství naadsorbovaných nečistot při dané teplotě dáno vztahem:

$$x = K \cdot c^{1/n} \quad (T = \text{konst.})$$

kde K a n jsou konstanty závislé na charakteru rozpouštědla, sraženiny i rozpuštěné látky. Uvedený tvar adsorpční izotermy znamená, že množství látky (nečistoty) adsorbované jedním gramem sraženiny je exponenciálně závislé na koncentraci c této látky v roztoku. Z grafického průběhu adsorpční izotermy je zřejmé, že tato závislost platí pouze pro malé koncentrace nečistot:



2) **Okluze:** Je způsobena mechanickým strháváním nečistot během srážení, případně uzavíráním nečistot a matečného louhu do narůstajících krystalů - **inkluzie**. Na rozdíl od naadsorbovaných nečistot není snadné okludované nebo inkludované nečistoty vymýt. Obvykle se odstraňují přesrážením.

3) **Izomorfie:** Je charakterizována tvorbou směsných krystalů, např. AgCl–AgBr nebo Ca(COO)₂–Mg(COO)₂. Podmínkou izomorfie je přítomnost dvou iontů stejného náboje a přibližně stejného iontového poloměru, které se proto mohou v krystalové mřížce zastupovat, i když zcela nestechiometricky. Izomorfie je často provázena vznikem intenzívně zbarvených krystalů v důsledku deformace krystalové mřížky. V takových případech je využívána v analytické chemii např. pro kvalitativní důkaz stop kationtu ve zkoumaném roztoku.

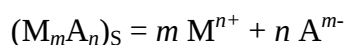
4) **Dodatečné (indukované) srážení:** Bývá způsobeno zvýšenou koncentrací srážedla na povrchu sraženiny v důsledku jeho adsorpce. Koncentrace účinného iontu srážení je pak příčinou překročení součinu rozpustnosti nežádoucí látky a přisrážení doprovodného iontu. Příkladem je vysrážení bílého ZnS na povrchu černého HgS v kyselém prostředí, v němž se samotný ZnS nevylučuje.

Podobně jako izomorfie je v analytické chemii ve speciálních případech využívána také adsorpce, která je, jak bylo ukázáno, ve vážkové analýze naprosto nežádoucí. Jde např. o vybarvování sraženin hydroxidů v kvalitativní analýze. Výrazně se takto vybarvuje sraženina hydroxidu hořečnatého některými organickými látkami, zejména magnesonem (2,4-dihydroxy-4'-nitroazobenzen) intenzívně modře, chinalizarinem (1,2,5,8-tetrahydroxy-anthrachinon) chrpově modře a titanovou žlutí intenzívně červeně. Obvykle je příčinou vybarvení hydroxidu hořečnatého tvorba laků v důsledku adsorpce organického barviva na povrchu gelovitého $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Jiným příkladem využití adsorpce je nakoncentrování stopových koncentrací sledovaného iontu na povrchu vhodné sraženiny. Po izolaci sraženiny a jejím rozpuštění se získá až o několik řádů koncentrovanější roztok stanovované látky, navíc oddělené od matrice vzorku (např. přisrážení stop Pb^{2+} na povrch CaCO_3 při stanovení olova ve vodách, zachycení řady těžkých kovů na sraženiny sulfidů nebo hydroxidů, atd.).

5.2 Rovnováha srážecích reakcí

Při srážecích reakcích se ustavuje rovnováha mezi nasyceným roztokem elektrolytu v polárním rozpouštědle (H_2O) a tuhou fází. Obvykle přechází tuhá fáze do roztoku za vzniku více složek (iontů). Pro obecný případ látky M_mA_n můžeme psát:



Dynamicickou rovnováhu této reakce charakterizuje termodynamická rovnovážná konstanta ve tvaru:

$$(K_\text{S})_\text{term} = \frac{a^m(\text{M}^{n+}) \cdot a^n(\text{A}^{m-})}{a(\text{M}_m\text{A}_n)}$$

která se zjednoduší za předpokladu jednotkové aktivity tuhé fáze na tvar:

$$(K_\text{S})_\text{term} = a^m(\text{M}^{n+}) \cdot a^n(\text{A}^{m-})$$

označovaný jako **termodynamický součin rozpustnosti** látky M_mA_n .

Takto definovaný součin rozpustnosti platí pro určitou teplotu v nasyceném roztoku, který je v rovnováze s pevnou fází.

Za předpokladu velmi nízkých koncentrací rozpuštěných látek v nasycených roztocích lze aktivity nahradit rovnovážnými koncentracemi a psát:

$$(K_\text{S})_\text{c} = [\text{M}^{n+}]^m \cdot [\text{A}^{m-}]^n$$

$(K_\text{S})_\text{c}$ označujeme jako **koncentrační** nebo **stechiometrický součin rozpustnosti** látky M_mA_n . Je definován pro určitou teplotu a iontovou sílu I roztoku.

Podmínkou pro vznik sraženiny je, aby součin iontových koncentrací byl větší než součin rozpustnosti. Pro náš obecný případ platí (pro jednoduchost jsou vynechány náboje iontů):

a) je-li $(K_\text{S})_\text{c} > [\text{M}]^m \cdot [\text{A}]^n$, sraženina nevzniká;

b) je-li $(K_\text{S})_\text{c} < [\text{M}]^m \cdot [\text{A}]^n$, sraženina bude vznikat až do ustavení rovnováhy mezi roztokem a pevnou fází, tzn. až bude platit:

$$(K_S)_c = [M]^m \cdot [A]^n$$

Znalost součinu rozpustnosti umožní výpočet molární rozpustnosti málo rozpustného elektrolytu v čisté vodě i v roztocích s nadbytečným srážedlem, rozpustnost za přítomnosti látek, které vyvolávají vedlejší reakce, např. protolytické nebo komplexotvorné. Naopak lze ze známé molární rozpustnosti elektrolytu vypočítat součin rozpustnosti.

V příloze jsou uvedeny hodnoty součinů rozpustnosti některých vybraných málo rozpustných látek při 25°C.

5.2.1 Výpočet rozpustnosti málo rozpustných elektrolytů

V nasyceném vodném roztoku málo rozpustného elektrolytu M_mA_n předpokládáme vznik iontů podle disociační reakce:



Molární rozpustnost c látky M_mA_n (počet molů rozpuštěných v 1 litru roztoku) můžeme vypočítat ze známého součinu rozpustnosti na základě rovnovážných koncentrací vzniklých iontů, pro které platí (bez nábojů):

$$[M] = m \cdot c \quad \text{a} \quad [A] = n \cdot c$$

Dosazením do součinu rozpustnosti získáme vztah:

$$(K_S)_c = [M]^m \cdot [A]^n = (m \cdot c)^m \cdot (n \cdot c)^n = m^m \cdot n^n \cdot c^{m+n}$$

a dále pro molární rozpustnost látky M_mA_n :

$$c = \sqrt[m+n]{\frac{(K_S)_c}{m^m \cdot n^n}}$$

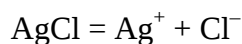
Uvedený vztah mezi součinem rozpustnosti a rozpustností látky M_mA_n platí pouze v nasyceném roztoku čistého elektrolytu, kde nejsou přítomny cizí ionty. Praktická aplikace odvozeného vztahu mezi $(K_S)_c$ a rozpustností c vyplývá z následujících příkladů.

Vzorové příklady

I. Výpočet molární rozpustnosti

Příklad: Vypočítejte molární rozpustnost AgCl ve vodě, je-li hodnota součinu rozpustnosti při 25°C $K_S(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$; $M(\text{AgCl}) = 143,32 \text{ g/mol}$.

Řešení: Chlorid stříbrný se rozpouští podle rovnice:



Při rozpouštění c molů AgCl vznikne rovněž c molů Ag^+ a c molů Cl^- .

Mezi součinem rozpustnosti a rozpustností AgCl platí:

$$K_S(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = c \cdot c = c^2$$

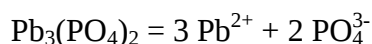
Pro molární rozpustnost AgCl můžeme psát:

$$c(\text{AgCl}) = \sqrt{K_S} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Rozpustnost má hodnotu: $m(\text{AgCl}) = 1,34 \cdot 10^{-5} \cdot 143,32$; **$m(\text{AgCl}) = 1,92 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}$**

Příklad: Vypočítejte molární rozpustnost $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ ($M = 811,5 \text{ g/mol}$), je-li $K_S = 8 \cdot 10^{-43}$.

Řešení: Rozpouštění fosforečnanu olovnatého vystihuje rovnice:



podle níž z c molů $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ vznikne $3c$ molů Pb^{2+} a $2c$ molů PO_4^{3-} . Dosazením do součinu rozpustnosti fosforečnanu olovnatého obdržíme vztah:

$$K_S(\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2) = [\text{Pb}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3c)^3 \cdot (2c)^2 = 108 c^5$$

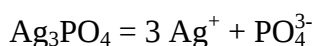
ze kterého vypočteme molární rozpustnost c :

$$c = \sqrt[5]{\frac{K_S}{108}} = \sqrt[5]{\frac{8 \cdot 10^{-43}}{108}} = 1,49 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l tj. } 1,21 \cdot 10^{-6} \text{ g/l}$$

II. Výpočet součinu rozpustnosti

Příklad: Vypočítejte součin rozpustnosti Ag_3PO_4 ($M = 418,58 \text{ g/mol}$), obsahuje-li 1 litr nasyceného roztoku $6,72 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ této soli.

Řešení: Fosforečnan stříbrný se rozpouští podle rovnice:



tzn., že z c molů Ag_3PO_4 vznikne $3c$ molů Ag^+ a c molů PO_4^{3-} iontu.

Mezi součinem rozpustnosti a rozpustností proto platí vztah:

$$K_S(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = [\text{Ag}^+]^3[\text{PO}_4^{3-}] = (3c)^3 \cdot c = 27 c^4$$

Látková koncentrace nasyceného roztoku Ag_3PO_4 má hodnotu $6,72 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}$:

$$c = m / M = 6,72 \cdot 10^{-3} / 418,58 = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Pro výpočet K_S pak platí:

$$K_S(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 27 \cdot (1,6 \cdot 10^{-5})^4 = 1,8 \cdot 10^{-18}$$

Příklad: Vypočítejte hodnotu součinu rozpustnosti síranu barnatého, je-li při teplotě 25°C ve 300 ml nasyceného roztoku této soli rozpuštěno 0,729 mg. $M(\text{BaSO}_4) = 233,40 \text{ g/mol}$.

Řešení: Látková koncentrace rozpuštěného BaSO_4 je dána vztahem: c :

$$c = m / (M \cdot V) = 0,729 \cdot 10^{-4} / (233,4 \cdot 0,3) = 1,041 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$K_S(\text{BaSO}_4) = c^2 = 1,084 \cdot 10^{-10}$$

Z příkladů je zřejmé, že k posouzení rozpustnosti dvou rozdílných látek nestačí porovnání jejich součinů rozpustnosti. Na příkladu AgCl a Ag_3PO_4 vidíme, že přes podstatně větší součin rozpustnosti AgCl ($K_S = 1,8 \cdot 10^{-10}$) jde o látku méně rozpustnou než je Ag_3PO_4 ($K_S = 2,8 \cdot 10^{-18}$). Rozhodující je vztah mezi součinem rozpustnosti a molární rozpustností příslušné látky, který vždy závisí na stechiometrii této látky. U látek stejné stechiometrie (AgCl a AgBr) lze naproti tomu posoudit jejich rozpustnost pouhým porovnáním součinů rozpustnosti, AgBr má přibližně 400 krát menší součin rozpustnosti, tzn. asi dvacetkrát menší látkovou rozpustnost.

5.2.2 Ovlivňování rozpustnosti

Z definice součinu rozpustnosti vyplývá, že heterogenní systém tuhá fáze - nasycený roztok je v rovnováze, pokud nepřidáme k roztoku některý z iontů tvořících sraženinu nebo ionty cizí, např. komplexotvorné. Přídavek některé z uvedených látek změní rozpustnost látky $M_m A_n$.

5.2.2.1 Vliv nadbytku některého z iontů tvořících sraženinu

Zvýšíme-li při srážení nerozpustné látky koncentraci iontu tvořícího sraženinu, např. nadbytkem srážedla, porušíme rovnováhu mezi tuhou fází a roztokem a v souladu s Guldberg-Waagovým zákonem se projeví nadbytek srážedla potlačením disociace rozpuštěného podílu a zvýšením koncentrace nedisociovaných molekul. Při dané teplotě se roztok přesytí a nedisociovaná část se vyloučí z roztoku ve formě sraženiny. Jinými slovy zvýšení koncentrace iontu tvořícího sraženinu způsobí pokles koncentrace ostatních iontů tvořících sraženinu neboli zmenší se rozpustnost látky. (To platí ale jen tehdy, netvoří-li sraženina s nadbytkem iontu rozpustný komplex.)

Uvažujme jako příklad nasycený roztok AgCl při teplotě 20°C, v němž je koncentrace iontů Cl^- a Ag^+ stejná a má hodnotu:

$$K_S(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10} = c^2; \quad c = \sqrt{K_S} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} = [\text{Ag}^+]$$

Zvýšíme-li koncentraci iontu Ag^+ přidavkem přebytkého roztoku stříbrné soli na hodnotu 10^{-4} mol/l , způsobí zvýšení koncentrace Ag^+ iontů snížení koncentrace iontů Cl^- . Platí:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10} \Rightarrow 1 \cdot 10^{-4} \cdot [\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10} \Rightarrow [\text{Cl}^-] = \mathbf{1,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}}$$

Ke snížení koncentrace iontů Cl^- v roztoku může dojít jen dalším vysrážením pevného AgCl, tzn. že malý nadbytek stejnojmenného iontu má za následek snížení rozpustnosti pevné fáze.

Příklad: Porovnejte rozpustnost fosforečnanu olovnatého $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ v jeho nasyceném vodném roztoku a v 0,1 M PO_4^{3-} . $K_S(\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2) = 8 \cdot 10^{-43}$, $M(\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2) = 811,5 \text{ g/mol}$.

Řešení: a) V nasyceném roztoku $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ platí mezi součinem rozpustnosti a rozpustností fosforečnanu vztah:

$$K_S = [\text{Pb}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3c)^3 \cdot (2c)^2 = 108 c^5$$

Molární rozpustnost $c = \mathbf{1,49 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}}$, hmotnostní rozpustnost je $\mathbf{1,21 \cdot 10^{-6} \text{ g/l}}$.

b) V roztoku s nadbytečným iontem PO_4^{3-} platí:

$$[\text{Pb}^{2+}]^3 = K_S / [\text{PO}_4^{3-}]^2 = 8 \cdot 10^{-43} / 0,1^2 = 8 \cdot 10^{-41} \text{ mol/l}; \quad [\text{Pb}^{2+}] = \mathbf{4,31 \cdot 10^{-14} \text{ mol/l}}$$

Molární rozpustnost $c(\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2) = \frac{1}{3} [\text{Pb}^{2+}] = 1,436 \cdot 10^{-14} \text{ mol/l}$, tj. $\mathbf{1,165 \cdot 10^{-11} \text{ g/l}}$.

Ze získaných výsledků je patrné, že přebytkem iontu PO_4^{3-} se mnohonásobně zmenšila rozpustnost fosforečnanu olovnatého.

Tohoto poznatku se využívá ve vážkové analýze k dosažení kvantitativního vysrážení stanovovaného iontu. Iont považujeme za **kvantitativně vysrážený** v případě, že jeho koncentrace v roztoku je $\mathbf{10^{-6} \text{ mol/l}}$ a nižší.

Teoreticky lze vliv přebytku stejnojmenného iontu zobecnit následující úvahou: Přídavek přebytku aniontu ve formě soli NaA k nasycenému roztoku látky M_mA_n zvýší koncentraci aniontu nad sraženinou přibližně na hodnotu analytické koncentrace přidaného aniontu, takže můžeme předpokládat:

$$[\text{A}] = c(\text{NaA})$$

Pro rovnovážnou koncentraci kationtu M v roztoku nad sraženinou lze dále psát:

$$K_S(\text{M}_m\text{A}_n) = [\text{M}]^m \cdot [\text{A}]^n = [\text{M}]^m \cdot c(\text{NaA})^n \quad [\text{M}] = \sqrt[m]{\frac{K_S}{c(\text{NaA})^n}}$$

Rozpustnost látky M_mA_n je pak dána vztahem:

$$c(M_mA_n) = \frac{[M]}{m} = \frac{1}{m} \sqrt[m]{\frac{K_S}{c(NaA)^n}}$$

Uvedený vztah platí jen teoreticky. Skutečná rozpustnost je silně ovlivněna vedlejšími reakcemi a její hodnota je obvykle podstatně vyšší.

5.2.2.2 Vliv pH na rozpustnost

Mnoho kationtů tvoří málo rozpustné sloučeniny, jejichž vylučování může být ovlivněno úpravou pH. Jsou to především hydroxidy kovových iontů a kovové soli slabých vícesytných kyselin, zejména sulfidy a uhličitany.

Vliv pH na vylučování hydroxidů je patrný z definice jejich součinů rozpustnosti. Naproti tomu vliv pH na vylučování sulfidů vyplývá ze závislosti koncentrace účinných iontů srážení, tj. iontů S^{2-} , resp. SH^- na koncentraci protonů, jak plyne z definice disociační konstanty sulfanu.

Ner rozpustné hydroxidy

Uvažujme hydroxid železitý $Fe(OH)_3$, který se nepatrně rozpouští ve vodě za vzniku iontů Fe^{3+} a OH^- podle disociační rovnice:



Součin rozpustnosti je definován vztahem

$$K_S(Fe(OH)_3) = [Fe^{3+}][OH^-]^3 = 3,7 \cdot 10^{-40}$$

a dovolí jednoduchý výpočet pH pro začátek srážení a pH pro kvantitativní vyloučení hydroxidu železitého. Předpokládejme roztok železité soli o látkové koncentraci $c(Fe^{3+}) = 0,01$ mol/l. Ze součinu rozpustnosti plyne pro výpočet rovnovážné koncentrace iontu OH^- :

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{K_S}{[Fe^{3+}]}} = 3,33 \cdot 10^{-13} \text{ mol/l}; \quad pOH = 12,48 \quad \text{a} \quad pH = 1,52$$

Zjistili jsme, že při $pH = 1,52$ začíná vylučování $Fe(OH)_3$.

Považujeme-li za mezní koncentraci pro kvantitativní vyloučení jakékoli látky její zbytkovou koncentraci v roztoku $1 \cdot 10^{-6}$ mol/l, vypočteme snadno pH, při němž je železitý iont z roztoku kvantitativně vysrážen:

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{K_S}{10^{-6}}} = 7,18 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}; \quad pH = 2,86$$

Analogicky můžeme vypočítat pH pro počátek srážení hydroxidu hořečnatého z jeho roztoku o látkové koncentraci $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l:

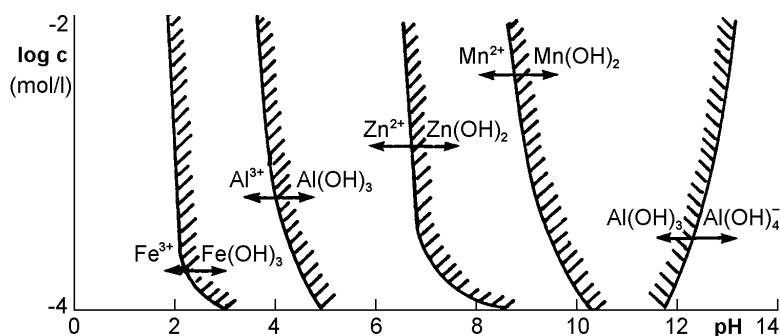
$$K_S(Mg(OH)_2) = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 1,2 \cdot 10^{-11};$$

$$[OH^-] = 3,35 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}; \quad pOH = 5,47 \quad \text{a} \quad pH = 8,52.$$

Porovnáním hodnot pH pro vylučování obou hydroxidů zjišťujeme, že vhodně voleným prostředím lze oddělit ionty Fe^{3+} od iontů Mg^{2+} ve formě jejich hydroxidů. Prakticky lze přidávkem urotropinu upravit pH na hodnotu 5,5 až 6, kdy je $Fe(OH)_3$ kvantitativně vysrážen

z roztoku, avšak k vysrážení $\text{Mg}(\text{OH})_2$ je třeba zvýšit pH alkalickým hydroxidem na hodnotu přibližně 11.

Podobně je možno pomocí vhodných pufrů dělit směsi různých kovových iontů ve formě hydroxidů nebo zvolit pH pro selektivní vysrážení určitého iontu ze směsi s rušivými ionty.



Závislost vylučování některých hydroxidů na pH

Z obrázku je možno vyčíst vhodné pH pro dělení iontů Fe^{3+} od iontů Zn^{2+} , Mn^{2+} i rozsah pH , v němž lze oddělit ionty Fe^{3+} od hliníku ve formě komplexního iontu $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

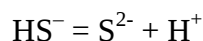
Ne vždy se dosáhne přebytkem srážedla (např. NaOH , NH_4OH) zmenšení rozpustnosti hydroxidu kovu a jeho kvantitativního vysrážení. Jde zejména o amfoterní hydroxidy $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, a pod., které přebytkem alkalického hydroxidu tvoří hydroxokomplexy, rozpustné ve vodě. Při srážení iontů Zn^{2+} se ještě mohou tvořit amminkomplexy s nadbytečným amoniakem. V těchto případech je proto třeba pečlivě volit srážedlo i vhodné pH pro kvantitativní srážení. Pro oddělení iontů Al^{3+} od iontů Zn^{2+} je optimální pH urotropinového pufru (5,5 až 5,8), při němž se vyloučí kvantitativně samotný $\text{Al}(\text{OH})_3$.

V následující tabulce jsou uvedeny některé experimentální a vypočtené hodnoty pH , potřebné pro kvantitativní vysrážení vybrané skupiny hydroxidů:

	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$\text{Mn}(\text{OH})_2$
pH experiment	3	5	6,5	7,0	10,5
pH výpočet	3,1	-	8,4	6,3	11,5

Nerozpustné sulfidy

Sulfidy představují soli slabé kyseliny H_2S , která disociuje ve vodných roztocích ve dvou stupních:



Jednotlivým disociačním stupňům přísluší odpovídající disociační konstanty:

$$K_1 = \frac{[\text{HS}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 10^{-6,88}$$

$$K_2 = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HS}^-]} = 10^{-14,15}$$

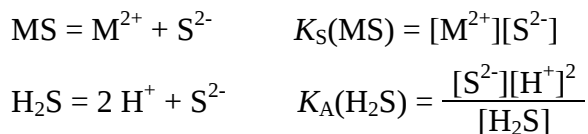
Výsledná konstanta, definovaná vztahem:

$$K_A(\text{H}_2\text{S}) = K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}]} = 10^{-21}$$

ukazuje, že účinná koncentrace iontů S^{2-} bude závislá na kyselosti roztoku. Snížením koncentrace protonů se zvýší koncentrace S^{2-} , takže ve slabě kyselém, neutrálním nebo slabě zásaditém roztoku jsou příznivější podmínky pro vylučování sulfidů. V kyselých roztocích se

budou vylučovat pouze sulfidy kovů s velmi nízkými hodnotami součinů rozpustnosti, u nichž jsou tyto hodnoty překročeny už za přítomnosti nízkých koncentrací iontů S^{2-} .

Pro odvození vztahu, dovolujícího výpočet optimálního pH pro srážení sulfidu určitého kovu, vyjdeme z příslušného součinu rozpustnosti a z disociační konstanty sulfanu:



Z disociační konstanty sulfanu obdržíme po dosazení ze součinu rozpustnosti pro $[H^+]$:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_A(H_2S) \cdot [H_2S] \cdot [M^{2+}]}{K_S(MS)}}$$

Využití odvozeného vztahu ukážeme na výpočtu pH, při němž je kvantitativně vysrážen sulfid kademnatý.

$$c(Cd^{2+}) = 10^{-6} \text{ mol/l (předpokládaná zbytková koncentrace iontu } Cd^{2+})$$

$$K_S(CdS) = 10^{-27}; \quad K_A(H_2S) = 10^{-21}; \quad [H_2S] = 10^{-1} \text{ mol/l}$$

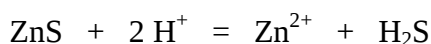
$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-21} \cdot 10^{-1} \cdot 10^{-6}}{10^{-27}}} = 0,32 \text{ mol/l}; \quad \mathbf{pH = 0,5}$$

Názorně je ukázán vliv pH na rozpustnost vybraných sulfidů v nasyceném roztoku sulfanu při 20°C na následujícím obrázku. Na ose y je uveden logaritmus molární koncentrace kovových iontů, jejichž sulfidům přísluší tyto přímky:

Z grafu lze vyčíst, že při $pH \approx 1$ jsou z roztoku již kvantitativně vysráženy PbS a CdS, které však nelze za těchto podmínek vzájemně oddělit. Zároveň je z grafu patrné, že při zachování odpovídajících hodnot pH lze oddělit ve formě sulfidů ionty Pb^{2+} od iontů Fe^{2+} nebo ionty Zn^{2+} od Mn^{2+} . Naproti tomu nelze oddělit ionty Fe^{2+} od iontů Mn^{2+} v podobě jejich sulfidů.

Analogicky lze kombinací součinu rozpustnosti s disociační konstantou sulfanu vypočítat např. potřebné množství kyseliny k rozpouštění určitého množství sulfidu. Jako příklad zvolíme rozpouštění 0,1 molu ZnS v minerální kyselině na celkový objem 1 litru roztoku.

Předpokládejme, že rozpouštění ZnS probíhá podle rovnice:

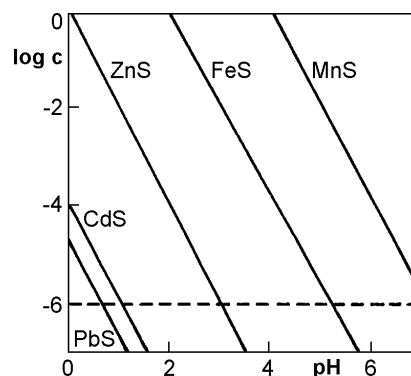


$$0,1 \text{ mol} \quad \times \quad 0,1 \text{ mol} \quad 0,1 \text{ mol}$$

$$K_A(H_2S) = 1.10^{-22}; \quad [H_2S] = 1.10^{-1} \text{ mol/l}; \quad [Zn^{2+}] = 1.10^{-1} \text{ mol/l}; \quad K_S(ZnS) = 4,5.10^{-24}$$

Pro výpočet potřebné kyseliny platí:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{1.10^{-22} \cdot 0,1^2}{4,5.10^{-24}}} = \mathbf{0,47 \text{ mol/l}}$$



Obdobné vztahy lze aplikovat pro vyjadřování závislosti pH na vylučování nebo rozpouštění uhličitánů, resp. šťavelanů.

5.2.2.3 Vliv tvorby komplexů na rozpustnost

Při srážení některých kovových iontů srážedlem, které obsahuje komplexotvorný ligand, může docházet k nežádoucímu jevu (zejména ve vážkové analýze), kdy se přechodně utvořená sraženina nadbytkem srážedla rozpouští za vzniku komplexu. Příkladem je srážení amfoterních hydroxidů, které snadno přecházejí na příslušné hydroxokomplexy (např. srážení $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, a pod.).

Na tomto místě uvedeme další příklady komplexotvorných aniontů, které vytvářejí s kovovými ionty koordinační sloučeniny. Jsou to kyanidy, thiokyanatany, chloridy a jodidy, které tvoří v první fázi málo rozpustné, často výrazně zbarvené sraženiny, které ve druhé fázi nadbytkem srážedla přecházejí do roztoku. Např. při srážení iontů Ag^+ roztokem kyanidu vzniká nejprve bílá sraženina $AgCN$, která v nadbytku KCN přechází na rozpustný komplexní iont $[Ag(CN)_2]^-$. Podobně sráží chloridové ionty bílý $AgCl$, případně $PbCl_2$, tvořící s přebytkem iontů Cl^- rozpustné komplexy $[AgCl_2]^-$ nebo $[PbCl_4]^{2-}$.

Analyticky využívaná je např. reakce jodidu s rtuťnatými ionty, vedoucí nejprve ke vzniku červenooranžové sraženiny HgI_2 , která se v nadbytku jodidu rozpouští na prakticky bezbarvý komplexní iont $[HgI_4]^{2-}$, který je podstatou Nesslerova činidla pro důkaz amoniaku a amonných solí.

Některá komplexotvorná činidla rozpouštějí málo rozpustné sloučeniny za tvorby komplexu, aniž by v první fázi tvořila sama sraženiny. Typickým příkladem je již dříve diskutovaný Chelaton 3, který rozpouští sraženinu $BaSO_4$ za tvorby chelatonátu barnatého.

Amoniak má schopnost rozpouštět $AgCl$ za vzniku komplexního iontu $[Ag(NH_3)_2]^+$ již ve zředěném stavu. Pomocí součinu rozpustnosti $AgCl$ a konstanty stability amminkomplexu stříbra bychom snadno dokázali, že v nasyceném roztoku $AgCl$, který je ve styku s pevným $AgCl$, je dostatečná koncentrace iontů Ag^+ , aby se mohl zmíněný amminkomplex stříbra utvořit. Tím současně zdůvodníme, proč se z amoniakálního roztoku stříbrného iontu nemůže vysrážet $AgCl$, na rozdíl od $AgBr$ nebo AgI , jejichž rozpustnost ve vodě je tak malá, že koncentrace volných iontů Ag^+ v amoniakálním roztoku je dostatečná pro překročení součinu rozpustnosti obou halogenidů stříbrných ($K_S(AgBr) = 4,9 \cdot 10^{-13}$; $K_S(AgI) = 8,3 \cdot 10^{-17}$).

Vliv komplexotvorného činidla na srážecí rovnováhu dokážeme jednoduchým výpočtem na následujících dvou příkladech.

1) Předpokládejme roztok kademnaté soli, z něhož působením nasyceného roztoku sulfanu snadno vysrážíme žlutý CdS a působením alkalického hydroxidu vyloučíme $Cd(OH)_2$. Převědeme-li kademnaté ionty do kyanokomplexu $[Cd(CN)_4]^{2-}$, poklesne za přítomnosti mírného nadbytku ligandu CN^- rovnovážná koncentrace volných iontů Cd^{2+} na hodnotu, která dovoluje pouze vysrážení CdS , nikoliv však $Cd(OH)_2$. Zjednodušený výpočet provedeme za těchto podmínek:

$$\begin{array}{lll} c(Cd^{2+}) = 10^{-2} \text{ mol/l} & [CN^-] = 10^{-1} \text{ mol/l} & c(H_2S) = 10^{-1} \text{ mol/l} \\ K_S(CdS) = 10^{-29} & K_S(Cd(OH)_2) = 4 \cdot 10^{-15} & \beta_4(Cd(CN)_4^{2-}) = 10^{17} \end{array}$$

Vzhledem k dostatečné stabilitě kyanokomplexu kadmia můžeme předpokládat, že rovnovážná koncentrace komplexního iontu se rovná analytické koncentraci iontu Cd^{2+} , takže platí:

$$[Cd(CN)_4^{2-}] = c(Cd^{2+}) = 10^{-2} \text{ mol/l}$$

Rovnovážnou koncentraci volných kademnatých iontů v kyanidovém roztoku o koncentraci $[\text{CN}^-] = 10^{-1} \text{ mol/l}$ vypočteme z konstanty stability:

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]}{\beta_4 \cdot [\text{CN}^-]^4} = \frac{10^{-2}}{10^{17} \cdot (0,1)^4} = 1 \cdot 10^{-15} \text{ mol/l}$$

Výsledek dokazuje, že při srážení nasyceným roztokem sulfanu ve vodě, jehož koncentrace nepřestoupí obvykle hodnotu 10^{-1} mol/l , dosáhneme překročení součinu iontových koncentrací CdS a tím i jeho vysrážení ($[\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 10^{-16} > K_s$). Působením alkalického hydroxidu se však nepodaří vysrážet $\text{Cd}(\text{OH})_2$, neboť žádným reálným přebytkem hydroxidu nedosáhneme překročení součinu iontových koncentrací, tj. odpovídajícího součinu rozpustnosti.

2) Ve druhém případě ukážeme vliv komplexotvorného činidla pro účely stínění (maskování) při srážecí reakci.

Předpokládejme směs iontů Zn^{2+} a Ni^{2+} , které působením kyanidu převedeme na příslušné komplexní ionty $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ a $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ za přítomnosti přebytku ligandu CN^- . Výpočtem se přesvědčíme, že nasyceným vodným roztokem sulfanu vysrážíme z tohoto roztoku selektivně ZnS , zatímco nikelnaté ionty jsou za těchto podmínek stíněny vůči sulfanu a zůstávají v roztoku.

Výpočet provedeme na základě těchto údajů:

$$\begin{aligned} c(\text{Zn}^{2+}) &= c(\text{Ni}^{2+}) = 10^{-2} \text{ mol/l} & K_s(\text{ZnS}) &= 4,5 \cdot 10^{-24} & K_s(\text{NiS}) &= 3 \cdot 10^{-19} \\ \beta_4(\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}) &= 10^{22} & \beta_4(\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}) &= 8,3 \cdot 10^{17} \end{aligned}$$

Předpokládáme přebytek ligandu o koncentraci $[\text{CN}^-] = 10^{-1} \text{ mol/l}$ a výslednou koncentraci nadbytečného sulfanu $0,1 \text{ mol/l}$.

Předpokládáme dále, že rovnovážné koncentrace obou kyanokomplexů jsou rovny analytické koncentraci jednotlivých kovových iontů, tj. 10^{-2} mol/l . Za těchto podmínek vypočteme z příslušných konstant stability kyanokomplexu rovnovážné koncentrace volných iontů Zn^{2+} a Ni^{2+} :

$$\begin{aligned} [\text{Zn}^{2+}] &= \frac{[\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}]}{\beta_4 \cdot [\text{CN}^-]^4} = \frac{10^{-2}}{8,3 \cdot 10^{17} \cdot (0,1)^4} = 1,2 \cdot 10^{-16} \text{ mol/l} \\ [\text{Ni}^{2+}] &= \frac{[\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}]}{\beta_4 \cdot [\text{CN}^-]^4} = \frac{10^{-2}}{10^{22} \cdot (0,1)^4} = 1 \cdot 10^{-20} \text{ mol/l} \end{aligned}$$

Podmínkou pro vysrážení ZnS , resp. NiS je překročení jejich součinu rozpustnosti, což je splněno pouze u sulfidu zinečnatého ($[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-17} > K_s(\text{ZnS})$) nikoliv však u sulfidu nikelnatého ($[\text{Ni}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 10^{-21} < K_s(\text{NiS})$).

Uvedeného způsobu maskování využíváme při kvalitativním důkazu zinečnatých iontů za přítomnosti rušivých iontů Ni^{2+} .

5.2.2.4 Vedlejší reakce a podmíněný součin rozpustnosti

V předešlých odstavcích bylo ukázáno, že ionty málo rozpustného elektrolytu, vznikající jeho disociací, mohou podléhat vedlejším reakcím a tím ovlivňovat rozpustnost tohoto elektrolytu. Vedlejší reakce (komplexotvorné nebo protolytické) způsobují zvýšené rozpouštění sraženiny, aby byla znovu ustavena rovnováha mezi pevnou fází a roztokem.

Pro charakterizaci vlivu vedlejších reakcí na srážecí rovnováhu je proto účelné definovat místo stechiometrického nebo termodynamického součinu rozpustnosti tzv. **podmíněný součin rozpustnosti** K'_S .

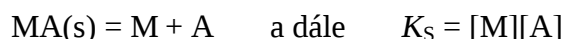
Uvažujme obecně málo rozpustný elektrolyt $M_m A_n$, pro který definujeme podmíněný součin rozpustnosti ve tvaru:

$$K'_S = [M']^m [A']^n$$

platný pro dané experimentální podmínky.

Symboly $[M']$ a $[A']$ představují **podmíněné koncentrace**, které se rovnají součtu koncentrací všech forem, ve kterých se dané ionty mohou nacházet.

Pro hlavní rozpouštěcí rovnováhu jednoduché látky typu MA můžeme psát:



Částice M se může za přítomnosti dostatečné koncentrace hydroxidových iontů podílet na vedlejší hydrolytické reakci za vzniku částic $M(OH)$, $M(OH)_2$... $M(OH)_x$, vesměs rozpustných. Za přítomnosti amoniaku mohou v důsledku ammonolýzy vznikat amminkomplexy $M(NH_3)$, $M(NH_3)_2$... $M(NH_3)_y$. Oba typy vedlejších reakcí jsou tedy závislé na pH .

V dostatečně kyselém prostředí může naopak docházet k protonizaci částice A za vzniku různě protonizovaných forem, např. HA , H_2A ... H_xA .

Podmíněné koncentrace částic M a A pak definujeme následovně:

$$[M'] = [M] + [M(OH)] + [M(OH)_2] + \dots + [M(NH_3)] + [M(NH_3)_2] = [M] \cdot \alpha_{M(OH^-, NH_3)}$$

$$[A'] = [A] + [HA] + [H_2A] + \dots = [A] \cdot \alpha_{A(H^+)}$$

kde α_M a α_A jsou **koeficienty podmíněných rovnováh**, vyjadřující míru vedlejších reakcí částice M s ionty OH^- , resp. NH_3 a částice A s ionty H^+ .

Pro výpočet podmíněného součinu rozpustnosti pak platí:

$$K'_S = K_S \cdot \alpha_M \cdot \alpha_A$$

Hodnoty koeficientů α_M a α_A lze vypočítat ze známých rovnovážných konstant jednotlivých vedlejších reakcí.

Neprobíhá-li ve sledovaném systému vedlejší reakce, má koeficient α hodnotu jedna, v opačném případě je $\alpha > 1$.

Z toho vyplývá, že podmíněný součin rozpustnosti může dosáhnout maximálně hodnoty stechiometrického součinu rozpustnosti K_S , jak je zřejmé z logaritmického tvaru:

$$-\log K'_S = -\log K_S - \log \alpha_M - \log \alpha_A$$

užívaného např. pro vyjadřování vlivu pH na rozpustnost elektrolytu. Graficky je např. zpracována závislost $-\log K'_S = f(pH)$ pro různé hydroxidy, udávající vhodné rozpětí pH při jejich srážení.

5.3 Frakcionované srážení

Dostatečně rozdílná rozpustnost dvou nebo více elektrolytů, obsahujících jeden společný iont (kationt nebo aniont), umožňuje v některých případech jejich dělení tzv. **frakcionovaným srážením**.

Příkladem je frakcionované srážení halogenidových iontů dusičnanem stříbrným ve formě AgI, AgBr a AgCl. Z hodnot jejich součinů rozpustnosti jednoznačně vyplývá, že nejméně rozpustný je AgI, který se proto vysráží nejdříve. Jako druhý se začne srážet AgBr a nakonec se vyloučí nejrozpuštěnější z této řady, kterým je AgCl.

Podmínkou pro kvantitativní oddělení dvou iontů společným srážedlem je co největší rozdíl rozpustnosti příslušných sraženin.

Z poměru součinů rozpustnosti AgI a AgCl:

$$\frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{Ag}^+][\text{I}^-]} = \frac{K_s(\text{AgCl})}{K_s(\text{AgI})} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{8,3 \cdot 10^{-17}} = 2,16 \cdot 10^6 \text{ mol/l}$$

vyplývá, že při srážení stříbrnou solí dojde k selektivnímu vyloučení AgI. Teprve po dosažení poměru koncentrací obou aniontů $[\text{Cl}^-] : [\text{I}^-] = 2,16 \cdot 10^6 : 1$, tj. prakticky při kvantitativním vysrážení AgI, nastane dalším přidavkem iontu Ag^+ vylučování AgCl. Tato úvaha je však pouze teoretická, neboť i v tomto případě, kdy je splněna podmínka kvantitativního oddělení dvou látek, tj. rozdíl jejich součinů rozpustnosti alespoň o 6 řádů, bude AgI strhávat určité množství AgCl.

Naproti tomu dělení AgCl a AgBr bude v důsledku blízkých součinů rozpustnosti obou látek velmi nedokonalé a bude provázeno značným přisrážováním AgCl do sraženiny AgBr ještě před kvantitativním vysrážením AgBr.

Opakem frakcionovaného srážení je **frakcionované rozpouštění**, při němž se obvykle uplatňuje vztah mezi součiny rozpustnosti směsi málo rozpustných látek a konstantami stability komplexních sloučenin, které při frakcionovaném rozpouštění vznikají. Jako příklad poslouží dělení AgCl, AgBr a AgI frakcionovaným rozpouštěním AgCl ve zředěném amoniaku a AgBr v koncentrovaném NH_3 od AgI, který se v amoniaku prakticky nerozpouští vůbec. K jeho převedení do roztoku je třeba použít komplexotvorného činidla, které tvoří s ionty Ag^+ velmi stabilní komplex, např. KCN nebo $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

5.4 Konverze sraženin

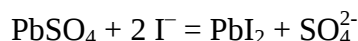
Princip konverze vysvětlujeme jako snahu o převedení určité málo rozpustné látky na látku ještě méně rozpustnou. Obecně můžeme konverzi látky MA na látku MB popsat následujícím způsobem:

Látka MA je ve vodě velmi málo rozpustná za vzniku částic M^+ a A^- podle rovnice:

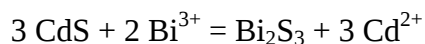


Přidáme-li k nasycenému roztoku této látky, který je ve styku s pevnou fází, aniont B^- , tvořící s kationtem M^+ méně rozpustnou látku MB, dojde k posunu rozpouštěcí rovnováhy směrem doprava a k postupnému rozpouštění pevné fáze. Při určitém množství iontu B^- se rozpustí všechna látka MA a vyloučí se elektrolyt MB.

Příkladem konverze je reakce síranu olovnatého s jodidem, kterou lze sledovat vizuálně přeměnou bílého síranu olovnatého na žlutý jodid olovnatý ve smyslu reakce:



Podobně lze pevným sulfidem kadmiovým ve vodné suspenzi vysrážet méně rozpustný sulfid bismutitý, což se opět projeví změnou zbarvení původní žluté suspenze na tmavěhnědou vyloučeným Bi_2S_3 ve smyslu reakce:



Příklady pro seminární cvičení

1) Vypočítejte součiny rozpustnosti následujících látek z údajů o jejich rozpustnosti:

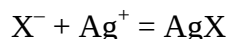
- a) 17,8 mg BaCO_3 ($M = 197,37 \text{ g/mol}$) v 1000 ml nasyceného roztoku [8,1.10⁻⁹]
- b) 6,06 mg MgNH_4PO_4 ($M = 137,34 \text{ g/mol}$) v 700 ml nasyceného roztoku [2,5.10⁻¹³]
- c) 1,6.10⁻⁶ g AgI ($M = 234,77 \text{ g/mol}$) v 1000 ml nasyceného roztoku [4,64.10⁻¹⁷]
- d) 0,2608 g Ag_2CrO_4 ($M = 331,77 \text{ g/mol}$) v 6 litrech nasyceného roztoku [8,99.10⁻¹²]
- e) 4,2 mg PbCl_2 ($M = 278,1 \text{ g/mol}$) v 1 ml nasyceného roztoku [1,38.10⁻⁵]
- f) 0,165 mg $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ ($M = 811,58 \text{ g/mol}$) v 1200 ml nasyceného roztoku [1,5.10⁻³²]
- g) 3,4.10⁻⁵ g Hg_2Cl_2 ($M = 472,09 \text{ g/mol}$) ve 100 ml nasyceného roztoku [1,49.10⁻¹⁸]
- h) 1,17.10⁻³ mol/l Mg^{2+} ($M = 472,09 \text{ g/mol}$) v 1000 ml nasyc. roztoku MgF_2 [6,4.10⁻⁹]
- ch) 0,1595 g F^- ($M = 19 \text{ g/mol}$) v 2000 ml nasyceného roztoku PbF_2 [3,7.10⁻⁸]

2) Vypočítejte molární rozpustnost následujících látek za těchto podmínek:

- a) AgCl v 0,01 M KNO_3 a v 0,01 M KCl , je-li $K_S(\text{AgCl}) = 2.10^{-10}$
[1,41.10⁻⁵ mol/l; 2,0.10⁻⁸ mol/l]
- b) Ag_2S v roztoku o $\text{pH} = 4$, je-li $K_S(\text{Ag}_2\text{S}) = 5,5.10^{-51}$, $\text{p}K_1(\text{H}_2\text{S}) = 7,07$; $\text{p}K_2(\text{HS}^-) = 14,92$.
[5,1.10⁻¹³]
- c) $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ ($M = 487,2 \text{ g/mol}$) v následujících roztocích, obsahuje-li 200 ml nasyceného vodného roztoku (o iontové síle $I = 1,45.10^{-3}$) 47,1 mg jodičnanu: (1) v 0,1 M KNO_3 při $I = 0,1$ [7,7.10⁻⁴ mol/l]; (2) v 0,03 M KIO_3 při $I = 0,03$ [1,07.10⁻⁶ mol/l]; (3) v 0,03 M $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ při $I = 0,09$ [1,19.10⁻⁴ mol/l]
- d) PbSO_4 ($K_S = 1,6.10^{-8}$) v roztocích (zanedbejte iontovou sílu): (1) 0,05 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ [3,2.10⁻⁷ mol/l]; (2) 10⁻⁴ M NaNO_3 [1,26.10⁻⁴ mol/l]; (3) 10⁻³ M Na_2SO_4 [1,6.10⁻⁵ mol/l]; (4) v čisté vodě [1,26.10⁻⁴ mol/l]
- 3) Kolik g Pb^{2+} je obsaženo v 1 litru nasyceného roztoku $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, jehož $K_S = 8.10^{-43}$?
 $M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g/mol}$. [9,26.10⁻⁷ g/l]
- 4) Na kolik g poklesne obsah Pb^{2+} v 1 litru nasyceného roztoku $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, je-li koncentrace iontu PO_4^{3-} 0,1 mol/l? [8,9.10⁻¹² g/l]
- 5) Jaká musí být koncentrace iontu PO_4^{3-} v roztoku, aby koncentrace Pb^{2+} v roztoku nad sraženinou $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ klesla v porovnání s koncentrací ve vodném nasyceném roztoku o 4 numerické řády? [2,99.10⁻³ mol/l]
- 6) Kolik mg Tl ($M = 204,37 \text{ g/mol}$) přejde do roztoku, jestliže sedlina byla 3 krát dekantována 50 ml vody za předpokladu, že bylo vždy dosaženo rovnováhy mezi tuhou fází a roztokem?
 $K_S(\text{Tl}_2\text{CrO}_4) = 9,8.10^{-13}$. [3,83 mg]
- 7) Vypočítejte rozpustnost $\text{Al}(\text{OH})_3$ při $\text{pH} = 4$, je-li $K_S = 1.10^{-32}$. [1.10⁻² mol/l]
- 8) Vypočítejte pH , při němž se z 0,1 M roztoku iontů Fe^{3+} , resp. iontů Mg^{2+} začínají vylučovat jednotlivé hydroxidy. $K_S(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 2.10^{-39}$; $K_S(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 1,1.10^{-11}$.
[$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 1,43; $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 9,02]
- 9) Jaká koncentrace Mg^{2+} v mol/l může existovat v roztoku, který obsahuje 0,5 M NH_4Cl a 0,1 M NH_3 ? $K_A(\text{NH}_4^+) = 5,55.10^{-10}$; $K_S(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 1,1.10^{-11}$. [0,85 mol/l]
- 10) Kolik molů amonné soli musí být v 1 litru roztoku, který obsahuje 0,1 mol Mg^{2+} a 0,6 mol NH_3 , aby nedošlo k vysrážení $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($K_S = 1,1.10^{-11}$)? [1,03 mol]

5.5 Srážecí titrace

Nejrozšířenější srážecí odměrnou metodou je argentometrie, tzn. titrace odměrným roztokem AgNO_3 , jejíž princip vystihuje jednoduchá rovnice:



kde X^- jsou nejčastěji halogenidové (Cl^- , Br^- , I^-), kyanidové nebo thiokyanatanové ionty, tvořící vesměs málo rozpustné stříbrné soli.

Ve všech případech je odměrným roztokem dusičnan stříbrný v koncentracích 0,05 až 0,1 mol/l. Titrací činidlo se připravuje buď z pevného preparátu AgNO_3 nebo z čistého kovového stříbra, které lze považovat za základní látku, a po rozpuštění přesné navážky v HNO_3 lze jeho koncentraci vypočítat.

Odměrný roztok, připravený z pevného AgNO_3 , se obvykle standardizuje pomocí chloridu sodného čistoty p.a. Vzhledem k nestálosti AgNO_3 na světle je třeba odměrný roztok uchovávat ve tmavé láhvi.

Podle experimentálního postupu rozlišujeme **argentometrické titrace přímé**, založené na přímé titraci stanovovaného iontu, zejména iontu Cl^- , odměrným roztokem AgNO_3 za použití chromanu draselného jako vizuálního srážecího indikátoru.

Při dosažení bodu ekvivalence vznikne prvním přebytkem titračního činidla červenohnědá sraženina Ag_2CrO_4 , která zbarví původní žlutý roztok světle smetanově. Uvedený způsob indikace je v podstatě praktickou aplikací frakcionovaného srážení iontů Cl^- a CrO_4^{2-} stříbrnou solí. Nejprve se sráží méně rozpustný AgCl , v jehož roztoku nepřekročí až do ekvivalence koncentrace iontů Ag^+ hodnotu 10^{-5} mol/l. Teprve po vysrážení veškerého chloridu ve formě AgCl se zvýší koncentrace Ag^+ iontů na hodnotu, odpovídající překročení součinu iontových koncentrací chromanu stříbrného.

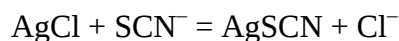
Popsaná **přímá metoda Mohrova** je použitelná i pro stanovení bromidů. Je třeba mít na zřeteli, že nažloutlé zbarvení vznikajícího AgBr znesnadňuje přesné postřehnutí správného konce titrace.

Druhou metodou je **zpětná titrace podle Volharda**, spočívající ve vysrážení stanovovaného aniontu nadbytečným odměrným roztokem AgNO_3 a určením jeho nespotřebovaného množství odměrným roztokem NH_4SCN nebo KSCN . Jako vizuální indikátor se užívá železitá sůl, zbarvující titrovaný roztok po dosažení ekvivalence červeně vytvořeným thiokyanatanoželezitým komplexem $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$.

Volhardova metoda byla původně určena ke stanovení stříbrných iontů, později doporučena jako metoda pro stanovení halogenidů, kyanidů i thiokyanatanů a je použitelná ke stanovení všech aniontů, které se srážejí kvantitativně dusičnanem stříbrným.

Titrace podle Volharda se provádějí v kyselém prostředí (HNO_3).

Zatímco stanovení bromidů a jodidů probíhá bez potíží, neboť rozpustnosti stříbrných solí obou halogenidů jsou menší než rozpustnost AgSCN , nelze popsáním postupem stanovovat chloridy. Menší rozpustnost AgSCN ($K_s = 1,1 \cdot 10^{-12}$) je příčinou možné vytěsňovací reakce (konverze) ve smyslu reakce:



která by byla příčinou nesprávných výsledků. Této konverzi lze zabránit dvojím způsobem:

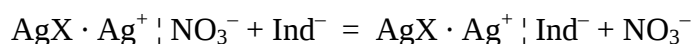
a) Lze odfiltrovat vysrážený AgCl a přebytné ionty Ag^+ titrovat thiokyanatanem odděleně od sraženiny. Tento postup je zatížen určitou chybou v důsledku adsorpce iontů Ag^+ na sraženinu AgCl .

b) Jednodušší způsob představuje přidavek nitrobenzenu k suspenzi $\text{AgCl} + \text{Ag}^+$, který vytvoří na částicích AgCl ochranný film, zabráňující konverzi AgCl na AgSCN .

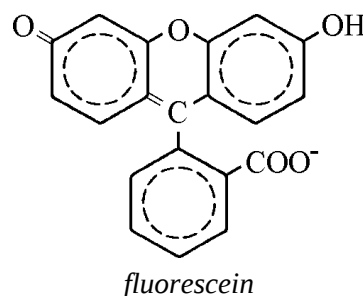
Praktický význam a značné využití má přímá **titrace podle Fajanse**, zejména pro stanovení halogenidů a thiokyanatanů. Metoda využívá adsorpčních indikátorů skupiny fluoresceinu. Mechanismus indikace bodu ekvivalence vysvětlujeme takto:

Před bodem ekvivalence se adsorbují na povrch koloidně dispergovaných částic AgX dosud neztitrované halogenidové anionty z roztoku, které vytvářejí tzv. primární adsorpční vrstvu, pevně vázanou na povrch částice. Jejich náboj je v tzv. sekundární adsorpční vrstvě kompenzován kladným nábojem volněji vázaných sodných kationtů. Jednotlivé částice koloidu nesou náboj stejného znaménka a v roztoku se navzájem odpuzují. Iont indikátoru nese záporný náboj, který mu neumožňuje se adsorbovat v sekundární vrstvě. Roztok bude mít žlutozelenou barvu volného fluoresceinu a bude slabounce zakalen koloidními částicemi.

Po ztitrování veškerého halogenidu se s prvním nadbytkem Ag^+ v roztoku změní charakter adsorbčních vrstev. Primární vrstva je nyní tvořena ionty Ag^+ a nese kladný náboj, sekundární vrstva, nesoucí záporný náboj, bude obsahovat anionty z roztoku, tj. kromě dusičnanového iontu i iont indikátoru. Na povrchu částic bude tedy zvýšená koncentrace iontu Ind^- , který má jinou barvu než nedisociovaný a neadsorbovaný HInd . Iont indikátoru má větší tendenci se adsorbovat než iont dusičnanový. Důsledkem je menší tloušťka sekundární adsorbční vrstvy, která spolu se sníženým celkovým nábojem koloidních částic (jsme nyní v blízkosti izoelektrického bodu) způsobí aglomeraci neboli koagulaci částic do větších celků, tj. vypadnutí sraženiny. Roztok se téměř odbarví a na dně bude sraženina s šedočerveným povrchem:



Typickým indikátorem pro titrace s adsorpční indikací je např. **fluorescein**, zkráceně označovaný symbolem HFn . Jde o slabou organickou kyselinu, jejíž disociace je závislá na pH roztoku, jak plyne z protolytické rovnováhy:



Před ekvivalencí je titrovaný roztok zbarven žlutozeleně a pH je optimální v rozsahu 6,5 až 10. V ekvivalenci vznikne růžovofialové zbarvení, které je přisuzováno deformaci iontů Fn^- na částicích sraženiny vlivem polarizace.

Vhodnými indikátory pro titrace dle Fajanse jsou dále **dichlorofluorescein** (pH 4 až 10) a **eosin** (tetrabromfluorescein) v širokém rozsahu pH 2 až 10.

Eosin se používá zejména při stanovení iontů Br^- , I^- a SCN^- . Původní oranžový roztok se titruje v prostředí kyseliny octové (0,1 M) do trvalého purpurově červeného zbarvení.

Adsorpční indikátory obvykle fluoreskují v UV světle, kdy se současně uplatňuje vliv pH . Této vlastnosti adsorpčních indikátorů je proto využíváno při acidobazických titracích, zejména v potravinářství, např. při stanovování kyselosti ovocných šťáv a sirupů. Pomocí zdroje UV světla se sleduje změna fluorescence titrovaného roztoku, indikující dosažení ekvivalence. V některých případech se projeví změna zbarvení fluorescence, někdy okamžité zhášení původní fluorescence.

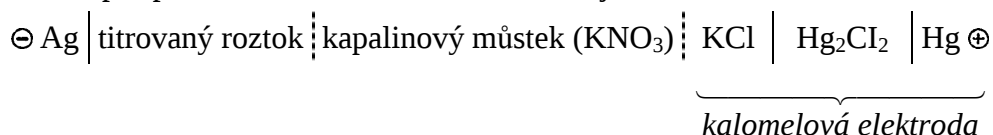
Ve všech metodách argentometrických titrací se uplatňuje jednoduchá stechiometrie mezi titračním činidlem a stanovovanými anionty, tj. $n(\text{Ag}) = n(\text{X})$.

Vedle vizuální indikace bodu ekvivalence lze s výhodou aplikovat potenciometrickou metodu, která spočívá obvykle v záznamu titračních křivek a jejich vyhodnocování známými postupy.

5.5.1 Titrační křivky srážecích titrací

Průběh srážecích titrací můžeme sledovat experimentálně potenciometrickou metodou za použití indikačního systému stříbrná - nasycená kalomelová nebo argentchloridová (chloridostříbrná) elektroda nebo teoreticky výpočtem jednotlivých bodů titrační křivky.

Měrný člunek pro potenciometrickou titraci znázorňuje schéma:



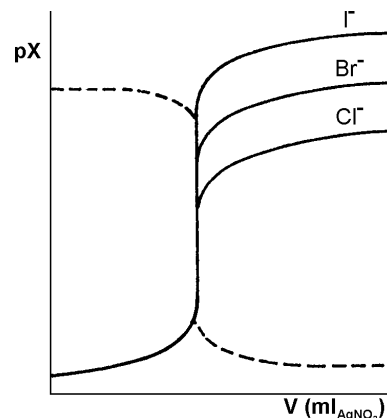
Potenciál stříbrné indikační elektrody je závislý na aktivitě, resp. koncentraci iontů Ag^+ , což vyjadřuje Nernstova rovnice:

$$E = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,0592 \log [\text{Ag}^+]$$

Titrační křivky mají podobně jako v předchozích typech titrací esovitý průběh, který je však souměrný pouze v případě shodných nábojů obou iontů, tvořících sraženinu. Tato podmínka bývá při titracích halogenidových, kyanidových i thiokyanatanových iontů splněna.

Na křivce je zřetelný potenciálový skok v okolí bodu ekvivalence, který je tím větší, čím méně rozpustná je vznikající sraženina.

Přítomnost cizích iontů v roztoku titrované látky ovlivňuje rozpustnost tvořící se sraženiny, na které se může zároveň adsorbovat titrační činidlo. Stanovení jsou proto zatížena poněkud větší systematickou chybou ve srovnání s jinými odměrnými metodami. Pro zmenšení této chyby na minimum je třeba dodržovat přesné experimentální podmínky u opakovaných titrací, mezi které patří důkladné míchání titrovaného roztoku a odečítání rovnovážného napětí měrného člunku v přesných časových intervalech po jednotlivých přídavicích titračního činidla. V závislosti na součinech rozpustnosti vznikajících sraženin se mění velikost titračního skoku, jak je patrné z titračních křivek iontů I^- , Br^- a Cl^- na vedlejším obrázku.



Na obrázku jsou plnou čarou znázorněny závislosti pX^- - $V(\text{ml})$, čárkovaně pAg^+ - $V(\text{ml})$. Oběma závislostem musí samozřejmě odpovídat tatáž spotřeba titračního činidla v bodě ekvivalence.

Největší titrační skok se projeví při titraci jodidů ($K_s(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$), menší u bromidů ($K_s(\text{AgBr}) = 4,9 \cdot 10^{-13}$) a nejmenší při stanovení chloridů ($K_s(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$).

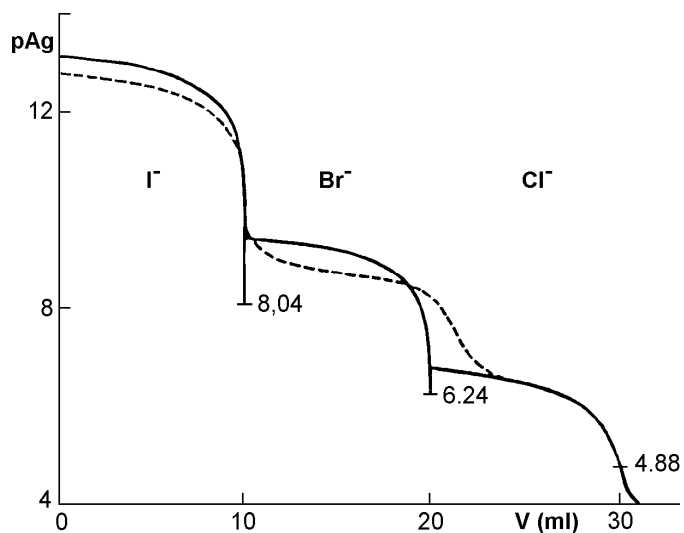
Obecně platí, že první titrační skok odpovídá vždy vzniku nejméně rozpustné stříbrné soli.

Ze směsi halogenidů se tedy při postupných přídavicích stříbrné soli sráží nejdříve jodid, pak bromid a na závěr chlorid. Teoreticky by mohlo být možné stanovit tyto anionty i ve směsi jedinou titrací s potenciometrickou indikací. Jak ale můžeme vidět na vedlejším obrázku, skutečný průběh titrace se od teoretického poněkud liší. Správného výsledku lze dosáhnout ve směsi jodid-chlorid případně i jodid-bromid. U směsi bromid-chlorid je možné stanovit

celkový obsah halogenidů, ale titrace samotného bromidu je obvykle spojena s velkou systematickou chybou. Ta je způsobena spolusrážením chloridu, které si můžeme vysvětlit např. tak, že v těsné blízkosti povrchu krystalu bromidu stříbrného dochází k překročení součinu rozpustnosti i pro chlorid stříbrný.

Teoretický průběh **symetrické titrační křivky** ukážeme na příkladu titrace 20 ml 0,1 M roztoku KBr odměrným roztokem AgNO_3 o koncentraci 0,1 mol/l. Titrační křivka bude propočtena jako závislost $\text{pAg} - V(\text{ml})$.

Při titraci bude probíhat základní reakce $\text{Br}^- + \text{Ag}^+ = \text{AgBr}$, z čehož plyne jednoduchá stechiometrie při výpočtu koncentrace bromidového iontu: $n(\text{Ag}^+) = n(\text{Br}^-)$. Součin rozpustnosti AgBr má hodnotu $K_S = 4,9 \cdot 10^{-13}$.



Potenciometrická titrační křivka ekvimolární směsi I^- , Br^- a Cl^- . Plnou čarou je vyznačen teoretický a čárkovaně skutečný průběh titrace.

Charakterizaci titrační křivky rozdělíme opět na tři části, tj. výpočet jednotlivých bodů křivky před ekvivalencí, bod ekvivalence a body za ekvivalencí. Odpovídající rovnovážné koncentrace iontu Ag^+ pro výpočet pAg od počátku titrace získáme následujícím postupem:

(1) Před prvním přidavkem titračního činidla nejsou v roztoku ionty Ag^+ , a proto určovat pAg nemá smysl.

(2) Mezi počátkem titrace a bodem ekvivalence způsobí každý přidavek titračního činidla snížení koncentrace iontu Br^- . Rozpustnost vznikajícího AgBr je potlačena přebytkem iontu Br^- v roztoku. Lze předpokládat, že pro okamžitou rovnovážnou koncentraci Br^- platí:

$$[\text{Br}^-] = \frac{c_0(\text{Br}^-) \cdot V_0(\text{Br}^-) - c_0(\text{Ag}^+) \cdot V(\text{Ag}^+)}{V_0(\text{Br}^-) + V(\text{Ag}^+)}$$

kde $c_0(\text{Br}^-)$ je původní látková koncentrace iontu Br^- v původním objemu $V_0(\text{Br}^-)$, $c_0(\text{Ag}^+)$ je látková koncentrace titračního činidla, $V(\text{Ag}^+)$ je objem spotřebovaného titračního činidla.

Dosazením vypočtených hodnot $[\text{Br}^-]$ do součinu rozpustnosti se získají pro jednotlivé přídavky titračního činidla hodnoty $[\text{Ag}^+]$, resp. pAg .

Např. pro přidavek 5,0 ml AgNO_3 obdržíme:

$$[\text{Br}^-] = \frac{(0,1 \cdot 20 - 0,1 \cdot 5) \cdot 10^{-3}}{(20 + 5) \cdot 10^{-3}} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{4,9 \cdot 10^{-13}}{6 \cdot 10^{-2}} = 8,16 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l} \quad \text{tj.:} \quad \text{pAg} = \mathbf{11,08}$$

(3) V bodě ekvivalence, jemuž odpovídá inflexní bod křivky, platí, že:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-] = \sqrt{K_S} \quad \text{pAg} = -\frac{1}{2} \log K_S = \mathbf{6,15}$$

(4) Za bodem ekvivalence je přebytek titračního činidla a proto platí:

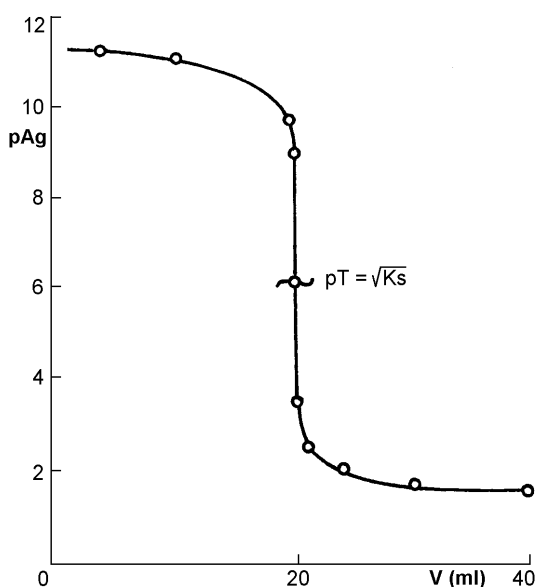
$$[\text{Ag}^+] = \frac{c_0(\text{Ag}^+) \cdot V(\text{Ag}^+) - c_0(\text{Br}^-) \cdot V_0(\text{Br}^-)}{V_0(\text{Br}^-) + V(\text{Ag}^+)}$$

Např. pro spotřebu 21,0 ml 0,1 M AgNO_3 je $[\text{Ag}^+] = 2,44 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$; $p\text{Ag} = 2,61$

Analogicky v bodě dvojnásobné ekvivalence (pro posouzení titračního skoku) nalezneme při spotřebě 40,0 ml hodnotu $p\text{Ag} = 1,48$.

Z vypočtených bodů v tabulce byla sestrojena následující titrační křivka:

AgNO_3 [ml]	celkový objem [ml]	$[\text{Br}^-]$ [mol/l]	$p\text{Ag}$
0,0	20,0	$1 \cdot 10^{-1}$	11,31
4,0	24,0	$6,66 \cdot 10^{-2}$	11,13
5,0	25,0	$6 \cdot 10^{-2}$	11,09
10,0	30,0	$3,33 \cdot 10^{-2}$	10,83
19,0	39,0	$2,56 \cdot 10^{-3}$	9,72
19,9	39,9	$2,5 \cdot 10^{-4}$	8,71
AgNO_3 [ml]	celkový objem [ml]	$[\text{Br}^-]$ [mol/l]	$p\text{Ag}$
20,0	40,0	$7,08 \cdot 10^{-7}$	6,15
20,1	40,1	$2,5 \cdot 10^{-4}$	3,60
21,0	41,0	$2,44 \cdot 10^{-3}$	2,61
24,0	44,0	$9,1 \cdot 10^{-3}$	2,04
30,0	50,0	$2 \cdot 10^{-2}$	1,7
40,0	60,0	$3,33 \cdot 10^{-2}$	1,48



Uvedený postup výpočtu bodů titrační křivky je vhodné zpřesnit v blízkosti bodu ekvivalence, tzn. při 99 % až 101 % ztitrovanosti, kdy je rozpustnost sraženiny největší a je třeba vzít v úvahu zvýšenou koncentraci obou iontů, tzn. iontů Br^- i Ag^+ .

Pro spotřebu 19,9 ml 0,1 M AgNO_3 bylo takto vypočteno $p\text{Ag} = 9,13$ a pro spotřebu 20,1 ml AgNO_3 $p\text{Ag} = 3,17$. Porovnáním původních a zpřesněných výsledků zjistíme, že význam zpřesněného výpočtu je spíše teoretický než praktický.

Srovnáním průběhu teoretické titrační křivky s křivkou experimentálně naměřenou bychom zjistili určitý rozdíl, způsobený vznikem znečištěné sraženiny. Výpočet předpokládá na rozdíl od experimentu vznik sraženin čistých.

5.5.2 Praktické aplikace argentometrických titrací

Pro přehlednost uvádíme na tomto místě pro jednotlivé anionty vhodné metody argentometrických titrací.

Chloridy: a) Mohrova metoda za použití K_2CrO_4 jako srážecího indikátoru je nejpoužívanější.

b) Volhardova metoda předpokládá eliminaci nežádoucí konverze AgCl na méně rozpustný AgSCN přidávkem nitrobenzenu.

c) Fajansova metoda je vhodná za použití adsorpčních indikátorů fluoresceinu nebo dichlorofluoresceinu.

Bromidy: a) Mohrova metoda je použitelná, nutno však zvolit dostatečně vysokou koncentraci indikátoru. Určitou nepřesnost vyvolává vznik nažloutlé sraženiny AgBr, která stěžuje postřehnutí bodu ekvivalence.

b) Volhardova metoda poskytuje dobře reprodukovatelné výsledky.

c) Při aplikaci Fajansovy metody je doporučován jako adsorpční indikátor eosin.

Jodidy: a) Mohrova metoda je nevhodná vzhledem ke vzniku intenzívně žluté sraženiny AgI, která stěžuje postřehnutí barevného přechodu v ekvivalenci.

b) Nejdoporučovanější metodou je postup podle Volharda.

c) Fajansova metoda je vhodná za použití kteréhokoli indikátoru, tj. fluoresceinu, dichlorofluoresceinu i eosinu.

Kyanidy: a) Mohrova metoda, prováděná v alkalickém prostředí, se příliš nepoužívá. Pro stanovení kyanidů je běžná metoda Liebigova.

b) Při Volhardově metodě je třeba odfiltrovávat vyloučený AgCN a teprve ve filtrátu retitrovat nadbytečný roztok AgNO₃ thiokyanatanem.

c) Fajansova metoda je vhodná za použití fluoresceinu nebo dichlorofluoresceinu.

Thiokyanatany: a) Blízké hodnoty součinu rozpustnosti AgSCN a Ag₂CrO₄ nezaručují dostatečnou přesnost výsledků při použití Mohrovy metody.

b) Přímá titrace thiokyanatanů roztokem AgNO₃ za přítomnosti iontů Fe³⁺ jako indikátoru je zatížena značnou chybou v důsledku adsorpce indikátoru na sraženinu AgSCN, což stěžuje vystižení ekvivalence. Vhodnější je obrácená titrace známého objemu standardního roztoku AgNO₃ vzorkem thiokyanatanu za přítomnosti iontů Fe³⁺.

c) Při aplikaci Fajansovy metody jsou vhodné všechny adsorpční indikátory.

Poznámka: Argentometricky lze stanovit halogenidy i v silně kyselých roztocích za podmínky, že místo vizuální indikace bodu ekvivalence, která již selhává, je použita indikace potenciometrická.

Vzorové příklady argentometrických titrací

Příklad: Jaká je přesná látková koncentrace odměrného roztoku AgNO₃, bylo-li na navážku 30,21 mg NaCl jako základní látky spotřebováno 10,25 ml AgNO₃ při titraci podle Mohra na K₂CrO₄?

Řešení: Z rovnice srážecí reakce plyne, že $n(\text{AgNO}_3) = n(\text{NaCl})$.

$$n(\text{NaCl}) = m / M = 0,3021 / 58,448 = 5,168 \cdot 10^{-4} \text{ mol};$$

$$c(\text{AgNO}_3) = n / V = 5,168 \cdot 10^{-4} / 10,25 \cdot 10^{-3} = \mathbf{0,05042 \text{ mol/l}}$$

Příklad: Vypočtěte hodnotu systematické chyby Mohrovy metody při stanovení chloridů, bylo-li titrováno 15,0 ml 0,05 M roztoku NaCl roztokem 0,05 M AgNO₃ a byla-li v celkovém objemu titrovaného roztoku (včetně zředění vodou), tj. 50 ml, koncentrace indikátoru K₂CrO₄ 0,001 mol/l.

Řešení: V bodě ekvivalence má koncentrace iontů Ag⁺ hodnotu $1,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, jak plyne ze součinu rozpustnosti AgCl:

$$K_S(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10}; \quad [\text{Ag}^+] = \sqrt{K_S} = \mathbf{1,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}}$$

Potřebná koncentrace iontu Ag^+ pro počátek srážení Ag_2CrO_4 vyplývá opět z příslušného součinu rozpustnosti:

$$K_S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 1,3 \cdot 10^{-12}; \quad [\text{Ag}^+] = \sqrt{1,3 \cdot 10^{-12} / 10^{-3}} = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

V bodě ekvivalence je teoreticky látkové množství iontu Ag^+ v objemu 50 ml rovno:

$$n(\text{Ag}^+) = 1,34 \cdot 10^{-5} \cdot 0,05 = 6,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$$

Titraci však ukončíme po vzniku první sraženiny Ag_2CrO_4 , kdy je látkové množství Ag^+ v roztoku:

$$n(\text{Ag}^+) = 3,6 \cdot 10^{-5} \cdot 0,05 = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

což představuje přetitrování o $1,13 \cdot 10^{-6} \text{ mol Ag}^+$, tj. o $2,26 \cdot 10^{-5}$ litru, resp. $2,26 \cdot 10^{-2} \text{ ml}$. Tento přebytek představuje chybu ve spotřebě titračního činidla **0,15 %**.

Příklad: Vypočítejte obsah iontu I^- v gramech v 1 litru roztoku, bylo-li při stanovení dle Volharda odpipetováno 25,0 ml vzorku, přidáno 20,0 ml 0,1005 M roztoku AgNO_3 a na retitraci přebytečného AgNO_3 spotřebováno 12,5 ml 0,05 M roztoku NH_4SCN .

Řešení: Z rovnice $\text{Ag}^+ + \text{I}^- = \text{AgI}$ plyne, že $n(\text{AgNO}_3) = n(\text{I}^-)$. Z rovnice $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- = \text{AgSCN}$, která se uplatňuje při zpětné titraci, plyne $n(\text{Ag}^+) = n(\text{SCN}^-)$ a zároveň $n(\text{SCN}^-) = n(\text{I}^-)$.

$$n(\text{SCN}^-) = 12,5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,05 = 6,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol}; \quad n(\text{Ag}^+) = 2,01 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Výsledné látkové množství AgNO_3 , odpovídající množství jodidu, je dáno rozdílem:
 $n(\text{Ag}^+) - n(\text{SCN}^-) = 1,385 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

Látkové množství jodidu v 1 litru zásobního roztoku je rovno:

$$n(\text{I}^-) = 1,385 \cdot 10^{-3} \cdot 40 = 5,54 \cdot 10^{-2} \text{ mol}; \quad m(\text{I}^-) = 7,0308 \text{ g/l}.$$

Příklad: Kolik % NaBr obsahuje vzorek technického bromidu, bylo-li na navážku 0,2253 g vzorku po rozpuštění ve vodě a přidavku dichlorofluoresceinu jako indikátoru spotřebováno 18,7 ml roztoku AgNO_3 o koncentraci 0,04983 mol/l?

Řešení: $n(\text{AgNO}_3) = n(\text{NaBr}) = 18,7 \cdot 10^{-3} \cdot 0,04983 = 9,318 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

$$m(\text{NaBr}) = n \cdot M = 9,318 \cdot 10^{-4} \cdot 102,894 = 9,587 \cdot 10^{-2} \text{ g, tj. } 42,55 \text{ %}.$$

Příklad: Navážka 0,1500 g technického NaCN byla po rozpuštění v destilované vodě titrována roztokem AgNO_3 o koncentraci 0,05 mol/l do prvního žlutého zákalu AgI (jako indikátor pro zvýraznění bodu ekvivalence byl přidán KI). Spotřeba činila 21,8 ml AgNO_3 . Kolik % NaCN obsahuje předložený vzorek?

Řešení: Z rovnice $\text{Ag}^+ + 2 \text{CN}^- = [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ plyne pro poměr látkových množství reagujících složek: $n(\text{Ag}^+) = \frac{1}{2} n(\text{NaCN})$; $n(\text{NaCN}) = 2 \cdot 21,8 \cdot 10^{-3} \cdot 0,05 = 0,00218 \text{ mol}$;
 $m(\text{NaCN}) = 0,1068 \text{ g, tj. } 71,23 \text{ %}$.

Příklady pro seminární cvičení

1) Vypočítejte spotřebu 0,05 M AgNO_3 , potřebnou na ztitrování 0,2500 g vzorku KCl, který obsahuje 20,37 % chloru. [28,72 ml]

2) Kolik g AgNO_3 je ekvivalentní 30 ml 0,100 M SCN^- ? [0,50962 g]

3) Jakou koncentraci K_2CrO_4 při titraci Cl^- podle Mohra by musel obsahovat titrovaný roztok, aby se neuplatnila systematická chyba metody?

$$K_S(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}; \quad K_S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,3 \cdot 10^{-12}. \quad [7,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}]$$

- 4) Kolik ml 0,001 M K_2CrO_4 je třeba na vysrážení 0,7 ml 0,1 M $AgNO_3$? [35,0 ml]
- 5) Jaká koncentrace indikátoru K_2CrO_4 musí být přítomna v titrovaném roztoku při titraci 0,1 M $NaBr$ roztokem 0,1 M $AgNO_3$ Mohrovou metodou, aby v bodě ekvivalence vznikla sraženina Ag_2CrO_4 ? [$c > 2,6$ mol/l]
- 6) Ke vzorku, obsahujícímu 40 % $NaCl$, bylo po rozpuštění přidáno 40,0 ml roztoku $AgNO_3$ o koncentraci 0,1 mol/l a na zpětnou titraci nadbytečného $AgNO_3$ bylo spotřebováno 15,0 ml 0,1 M $KSCN$. Jaká navážka vzorku byla vzata k analýze? [0,3653 g]
- 7) Vyjádřete obecně procentický obsah Cl ve vzorku, spotřebuje-li se na zpětnou titraci nadbytečného 0,1 M $AgNO_3$, přidaného původně v množství 30,0 ml, 15,0 ml 0,1 M NH_4SCN . [% = 5,319/navážka]
- 8) K roztoku, obsahujícímu 0,2000 g $NaCl$ v objemu 100 ml, bylo odměřeno 40,0 ml $AgNO_3$ a po přidavku nitrobenzenu byl přebytek $AgNO_3$ ztitrován 7,22 ml roztoku NH_4SCN . Vypočítejte látkovou koncentraci odměrných roztoků, odpovídá-li 1 ml NH_4SCN 0,80 ml $AgNO_3$. [$c(AgNO_3) = 0,1$ mol/l; $c(NH_4SCN) = 0,08$ mol/l]
- 9) Na titraci 0,3035 g čistého stříbra bylo spotřebováno 13,25 ml roztoku NH_4SCN . Vypočítejte látkovou koncentraci titračního činidla. [0,2122 mol/l]
- 10) Navážka 1,000 g vzorku obsahující bromid byla rozpuštěna ve vodě a doplněna na celkový objem 250 ml. Na titraci bylo pipetováno 20 ml zásobního roztoku, přidáno 25,0 ml 0,0514 M $AgNO_3$ a na zpětnou titraci nadbytečného $AgNO_3$ spotřebováno 7,85 ml roztoku $KSCN$ o látkové koncentraci 0,04893 mol/l. Kolik % Br obsahuje analyzovaný vzorek? [8,99 %]
- 11) Jaká je látková koncentrace odměrného roztoku $AgNO_3$, bylo-li na navážku 0,1500 g čistého $NaCl$ spotřebováno 23,5 ml tohoto roztoku? [0,1092 mol/l]
- 12) Kolik ml 0,1 M $AgNO_3$ se spotřebuje na ztitrování 0,4000 g vzorku obsahujícího 50,56 % $NaCl$? [34,61 ml]
- 13) Kolika g $AgNO_3$ odpovídá spotřeba 30,00 ml 0,1 M $KSCN$? [0,5096 g]
- 14) K navážce 0,6974 g vzorku technického $K_3[Fe(CN)_6]$ bylo po rozpuštění přidáno 50,0 ml 0,1507 M $AgNO_3$. Po odfiltrování a promytí sraženiny bylo na zpětnou titraci přebytečného iontu Ag^+ spotřebováno 12,80 ml 0,1025 M NH_4SCN . Vypočítejte procentický obsah $K_3[Fe(CN)_6]$ ve vzorku. [97,92 %]
- 15) Navážka 0,4982 g arsenové rudy byla rozpuštěna v kyselině dusičné a vzniklá H_3AsO_4 izolována ve formě Ag_3AsO_4 . Po rozpuštění sraženiny v HNO_3 bylo na titraci uvolněných iontů Ag^+ spotřebováno 18,55 ml 0,1015 M NH_4SCN . Kolik % arsenu obsahuje analyzovaná ruda? [9,44 %]
- 16) Při titraci 0,1052 g směsi $LiCl$ a $LiBr$ podle Mohra bylo spotřebováno 24,3 ml 0,05 M $AgNO_3$. Vypočítejte % $LiCl$ a % $LiBr$ ve vzorku, je-li $M(LiCl) = 42,31$ g/mol a $M(LiBr) = 86,84$ g/mol. [0,33 % $LiCl$; 99,67 % $LiBr$]
- 17) Do 40 ml 0,1 M KCN byla kvantitativně vsypána navážka 0,3325 g směsi $AgBr$ a AgI . Po rozpuštění byl přebytek KCN ztitrován roztokem $AgNO_3$ o koncentraci 0,05 mol/l. Spotřeba činila 5,1 ml. Vypočítejte % $AgBr$ a AgI ve směsi. [92,73 % $AgBr$, 7,27 % AgI]
- 18) Vypočítejte procentický obsah stříbra v minci, jestliže navážka 0,3012 g byla rozpuštěna v HNO_3 a při titraci iontů Ag^+ bylo spotřebováno 20,6 ml 0,09882 M NH_4SCN . [72,905 %]

19) Kolik procent nečistot obsahuje pevný KI, jestliže po rozpuštění navážky 0,2583 g bylo přidáno 25,0 ml 0,1012 M AgNO_3 a na zpětnou titraci nadbytečného AgNO_3 bylo spotřebováno 9,85 ml 0,1 M NH_4SCN ? [0,71 %]

5.6 Vážková analýza - gravimetrie

Vážková analýza představuje další aplikaci srážecích reakcí v kvantitativní analytické chemii.

Při této metodě se sledovaný iont sráží ve formě čisté a málo rozpustné sloučeniny, tzv. **vylučovací (srážecí) formy**. Tuto sraženinu je pak nutno převést do formy vhodné k vážení, tzv. **vážitelné formy**. Toto se obvykle provádí tepelným zpracováním - vysušením nebo vyžháním do konstantní hmotnosti. Zahřívání nebo sušení vyžaduje dodržování odpovídající teploty, aby nenastaly nepředpokládané chemické změny sraženiny.

Jako příklad uvedeme gravimetrické stanovení železa srážením iontu Fe^{3+} amoniakem ve formě nestechiometrické sloučeniny přibližného vzorce $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Tato sraženina je pro vážení nevhodná i vzhledem k proměnlivému obsahu vody. Žháním se izolovaná sraženina hydroxidu železitého převede na stabilní a stechiometricky konstantní oxid Fe_2O_3 . V tomto případě tedy není vylučovací forma stanovovaného železa totožná s formou vážitelnou.

V jiných případech je už vylučovací forma po příslušném tepelném zpracování vhodná k vážení a představuje formu vážitelnou, např. BaSO_4 , AgCl nebo PbSO_4 a řada dalších.

Každé vážkové stanovení představuje řadu operací, jejichž precizní provedení teprve zajistí správný a přesný výsledek. Např. při stanovení síranů vysrážíme z kyselého prostředí roztokem BaCl_2 síran barnatý, který nejprve izolujeme z reakční směsi filtrací přes vhodný (bezpopelný) filtrační papír, sraženinu na filtru promyjeme a přeneseme do sušárny, kde se sraženina BaSO_4 částečně vysuší. Předsušená sraženina nemá být úplně vysušená, aby při další manipulaci nedošlo ke ztrátám v důsledku úletu. Sraženinu pak vpravíme do vyžháného a zváženého kelímku a vyžháme do konstantní hmotnosti při optimální teplotě, uvedené v pracovním návodu. Konstantní hmotnost zjistíme opakovaným žháním a vážením, kterému předchází samovolné chladnutí vyžháné sraženiny v exikátoru. Ze zjištěné hmotnosti BaSO_4 a ze stechiometrie, podle níž 1 mol BaSO_4 obsahuje 1 mol atomů síry, což znamená, že 1 g BaSO_4 odpovídá $M(\text{S})/M(\text{BaSO}_4)$ g síry, vypočteme obsah síry v procentech, resp. obsah iontu SO_4^{2-} v předloženém vzorku.

Poměr molárních hmotností hledané složky a její vážitelné formy nazýváme **gravimetrickým faktorem**.

Obecně platí, že stanovení určité složky ve vzorku bude zatíženo tím menší chybou, čím větší molární hmotnost má vážitelná forma, tzn. čím menší je gravimetrický faktor (což souvisí s přesností vážení). Z tohoto důvodu jsou ve vážkové analýze výhodná organická srážedla, vytvářející se stanovovanými ionty, zejména kationty, dobře filtrovatelné sloučeniny s velkou molekulovou hmotností. Příkladem je diacetyldioxim (Čugajevovo činidlo, dimethyglyoxim), používaný k vážkovému stanovení nikelnatých iontů. Toto činidlo sráží nikl ve formě červené, krystalické sraženiny se stechiometrií 1 Ni : 2 DMG a gravimetrickým faktorem $M(\text{Ni})/M(\text{DMG}_2\text{Ni}) = 0,2032$.

V praxi klesá význam vážkové analýzy v důsledku vývoje moderních instrumentálních metod. Protože však žádná analytická metoda není univerzální pro stanovení příslušné složky v jakékoli kombinaci s jinými složkami a pro jakýkoli její obsah, představuje vážková analýza především metodu srovnávací nebo rozhodčí. Poskytuje výsledky správné a přesné, což eliminuje její hlavní nevýhodu, spatřovanou v časově náročných základních operacích a pracnosti postupů, jimiž je realizována. Při stanovování větších obsahů sledovaných složek

jsou však vážkové postupy zpravidla jedněmi z nejpřesnějších a mají proto v analytické chemii své nezastupitelné místo.

Jinou variantou gravimetrické analýzy je **elektrogravimetrie**. Stanovovaný iont se váží obvykle jako prvek elektrolyticky vyloučený na předem zvážené platinové elektrodě. Vedle stanovení jednotlivých kovových iontů dovoluje tato metoda v některých případech paralelní stanovení dvou iontů ve směsi. Příkladem je stanovení mědi a olova v jediném roztoku, kdy se měďnaté ionty redukují a vylučují na katodě jako měď a olovnaté ionty se oxidují a vylučují na anodě ve formě PbO_2 .

Do gravimetrie je možno zařadit také tu část **analýzy plynů**, kde se na obsah stanovované složky usuzuje ze změny hmotnosti absorbéru naplněného vhodným činidlem, kterým jsme nechali projít určité množství analyzovaného plynu. Např. vhodným činidlem na zachycení vody je anhydron neboli chloristan hořečnatý, k zachycení oxidu uhličitého se používá askarit (natronový azbest), oxidy dusíku lze zachytit oxidem manganičitým, atd. Obdobně lze stanovit obsah prachu či aerosolu na základě změny hmotnosti filtru, přes který byl prosáván vzduch.

Vážková metoda je dále používána ve spojení s extrakční separací, kdy se vhodným rozpouštědlem oddělí stanovovaná látka ze vzorku a po odpaření rozpouštědla se zváží.

V posledních letech se rychle rozvíjí techniky používající tzv. **krystalové mikrováhy**, tj. rezonanční piezoelektrické senzory, které lze do jisté míry řadit ke gravimetrickým metodám. Jejich podstatou je sledování hmotnosti látek adsorbovaných na povrchu vhodného (např. křemenného) krystalu. Změna hmotnosti krystalu se projeví změnou jeho rezonanční frekvence, která je poměrně dobře měřitelná. Úpravou vlastností povrchu krystalu můžeme ovlivňovat selektivitu adsorbce.

Posledně citované modifikace vážkové analýzy však nesouvisí se srážecími reakcemi a zmínka o nich slouží jen k posouzení významu gravimetrie jako obecného principu.

Srážecí gravimetrií se stanovují kationty i anionty pomocí vhodných anorganických nebo organických srážedel. Jejich výběr závisí především na složení analyzovaného materiálu, převedeného vhodným způsobem do roztoku. Selektivní vysrážení určité složky vyžaduje v některých případech eliminaci rušivého vlivu doprovodné složky nebo optimalizaci reakčních podmínek způsobem, který zajistí nerušené vysrážení sledované složky. V rámci tohoto učebního textu budou v další části uvedeny pouze nejužívanější příklady anorganických a organických srážedel s konkrétními příklady jejich aplikací při stanovení vybraného souboru kationtů a aniontů.

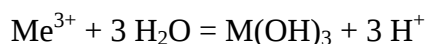
5.6.1 Stanovení kationtů

Stanovení kationtů ve formě hydroxidů

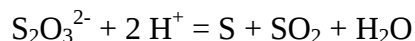
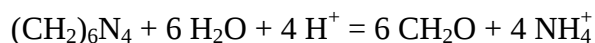
Do této skupiny patří především ionty Fe^{3+} , Al^{3+} a Cr^{3+} , které se srážejí již při nízkém pH jako nestechiometrické polymerní hydratované oxidy (hydroxidy) a po vyžhání se váží jako oxidy. Obsahuje-li roztok železo ve formě iontu Fe^{2+} , zoxidujeme je krátkým povařením s několika kapkami koncentrované kyseliny dusičné na Fe^{3+} . Při stanovení chromu je často v roztoku přítomen chroman, který se snadno zredukuje alkoholem na chromitou sůl, vhodnou k vysrážení $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Vhodným srážedlem pro vylučování uvedených kationtů je směs amoniaku a chloridu amonného, odpovídající optimálnímu pH pro srážení těchto hydroxidů. Malá rozpustnost $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dovoluje srážení iontů Fe^{3+} samotným amoniakem i v přebytku.

Snadná hydrolyzovatelnost uvedených iontů ve vodných roztocích podle obecné rovnice:



je využívána k vylučování jejich hydroxidů působením látek, které ochotně váží hydrolyzou vznikající protony a vystupují proto ve funkci hydrolytických činidel. Jsou to např. urotropin neboli hexamethylenetetramin $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, octan sodný nebo thiosíran sodný, resp. směs jodičnan-jodid, jejichž reakce s protony znázorňují následující rovnice:



Pro hydrolytické vylučování iontů Al^{3+} a Cr^{3+} není vhodný octan sodný, neboť oba ionty tvoří rozpustné acetátové komplexy. Naproti tomu je octan sodný používán k hydrolytickému oddělování iontů Fe^{3+} od iontů Mn^{2+} , které vyžadují k vyloučení ve formě Mn(OH)_2 podstatně vyšší *pH*. Ostatní činidla jsou pro vylučování hydroxidu hlinitého a chromitého vhodná, neboť regulují *pH* roztoků na 6 až 7, což představuje optimální *pH* pro kvantitativní srážení obou iontů. K vylučování hydroxidu hlinitého je vhodný zejména thiosíran sodný, kdy vznikající elementární síra podporuje tvorbu dobře filtrovatelné sraženiny. Elementární jod se snadno odstraní thiosíranem.

Izolované hydroxidy se žíháním převádějí na vážitelnou formu jednotlivých kovů, tj. na jejich oxidy. Pro vyžíhání Fe(OH)_3 a Cr(OH)_3 je doporučována teplota 800-1000°C, pro převedení Al(OH)_3 na stabilní Al_2O_3 je třeba teploty 1100°C.

Vylučování iontů Mn^{2+} amoniakem ve formě Mn(OH)_2 není kvantitativní a je doprovázeno částečnou oxidací Mn^{2+} na hydratovaný oxid manganický. Při současném působení vhodného oxidačního činidla (H_2O_2 nebo bromové vody) a amoniaku lze vysrážet kvantitativně iont Mn^{4+} ve formě $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, který se žíháním převede na definovaný Mn_3O_4 jako vážitelnou formu manganu.

Stanovení kationtů ve formě síranů

I když sraženinu ve vodě nerozpustného síranu poskytují ionty Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} a Pb^{2+} , využívá se přímého vylučování síranu pouze v případě stanovení barnatých iontů. BaSO_4 se obvykle sráží v kyselém prostředí síranem amonným a váží se po vyžíhání do konstantní hmotnosti. Rušivý vliv dusičnanu se odstraňuje odkouřením vzorku s kyselinou chlorovodíkovou.

Ve formě síranu se stanovují olovnaté ionty odkouřením roztoku s koncentrovanou kyselinou sírovou. Přímé srážení PbSO_4 je vzhledem k jeho značné rozpustnosti nepoužitelné.

Vážitelnou formu některých kovů představují jejich sírany zejména tehdy, můžeme-li z jejich čistých roztoků vytěsnit koncentrovanou kyselinou sírovou aniont těkavé kyseliny. Toho využíváme např. při stanovení alkalických kovů, zejména jejich směsí, kdy směs chloridů o známé hmotnosti převedeme na směs síranů a výpočtem na principu nepřímé vážkové analýzy určíme obsah jednotlivých složek.

Při stanovení vápníku v jeho roztocích vylučujeme obvykle šťavelan vápenatý, který po izolaci a vyžíhání na oxid převádíme odkouřením s H_2SO_4 na stabilní CaSO_4 , který je nejčastější vážitelnou formou vápníku.

Na sírany jako vážitelnou formu převádíme rovněž některé sulfidy kovů, které se vyznačují většinou velmi malou rozpustností, a jsou proto vhodnou vylučovací formou řady kovů. Zároveň jsou ale mnohé sulfidy už na vzduchu nestálé a snadno se oxidují, i když nestechiometricky. Proto se žiháním v proudu kyslíku kvantitativně převádějí na příslušný síran a jako takové se váží. Jsou to např. CdSO_4 , CoSO_4 , ZnSO_4 a další.

Stanovení kationtů ve formě šťavelanů

Z řady kationtů, které vytvářejí ve vodě málo rozpustné šťavelany, představuje vápenatý iont nejčastěji srážený iont ve formě šťavelanu. Méně rozpustné šťavelany jsou pouze šťavelan lanthanitý a olovnatý. Pro vážkové stanovení se však neužívají.

Šťavelan vápenatý je nejen vhodnou vylučovací formou vápníku při jeho stanovování, ale umožňuje oddělování vápenatých a hořečnatých iontů z jejich směsí. V tomto případě je srážedlem šťavelan amonný, při srážení čistých roztoků vápenatých iontů se užívá též šťavelan draselný. V obou případech se vylučuje bílá sraženina $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, která však není vhodnou vážitelnou formou vápníku. Při zahřívání (sušení) do teploty 100°C si zachovává krystalovou vodu, ale i vlhkost po izolaci z reakčního roztoku. Nad touto teplotou začíná ztrácet krystalovou vodu a přecházet na bezvodou sůl. Odštěpení krystalové vody je ukončeno teprve při 226°C . Bezvodý šťavelan vápenatý je pak stálý až do teploty 398°C , ale dalším zvýšením teploty začíná jeho rozklad na CaCO_3 a CO . Uvedený rozklad probíhá v poměrně úzkém teplotním rozmezí 398 až 420°C . Uhličitán vápenatý je stabilní až do teploty 660°C , kdy nastává jeho disociace na $\text{CaO} + \text{CO}_2$, která je ukončena při $840\text{--}850^\circ\text{C}$. Z těchto údajů, zjištěných termickou analýzou, je zřejmé, že tepelné zpracování vylučovací formy $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ musí proběhnout za přesně známých podmínek, abychom získali přesně definovanou vážitelnou formu vápníku a z její hmotnosti mohli učinit zcela jednoznačné závěry o obsahu vápníku v analyzovaném materiálu.

Nejčastěji se proto převádí vyžíhaný oxid vápenatý přebytkem H_2SO_4 na CaSO_4 a po odkouření přebytečné kyseliny se váží do konstantní hmotnosti vyžíhaný síran vápenatý.

Stanovení kationtů ve formě sulfidů

Jak bylo ukázáno již v kapitole o kvalitativních důkazech vybraného souboru kationtů, představuje srážení kovových iontů ve formě málo rozpustných sulfidů významnou oblast analytické chemie. V teoretické části bylo zároveň uvedeno využívání tvorby nerozpustných sulfidů a závislosti jejich vylučování na pH , což umožňuje dokonalé oddělování řady kationtů ze složitých směsí. Vedle plynného sulfanu lze použít ke srážení sulfidů nasyceného roztoku sulfanu ve vodě, v některých případech je s výhodou používán roztok sulfidu amonného nebo thiosíranu.

Výhoda malé rozpustnosti většiny kovových sulfidů je však eliminována jejich malou stálostí na vzduchu. Izolace vysrážených sulfidů a jejich tepelné zpracování na přesně definovanou vážitelnou formu by vyžadovala práci v atmosféře sulfanu, což představuje značně komplikované operace.

Z uvedeného důvodu se uplatňuje srážení sulfidu především při separaci sledovaného iontu, po níž následuje izolace a převedení sraženiny na stabilní vážitelnou formu. Tou může být **oxid kovu** po vyžíhání sulfidu v atmosféře vzduchu nebo kyslíku, **síran kovu** po rozpuštění sulfidu a odkouření s H_2SO_4 nebo **čistý kov** po vyžíhání sulfidu v proudu vodíku (Ag , Ni , Co).

Ve speciálních případech zůstává vážitelnou formou přímo **sulfid**, který byl po vysrážení a vysušení vyžíhán se sírou v proudu vodíku (ZnS). Velmi čistý sulfid představuje HgS , který

se váží po vysušení při 105-110°C. Jako srážedlo se používá roztok $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Vyloučený sulfid rtuťnatý se čistí rozpuštěním v sulfidu sodném, v němž se HgS rozpouští za tvorby komplexního Na_2HgS_2 , který zpětnou hydrolýzou poskytne velmi čistý sulfid.

Stanovení kationtů ve formě fosforečnanů

Kationty, které stanovujeme ve formě fosforečnanů, můžeme rozdělit do dvou skupin. Jednu skupinu tvoří kationty srážející se jako jednoduché fosforečnany. Jsou to ionty Al^{3+} a Bi^{3+} , jejichž vylučovacími formami jsou AlPO_4 a BiPO_4 , které se nemění ani po vyžhání. Druhou početnější skupinu tvoří ionty Mg^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} a Co^{2+} , které se srážejí hydrogenfosforečnanem amonným v podobě podvojných solí $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{CdPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_4ZnPO_4 a $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Srážení hořečnatých iontů probíhá za přítomnosti amoniaku a umožňuje za těchto podmínek oddělení iontů Mg^{2+} od Zn^{2+} a Cd^{2+} , které v amoniakálním prostředí tvoří amminkomplexy, rozpustné ve vodě. K vysrážení fosforečnanů těchto dvou iontů je proto třeba neutrálního prostředí.

Všechny podvojně fosforečnany se při vážkovém stanovování příslušných kovových iontů převádějí žháním na stabilní difosforečnany, které jsou vhodnými vážitelnými formami ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ a $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$).

Při srážení AlPO_4 je nejvhodnější prostředí kyseliny octové, BiPO_4 se obvykle vylučuje z minerálně kyselého prostředí, které zabraňuje jeho hydrolýze.

Stanovení kationtů ve formě chromanů, halogenidů a thiokyanatanů

Jako chromany lze s výhodou srážet hlavně barnaté a olovnaté ionty, které jsou ve vodě jen nepatrně rozpustné. Další výhodou těchto vylučovacích forem je skutečnost, že zde nedochází k přisražování cizích iontů, zejména kationtu Ca^{2+} a aniontu NO_3^- , resp. ClO_3^- .

Vylučování BaCrO_4 i PbCrO_4 probíhá nejlépe v prostředí kyseliny octové. Žluté sraženiny chromanu se obvykle suší do konstantní hmotnosti při 120°C.

K přímému oddělování iontů Ag^+ od iontů dalších skupin se užívá jeho srážení ve formě AgCl z dusičnanového, neutrálního nebo slabě kyselého prostředí zředěnou kyselinou chlorovodíkovou. Z roztoků čisté stříbrné soli lze také použít srážení žlutého AgI , jehož součin rozpustnosti je o 6 řádu menší než $K_s(\text{AgCl})$. V obou případech se izolovaná sraženina suší do konstantní hmotnosti při 125 až 150°C.

Ionty Bi^{3+} , které snadno hydrolyzují už ve slabě kyselém prostředí, lze vyloučit ze slabě kyselého dusičnanového prostředí za přítomnosti HCl za varu jako málo rozpustný BiOCl , který se vysuší při 110°C a zváží. Je-li množství sraženiny BiOCl velké, je vhodnější zredukovat ionty Bi^{3+} hydrazinem na elementární Bi a vážit čistý kov.

Příkladem srážení kovového iontu ve formě thiokyanatanu je stanovení mědi. Srážení se provádí za přítomnosti redukovačů, obvykle siřičitanu sodného, kterým se redukují ionty Cu^{2+} na ionty Cu^+ , vylučující se thiokyanatanem draselným jako bílý CuSCN . Touto metodou je možné stanovit Cu i v přítomnosti iontu Zn^{2+} a Ni^{2+} .

Jiné způsoby vážkového stanovení kationtů, resp. kovů

Vedle srážecí gravimetrie, založené na využití srážecích činidel pro získání vhodné vážitelné formy stanovovaného iontu, patří k vážkovým stanovením některé speciální postupy, vycházející z typických vlastností stanovované složky i analyzovaného materiálu. Jde např.

o stanovení kovů v solích organických kyselin, v organokovových sloučeninách nebo v anorganických materiálech.

Organické sloučeniny se mineralizují na mokré cestě odkouřením s kyselinou dusičnou nebo směsí kyseliny dusičné a sírové a vyžiháním při 450 až 500°C. Pokud organická látka obsahovala jediný kov, váží se po vyžihání buď oxid nebo síran stanovovaného kovu.

Speciálním příkladem je stanovení olova v alkylolovech, např. v tetraethylolovu, známé antidetonační přísady zlepšující vlastnosti benzínu. Tato typicky organokovová sloučenina se mineralizuje elementárním bromem a odkuřuje s H_2SO_4 . Přítomné olovo se váží jako PbSO_4 .

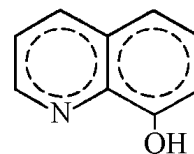
V některých případech se organická látka nejprve opatrně zpopelní při nízké teplotě a pak teprve odkouří s HNO_3 a vyžihá. Vážitelnou formou stanovovaného kovu je pak opět jeho oxid.

Při stanovování rtuti v různých anorganických i organických materiálech a sloučeninách se využívá těkavosti elementární rtuti. Termickým rozkladem za přítomnosti vhodných přísad vzniká kovová rtuť, která se vydestilovává přes zlatý plíšek nebo zlatou vatu známé hmotnosti, kde se zachycuje ve formě amalgámy. Přírůstek hmotnosti zlatého plíšku odpovídá zachycené rtuti.

Stanovení kationtů organickými srážedly

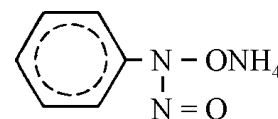
V kapitole o komplexotvorných organických činidlech bylo uvedeno několik funkčně analytických skupin, reagujících charakteristicky s určitými kovovými ionty. Na tomto místě uvedeme nejrozšířenější organická činidla, používaná ve vázkové analýze.

Oxin (8-hydroxychinolin, $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$, symbol **ox** označuje deprotonizovaný oxin $\text{C}_9\text{H}_6\text{ON}$) reaguje jako jednovazný ligand.



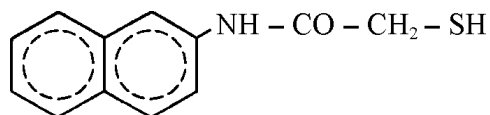
Srážený iont	Vylučovací forma	Vážitelná forma	Použití
Bi^{3+}	$\text{C}_9\text{H}_7\text{ON} \cdot \text{HBiI}_4$		Dělení Bi od Cd, Fe, Al, Cr, Mn, Co, Ni
Cu^{2+}	$\text{Cu}(\text{ox})_2$	$\text{Cu}(\text{ox})_2$	Dělení Cu od Pb, Cd, Mn, Ca
Fe^{3+}	$\text{Fe}(\text{ox})_3$	$\text{Fe}(\text{ox})_3$	Dělení Fe od Ca, Sr, Ba, Mn
Al^{3+}	$\text{Al}(\text{ox})_3$	$\text{Al}(\text{ox})_3$	Dělení Al od kationtů IV. a V. třídy a Mn
Pb^{2+}	$\text{Pb}(\text{ox})_2$	$\text{Pb}(\text{ox})_2$	Vylučování Pb z amoniakálně-octanových roztoků
Cu^{2+}	$\text{Cu}(\text{ox})_2$	$\text{Cu}(\text{ox})_2$	Vylučování Cu z amminkomplexů
Zn^{2+}	$\text{Zn}(\text{ox})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}(\text{ox})_2$	Vylučování Zn z amminkomplexů
Mg^{2+}	$\text{Mg}(\text{ox})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}(\text{ox})_2$	Dělení Mg od alkálií i v přítomnosti amonných solí a za horka od Ba, Sr a Ca
Bi^{3+}	$\text{Bi}(\text{ox})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Bi}(\text{ox})_3$	Mikrogravimetrické stanovení Bi
Cu^{2+}	$\text{Cu}(\text{ox})_2$	$\text{Cu}(\text{ox})_2$	Dělení Cu od Pb, Bi, Fe, Al, Cr (vínanově-amoniakální prostředí)
Cd^{2+}	$\text{Cd}(\text{ox})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cd}(\text{ox})_2$	jako Cu^{2+}
Zn^{2+}	$\text{Zn}(\text{ox})_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}(\text{ox})_2$	jako Cu^{2+}

Kupferron (amonná sůl nitrosofenylhydroxylaminu, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{NH}_4$, symbol **ku**) sráží v kyselém prostředí (HCl , H_2SO_4 , CH_3COOH) nečisté sraženiny jako jednovazný ligand. Vážitelnými formami jsou vesměs příslušné oxidy po vyžihání sraženiny.



<i>Srážený iont</i>	<i>Vylučovací forma</i>	<i>Vážitelná forma</i>	<i>Použití</i>
Cu^{2+}	Cu(ku)_2	CuO	Přímé dělení Cu a Fe od jiných prvků. S amoniakem Fe(ku)_3 přechází na Fe(OH)_3 , Cu(ku)_2 tvoří $[\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+}$
Bi^{3+}	Bi(ku)_3	Bi_2O_3	Přímé dělení Bi od Ag, Hg, Pb, Cr, Mn, Ni, Co a dalších iontů
Fe^{3+}	Fe(ku)_3	Fe_2O_3	Stanovování malých množství Fe a dělení od Al, Cr, Mn, Ni, Co
Al^{3+}	Al(ku)_3	Al_2O_3	Dělení Al od Mg (acetátové prostředí)

Thionalid (2-naftalid kyseliny thioglykolové, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ONS}$, symbol **th** značí deprotonizovaný thionalid $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ONS}$), který sráží kationty v podobě příslušných thionalátů kovů. Jde opět o jednovazný ligand, vhodný pro kyselé i alkalické prostředí.



<i>Srážený iont</i>	<i>Vylučovací forma</i>	<i>Vážitelná forma</i>	<i>Použití</i>
Hg^{2+}	Hg(th)_2	Hg(th)_2	Dělení Hg od Pb, Cd, Al, Fe, Cr, Zn, Mn, Co, Ni, Ba, Sr. Ruší Cl^- maskující Hg do stabilního komplexního iontu HgCl_4^{2-}
Cu^{2+}	$\text{Cu(th)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu(th)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Použití stejné jako u Hg
Bi^{3+}	$\text{Bi(th)}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Bi(th)}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Dělení Bi od Pb
alkalické prostředí:			
Pb^{2+}	Pb(th)_2	Pb(th)_2	Dělení Bi a Pb od řady kovů, které lze stínit vínem a alkalickým kyanidem
Bi^{3+}	Bi(th)_3	Bi(th)_3	

Řada dalších organických činidel má charakter značně selektivních reagentů pro určité kovové ionty, např. diacetyldioxim (Ni), 1-nitroso-2-naftol (Fe, Co), kupron (Cu, MoO_4^{2-}) nebo salicylaldoxim (Pb, Cu). O těchto činidlech bylo pojednáno v kapitole o komplexotvorných reakcích v souvislosti s funkčně analytickými skupinami.

5.6.2 Stanovení aniontů

Pro vážkové stanovení aniontů platí stejné obecné zásady jako pro kationty. V praxi se však setkáváme jen s omezeným počtem aniontů, které přicházejí k analýze v různých materiálech. Obvykle vyžadují speciální pracovní postup, vyplývající z různorodosti analyzovaného materiálu. Proto se omezíme pouze na nejvíce rozšířené anionty.

Stanovení křemičitanů

V praxi se setkáváme se stanovením křemičitanů v řadě důležitých průmyslových materiálů jako jsou cementy, vápence, skla, slitiny, a pod. Jejich převedení do roztoku vyžaduje často speciální postupy (tavení, rozklady na mokré cestě) a v roztocích je pak vedle křemičitanu i řada kovových iontů.

Obecný postup pro vážkové stanovení křemičitanů spočívá v opakovaném odkuřování vzorku s koncentrovanou HCl , při kterém se vyloučí gel kyseliny křemičité, značně znečištěný naadsorbovanými cizími ionty. Proto se obsah čistého SiO_2 zjišťuje nepřímou, kdy se vyžíhaný a zvážený surový oxid křemičitý odkuřuje v platinovém kelímku s kyselinou fluorovodíkovou za přítomnosti koncentrované H_2SO_4 . Při této operaci uniká těkavý SiF_4 a v kelímku zvážíme nakonec vyžíhané nečistoty. Úbytek hmotnosti kelímku odpovídá čistému SiO_2 .

Stanovení síranů

Postup stanovení síranů je obdobou stanovení iontů Ba^{2+} ve formě BaSO_4 . Roztok síranů se sráží roztokem BaCl_2 , vyloučený BaSO_4 se po odfiltrování suší a žihá do konstantní hmotnosti. Jsme-li nuceni srážet silně kyselé roztoky, může se vytvořit nežádoucí $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$, který žiháním uvolňuje oxid sírový a výsledky jsou zatíženy negativní chybou. Podle Winklera je třeba hmotnost vyžíhaného síranu barnatého násobit korekčním faktorem 1,011.

Na stejném principu je založeno vážkové stanovení síry v různých oxidačních stupních, kdy vlastnímu srážení předchází oxidace veškeré síry na iont SO_4^{2-} , např. koncentrovanou HNO_3 .

Stanovení halogenidů

Chloridové, bromidové a jodidové ionty se stanovují ve formě příslušných stříbrných halogenidů. Srážení probíhá nejlépe roztokem AgNO_3 z prostředí okyseleného kyselinou dusičnou. Vyloučený AgCl , AgBr nebo AgI se po filtraci suší při 130°C do konstantní hmotnosti.

Fluoridové ionty se sráží ve formě PbClF nasyceným roztokem PbCl_2 a v této formě se po vysušení váží. Metoda vyžaduje přítomnost fluoridu pouze ve formě alkalické soli. V praxi se však vyskytuje fluor ve formě fluorokřemičitanu, fluoroboritanu nebo fluorohlinitanu, které je třeba alkalicky tavit a fluor z reakční směsi izolovat, nejlépe destilačně. Obsahuje-li vzorek bor, oddestiluje se nejdříve methylester kyseliny borité a poté fluor ve formě SiF_4 .

Stanovení fosforečnanů

V roztocích fosforečnanů alkalických kovů nebo amonného se sráží solucí hořečnatou (směs MgCl_2 , NH_4Cl a amoniaku) krystalická sraženina fosforečnanu amonnohořečnatého, krystalizující s šesti molekulami vody. Obvykle se žiháním převádí na $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ jako vážitelnou formu. Obsahuje-li vzorek další ionty, např. Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} nebo Mn^{2+} , které se v amoniakálním prostředí sráží společně s $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, je třeba izolovat fosforečnan solucí molybdenovou za přítomnosti kyseliny dusičné ve formě fosfomolybdenanu (molybdátosfosforečnanu) amonného $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, jehož složení však závisí na podmínkách srážení. Proto se izolovaná žlutá sraženina po odfiltrování rozpouští v amoniaku a sráží solucí hořečnatou jako přesně definovaný $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a převede žiháním na vážitelnou formu $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

5.6.3 Dokimastická analýza

Zvláštní část vážkové analýzy a historicky pravděpodobně nejstarší metodu chemické analýzy představuje tzv. prubířství, nazývané rovněž dokimastická analýza, používané pro svou jednoduchost, rychlost a nízké náklady ještě ve druhé polovině 20. století. Jedná se o analýzu *na suché cestě*, jejíž nejběžnější varianta, tzv. kupelace, byla používána původně ke stanovení obsahu stříbra a zlata v nerostech a slitinách. Podstatou metody je koncentrační tavení navážky jemně rozmělněného nerostu nebo slitiny smíchaného s dřevěným uhlím a olovem, resp. oxidem olovnatým (klejtem). Ušlechtilé kovy (Au, Ag, atd.) se redukují na kov, přecházejí do olova a vytváří tzv. regulus neboli králík. Kromě králíku může vznikat vrstva sulfidů a arsenidů těžkých kovů, obvykle převážně mědi, zvaná kamínek resp. míšeň. Obecné kovy a nekovy přecházejí do strusky. V dalším kroku je regulus oxidačně taven v tzv. kapelce, zhotovené z cementu, jemného kostního popela a praného dřevního popela. Olovo a méně ušlechtilé kovy se oxidují a příslušné oxidy vsakují do pórů kapelky, na které nakonec zůstane zrnko stříbra, zlata nebo jejich slitiny, které se zváží. Zlato lze od stříbra oddělit obdobným postupem, tj. žiháním v přítomnosti cihlového prachu a chloridu sodného nebo

síry, přičemž stříbro přechází na chlorid nebo sulfid stříbrný. Častěji však bylo používáno rozpouštění slitiny v zředěné kyselině dusičné a zvážení nerozpuštěného zlata. Různé varianty postupu *na suché cestě* byly používány ke stanovení nejen stříbra a zlata, ale i platinových kovů, olova, mědi, niklu, kobaltu, arsenu, antimonu, bismutu, cínu, zinku, rtuti a dokonce i výhřevnosti uhlí.

V současnosti je koncentrační tavení používáno při stanovení nízkých koncentrací zlata a platinových kovů v geologických vzorcích: při tavení vzorku s práškovým niklem a sírou přejdou platinové kovy do vrstvy sulfidu nikelnatého a po rozpuštění sulfidu jsou stanoveny vhodnou instrumentální technikou.

Vzorové příklady gravimetrických výpočtů

Příklad: Z roztoku $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ byl vysrážen amoniakem $\text{Al}(\text{OH})_3$ a po izolaci vyžihán na Al_2O_3 . Zváženo bylo 0,2563 g Al_2O_3 . Kolik g Al^{3+} , resp. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ obsahuje analyzovaný roztok?

Řešení: $n(\text{Al}_2\text{O}_3) = n(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 0,2563 / 101,96 = 2,514 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

$$m(\text{Al}^{3+}) = n \cdot M = \mathbf{0,1356 \text{ g}}; \quad m(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = \mathbf{0,8600 \text{ g}}$$

Příklad: Nepřímá vážková analýza směsi NaCl a KCl: Při stanovení sodíku a draslíku v hornině bylo získáno 0,1758 g směsi NaCl + KCl. Po rozpuštění ve vodě byl iont Cl^- vysrážen dusičnanem stříbrným a získáno 0,4104 g AgCl. Vypočítejte procentický obsah Na_2O a K_2O , byla-li původní navážka vzorku 0,5863 g.

Řešení: Sestavíme dvě rovnice o dvou neznámých:

$$n(\text{Na}) \cdot M(\text{NaCl}) + n(\text{K}) \cdot M(\text{KCl}) = 0,1758$$

$$n(\text{Na}) \cdot M(\text{AgCl}) + n(\text{K}) \cdot M(\text{AgCl}) = 0,4104$$

ze kterých vypočteme $n(\text{Na})$ a $n(\text{K})$ a následně procentický obsah Na_2O a K_2O :

$$\%(\text{Na}_2\text{O}) = n(\text{Na}) \cdot \frac{1}{2} M(\text{Na}_2\text{O}) \cdot 100 / 0,5863 = \mathbf{12,38 \% \text{ Na}_2\text{O}}$$

$$\%(\text{K}_2\text{O}) = n(\text{K}) \cdot \frac{1}{2} M(\text{K}_2\text{O}) \cdot 100 / 0,5863 = \mathbf{4,18 \% \text{ K}_2\text{O}}$$

Příklady pro seminární cvičení

1) Při stanovení čistoty Seignettovy soli (vínanu sodno-draselného) bylo z navážky 0,9606 g vzorku získáno 0,5126 g směsi $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$. Po rozpuštění směsi síranů ve vodě bylo roztokem BaCl_2 vysráženo 0,7629 g BaSO_4 (po vyžihání). Vypočítejte obsah Na a K v %. [8,48 % Na; 12,19 % K]

2) Analýzou směsi $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bylo izolováno 0,1362 g BaSO_4 a 0,1129 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Kolik g AgCl bychom získali ze stejné navážky vzorku? [0,1236 g AgCl]

3) Z navážky 0,7860 g směsi chemicky čistých uhličitů CaCO_3 a SrCO_3 bylo rozkladem kyselinou sírovou získáno 1,0210 g směsi CaSO_4 a SrSO_4 . Vypočítejte obsah uhličitů v původní směsi. [52,80 % SrCO_3 ; 47,20 % CaCO_3]

4) Z roztoku BaCl_2 bylo vysráženo 0,2385 g BaSO_4 . Kolik g Ag by obsahovala sraženina AgCl, vysrážená ze stejného objemu původního roztoku BaCl_2 ? [0,2205 g Ag]

5) Vzorek složený ze směsi $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a křemene obsahuje 20,50 % chloru. Jaký bude obsah Ba v % ve vzorku po odstranění veškeré krystalové vody? [44,32 %]

6) Navlhla směs uhličitanu a chloridu draselného obsahuje 25,47 % CO_2 . Po dokonalém vysušení vzorku obsah CO_2 vzrostl na hodnotu 28,30 %. Vypočítejte vlhkost původního vzorku v %. [10,00 %]

7) Kolik g platiny vznikne po redukci K_2PtCl_6 , vysráženého z roztoku, který obsahuje 3,52 mg KNO_3 v 1 ml, bylo-li srážení provedeno z objemu 50 ml vzorku? [0,1697 g]

8) Z roztoku obsahujícího vápenaté a hořečnaté ionty byl vysrážen šřavelan vápenatý a po jeho převedení na síran a vyžihání do konstantní hmotnosti bylo zváženo 0,2792 g CaSO_4 . Hořečnaté ionty byly vysráženy ve formě $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a po jejich vyžihání získáno 0,3977 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Vypočítejte obsah MgO a CaO ve vzorku, byla-li jeho navážka 0,7329 g. [19,66 % MgO; 15,75 % CaO]

9) Kolik g slitiny s obsahem 70 % Mg je nutno navážít, aby vyžiháný $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ vážil přibližně 0,3 g? [asi 0,1 g]

10) Určete gravimetrický faktor pro vážková stanovení:

Ca jako CaSO_4 ; MgO jako $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$; Ag jako $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ přes Ag_3PO_4 ; SCN^- jako BaSO_4 ; B_4O_7 jako B_2O_3 ; H_2SiF_6 jako CaF_2 ; Hg jako Cr_2O_3 přes Hg_2CrO_4 ; Na_2O jako NaCl.

5.7 Termická analýza

Metody termické analýzy umožňují sledovat pochody probíhající při zahřívání nebo ochlazování tuhých látek, méně často také kapalin nebo plynů. Těmito pochody mohou být dehydratace, oxidace, tepelná disociace, tání, sublimace, atd. Jmenované pochody jsou často doprovázeny změnou hmotnosti vzorku, uvolněním nebo přijetím tepla. Na základě sledované změny vzorku hovoříme o termogravimetrii (TG) nebo její derivativní modifikaci (DTG) a o diferenční termické analýze (DTA).

5.7.1 Termogravimetrie

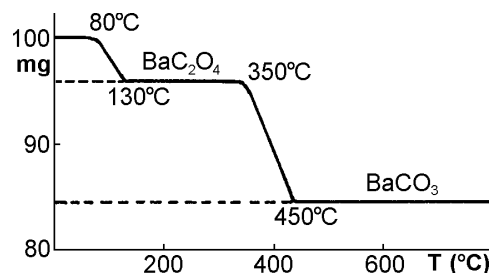
V termogravimetrii sledujeme změnu hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě, na kterou je vzorek plynule zahříván. Zároveň registrujeme hmotnostní změny (Δm) a výsledkem je **termogravimetrická**, resp. **pyrolytická křivka** jako grafická závislost $\Delta m = f(T)$. Z velikosti hmotnostních úbytků a z teplotního rozmezí, v němž k úbytkům dochází, usuzujeme na složení zkoumané látky, případně určujeme množství některých součástí vzorku.

Termogravimetrie poskytuje důležité informace i pro klasickou vážkovou analýzu, neboť vymezuje optimální teploty pro tepelné zpracování analytických sraženin. Termogravimetrie je důležitá např. při rozboru látek, resp. sraženin, které neuvolňují vodu při běžné laboratorní teplotě, ani teplotě blízké 100°C . Příkladem jsou gelovité sraženiny, které vyžadují pro vysušení značně vyšších teplot, abychom je zbavili posledních stop vody. Někdy unikají zbytky vody až při žihání, pokud byla voda adsorbována v jemných kapilárách sraženin nebo byla-li přítomna ve formě chemicky vázané strukturní vody.

Při těchto vyšších teplotách mohou zároveň probíhat rozklady jinak stálých oxidů (HgO , Ag_2O), což se projeví hmotnostním úbytkem sraženiny. Podobně podléhá tepelnému rozkladu většina uhličitanů, síranů a dusičnanů. Některé látky se mohou při žihání na filtračním papíře částečně redukovat vznikajícím uhlíkem z filtračního papíru.

Z hlediska vážkové analýzy je proto třeba znát tepelné chování různých analytických sraženin, aby byla nakonec vážena přesně definovaná látka, vyhovující požadavkům vážitelné formy stanovované složky.

Jako příklad uvádíme termogravimetrickou křivku sraženiny krystalického šťavelanu barnatého $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Z jejího průběhu je zřejmé, že už v rozmezí teplot 80 až 130°C ztrácí látka krystalovou vodu a přechází na bezvodý BaC_2O_4 , stálý až do 350°C. Dalším zvyšováním teploty se šťavelan barnatý rozkládá na BaCO_3 za současného uvolnění CO. Nad teplotou 430°C zůstává uhličitán barnatý beze změny, jeho rozklad nastává až při teplotě okolo 1600°C. Z termogravimetrické křivky můžeme vyčíst, že sušením vysráženého $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ v rozmezí od 130 do 350°C do konstantní hmotnosti získáme jako vážitelnou formu BaC_2O_4 . Žiháním sraženiny do červeného žáru, nejméně však nad teplotu 450°C, obdržíme jako vážitelnou formu BaCO_3 .



Mnohé sraženiny se při zahřívání mění bez znatelných hmotnostních změn. Z analytického hlediska je např. důležitá změna krystalické modifikace žíhané sraženiny na stabilní formu. Příkladem je hydroxid hlinitý, vysrážený amoniakem. Žiháním do teploty 475°C nedochází k žádné změně, sraženina však je silně hygroskopická. Teprve při teplotě nad 1100°C dochází k přeměně na α -modifikaci Al_2O_3 , která již není schopná vázat vzdušnou vlhkost a představuje vhodnou vážitelnou formu hliníku.

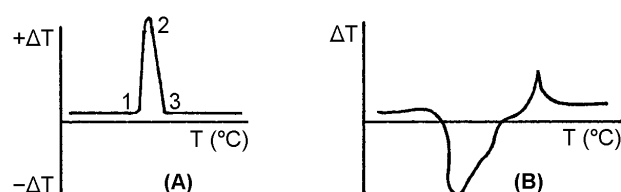
5.7.2 Diferenční termická analýza

Diferenční termická analýza (DTA) umožňuje sledování všech pochodů, probíhajících při rovnoměrném zahřívání zkoumané látky, které jsou provázeny změnou obsahu energie. Tyto energetické změny lze zaznamenávat v závislosti na čase nebo na rovnoměrně se měnící teplotě. Prakticky se však sleduje závislost teploty vzorku na teplotě standardu nebo závislost rozdílu teploty standardu a vzorku na teplotě standardu, resp. na čase. Posledně jmenovaná metoda je citlivější.

Sledované změny při DTA mají charakter exotermních nebo endotermních pochodů. Projevují se náhlým vzrůstem nebo poklesem teploty zkoumaného vzorku proti teplotě okolí nebo teplotě standardu, zahřívávaného za stejných podmínek jako zkoumaná látka. U standardu předpokládáme, že ve studovaném teplotním rozmezí nedochází k exo- nebo endotermním změnám a pochodům.

Probíhá-li ve vzorku endotermní děj, je jeho teplota nižší než ve standardu (např. ztráta vody nebo rozklad). Při exotermním ději se ve zkoumaném vzorku zvýší jeho teplota v porovnání s teplotou standardu. Uvedené děje mohou být velmi citlivě registrovány na základě naměřených teplot vzorku a standardu pomocí citlivých termočlánků, zapojených proti sobě do proudového okruhu.

Graficky lze sledovat zmíněné pochody takto:



(A) V bodě 1 začíná ve vzorku exotermní reakce, která se projeví extrémem 1-2-3. Teplo uvolněné probíhající reakcí zvyšuje teplotu vzorku rychleji než je rovnoměrný ohřev

standardu. Od bodu 2 se z teplejšího vzorku odvádí do okolí více tepelné energie než kolik je uvolňováno a tím rozdíl teplot vzorku a standardu klesá.

(B) Z polohy maxima, resp. minima na křivce $\Delta T = f(T)$ můžeme zkoumanou látku nebo její součást identifikovat. Podle množství uvolněného nebo zabaveného tepla, kterému je úměrná plocha ohraničená křivkou, usuzujeme na kvantitativní zastoupení jednotlivých součástí ve vzorku.

Poloha extrémů na křivce DTA je pro každou látku charakteristická. Toto platí i ve směsích, pokud při analýze nedochází k reakci mezi jejími složkami.

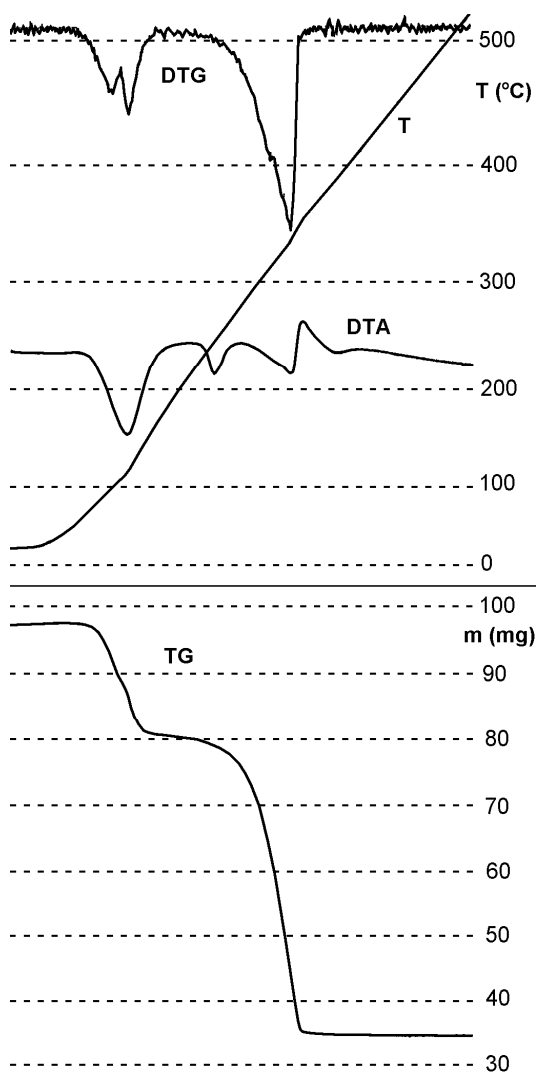
Pro identifikaci součástí analyzovaného materiálu se využívá srovnávání experimentálně získaných křivek s křivkami uvedenými v literatuře. Za identické se považují látky, jejichž extrémy souhlasí v rozmezí 3 až 5°C.

Pro účely kvantitativní analýzy se obvykle proměří křivka DTA zkoumaného vzorku a porovná se s křivkou, proměřenou po známém přídavku aktivní látky za stejných experimentálních podmínek. Poměr obsahu ploch pod křivkami umožní kvantitativní vyhodnocení analýzy.

5.7.3 Derivační termogravimetrie

Derivační termogravimetrie (DTG) poskytuje zvláště cenné informace o tepelném chování analytických sraženin a různých materiálů. Na rozdíl od TG, založené na registraci hmotnostních změn analyzovaného materiálu v průběhu jeho rovnoměrného záhřevu, registrují derivační termováhy proud indukovaný v elektrické cívice, zavěšené na jednom rameni vahadla mezi pólovými nástavci silného trvalého magnetu. Získaná křivka má charakter derivace TG křivky. Touto modifikací termogravimetrie lze rozlišovat děje, které jsou na TG křivce jen obtížně postřehnutelné. Dovoluje také stanovit přesně teplotu inflexního bodu TG vln.

Průběh křivek DTG je podobný průběhu křivek DTA, jejich posun je však způsoben rozdílným principem měření i vlastního zařízení. Význam metody DTG nejlépe přiblíží následující příklad: Při termické analýze magnésitu MgCO_3 , znečištěného dolomitom $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, je na křivce DTA zřetelný endotermní rozklad magnésitu při 680°C, nikoliv však rozklad dolomitického MgCO_3 , probíhající při teplotě 740°C. Při teplotě 870°C je zřetelný pík, odpovídající rozkladu dolomitického CaCO_3 . Naproti tomu na křivce DTG nalezneme tři píky, odpovídající úniku CO_2 z magnésitu, dolomitického MgCO_3 i dolomitického CaCO_3 . Promítnutí extrémů křivek DTG na křivku TG umožní zároveň určit množství vzniklého CO_2 z jednotlivých složek analyzované směsi.



Derivatografický záznam analýzy
 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Záznam všech typů termoanalytických křivek (TG, DTA a DTG) umožňuje **derivátograf**, analyzující vzorek z jediné navážky za stejných podmínek. Charakteristické teploty jednotlivých křivek dobře souhlasí, na rozdíl od nezávisle zaznamenaných křivek DTA a DTG, kdy teploty extrémů jsou značně posunuty z důvodů již dříve uvedených.

Jako příklad uvádíme derivátografický záznam termické analýzy krystalického octanu zinečnatého, naváženého v množství 100 mg, jehož teplota byla zvyšována rychlostí 10°C za minutu až do 500°C. Ze záznamu je zřejmé, že při 70°C nastává odštěpování krystalové vody, které je ukončeno při 150°C. Bezvodý octan zinečnatý se dále již při teplotě 200°C rozkládá za vzniku ZnO. Rozklad $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ na ZnO je ukončen při 350°C.

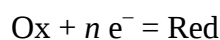
Hmotnostní úbytky na křivce TG odpovídají přesně odštěpení 2 molů vody i teoretickému hmotnostnímu zbytku vzniklého ZnO. Ze záznamu je tedy zřejmé, že analyzovaný $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ byl čistou látkou.

Na příkladu analýzy octanu zinečnatého i analýzy směsi dolomitu a magnésitu bylo názorně ukázáno, že termická analýza není jen metodou tepelného zpracování sraženin. Zejména metoda DTG představuje samostatnou vážkovou metodu, vhodnou k provádění analýz, které ryze chemickými metodami nelze realizovat.

6. OXIDAČNĚ-REDUKČNÍ REAKCE

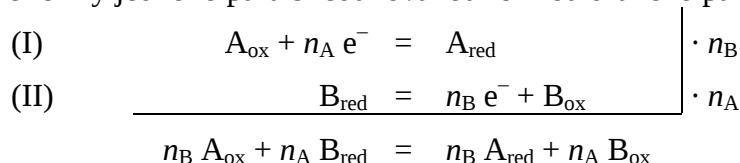
Oxidačně-redukční reakce představují reakce provázené přenosem elektronu mezi oxidovadlem a redukovadlem.

Obecně je za **oxidovadlo** považována látka schopná přijímat elektrony a za **redukovadlo** látka schopná elektrony odevzdávat. Tvoří-li určitá látka oxidovanou i redukovanou formu, které si předávají elektrony ve smyslu reakce:



představují obě formy této látky **konjugovaný oxidačně-redukční pár**, např. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$, $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, a pod.

Reakce $\text{Ox} + n e^- = \text{Red}$ představuje jen dílčí oxidačně-redukční reakci, která nemůže sama o sobě probíhat, protože v roztoku nemohou existovat volné elektrony. Bývá též označovaná jako reakce poločlánková. Oxidačně-redukční reakce v pravém slova smyslu znamená reakci oxidované formy jednoho páru s redukovanou formou druhého páru. Obecně lze psát:



Výsledná oxidačně-redukční rovnice vznikla sečtením obou dílčích reakcí, kde n_{A} a n_{B} představují počet vyměňovaných elektronů u jednotlivých konjugovaných párů.

Přímou výměnou elektronů mezi jednotlivými formami příslušných systémů probíhají jen jedno- nebo nejvýše dvouelektronové reakce. Víceelektronové reakce vystihují jen počáteční a konečný stav děje, který ve skutečnosti probíhá přes řadu mezistupňů, které neprobíhají vždy rychle, někdy vyžadují přítomnost katalyzátoru, vhodné pH, atd. V některých případech tvoří určitý meziprodukt stabilní sloučeninu.

Jako příklad uvažujme redukci iontu MnO_4^- na iont Mn^{2+} . Odpovídající dílčí oxidačně-redukční reakce proběhne podle rovnice:



Ve skutečnosti je průběh uvedené redukce manganistanového iontu složitější a výstižněji je znázorněn schématem:



Zvláštním případem oxidačně-redukčních reakcí je **disproporcionace (redoxní dismutace)**:



nebo: $3 \text{Cl}_2 + 6 \text{OH}^- = \text{ClO}_3^- + 5 \text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$

Jak je zřejmé z uvedených příkladů, jsou oxidačně-redukční reakce většinou reakcemi **vratnými**. Z hlediska jejich analytického využití jsou významné především takové reakce, jejichž rovnováha je výrazně posunuta jedním směrem.

6.1 Oxidačně-redukční rovnováha

Pro definování oxidačně-redukčních rovnováh slouží tzv. **oxidačně-redukční (redoxní) potenciály**, jejichž hodnoty jsou experimentálně dostupné. Jsou objektivní mírou oxidační, resp. redukční účinnosti (schopnosti) oxidovadel či redukovadel.

Oxidačně-redukční potenciál E definujeme jako potenciál elektrody z chemicky inertního kovu (Pt, Au), ponořené do roztoku oxidované a redukované formy určité látky. Má-li redukovaná forma velkou snahu odevzdávat elektrony, elektroda se nabije záporně. V opačném případě odevzdá elektroda část vlastních elektronů a nabije se kladně.

Oxidačně-redukční potenciál konjugovaného páru oxidované a redukované formy určité látky je definován vztahem:

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{R T}{n F} \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}$$

který znamená, že potenciál v určité soustavě je závislý na poměru aktivit obou forem. Jednotlivé symboly v rovnici znamenají: $E_{\text{Ox/Red}}^{\circ}$ - standardní oxidačně-redukční potenciál, R - plynová konstanta ($8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), T - teplota v kelvinech (při 25°C se $T = 298,1 \text{ K}$), F - Faradayův náboj (96485 C.mol^{-1}), n - počet vyměňovaných elektronů mezi oběma formami konjugovaného redoxního páru.

Měřením oxidačně-redukčních potenciálů se zabýval Nernst a popis potenciálu uvedeným vztahem nazýváme **rovnici Nernstovou**. Experimentálně tuto formu Nernstovy rovnice ověřil Peters, a proto se také někdy po něm nazývá Petersovou nebo Nernst-Petersovou.

Převedením přirozeného logaritmu na dekadický a vyčíslením konstant při 25°C získáme obecný vztah:

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0,0592}{n} \log \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}$$

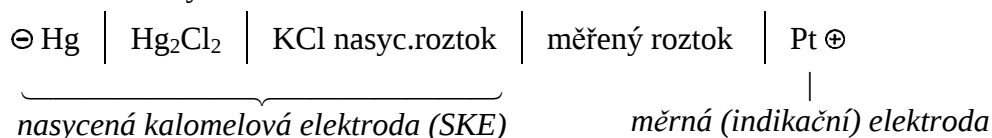
Hodnoty oxidačně-redukčních potenciálů E° nelze určovat absolutně. Vztahují se proto ke zvolenému základu, kterým je standardní oxidačně-redukční potenciál poločlánkové reakce:



změřený za standardních podmínek, tj. $t = 25^{\circ}\text{C}$, $p(\text{H}_2) = 101325 \text{ Pa}$, $a(\text{H}^{+}) = 1$.

Při experimentálním zjišťování potenciálů se používá **měrný článek**, sestavený ze **srovnávací (referenční) elektrody**, např. kalomelové, s potenciálem nezávislým na složení měřeného roztoku, a **měrné (indikační) elektrody**, obvykle platinové. Tento článek je ponořený do měřeného oxidačně-redukčního systému.

Schematicky značíme měrný článek následovně:



Pro rovnovážné napětí tohoto článku platí:

$$E = E_{\text{Pt}} - E_{\text{SKE}} + \Delta\phi_{\text{L}}$$

kde $\Delta\phi_{\text{L}}$ je kapalinový potenciál, vznikající na rozhraní dvou elektrolytů, tj. mezi měřeným roztokem a referenční elektrodou. Při výpočtu napětí článku odečítáme od potenciálu elektrody uvedené ve schematu vpravo potenciál elektrody napsané vlevo. Pro potenciál měrné elektrody platí:

$$E_{\text{Pt}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0,0592}{n} \log \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}$$

Při zavedení rovnovážných koncentrací [ox] a [red] místo aktivit, mezi nimiž platí známé vztahy:

$$a(\text{Ox}) = [\text{Ox}] \cdot \gamma_{\text{Ox}} \quad a(\text{Red}) = [\text{Red}] \cdot \gamma_{\text{Red}}$$

a při volbě podmínek experimentu tak, aby $\gamma = \text{konst.}$ (tzn. při konstantní iontové síle I) můžeme definovat tzv. **formální oxidačně-redukční potenciál** E^{of} :

$$E = E^{\circ} + \underbrace{\frac{0,0592}{n} \log \frac{\gamma_{\text{Ox}}}{\gamma_{\text{Red}}}}_{E^{\text{of}}} + \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

což znamená, že formální potenciál platí pro konkrétní experimentální uspořádání, např. v roztoku 1 M H_2SO_4 .

Hodnoty standardních potenciálů E° jsou tedy abstrahované z potenciálů formálních E^{of} .

Tabulka standardních potenciálů řady oxidačně-redukčních systémů je uvedena v příloze. Na tomto místě ukážeme na několika konjugovaných párech typická redukovaďla i oxidovaďla:

<i>Oxidačně-redukční reakce</i>	<i>zkrácený zápis</i>	E° [V]
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{e}^- = 2 \text{SO}_4^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/2\text{SO}_4^{2-}$	+ 2,05
$\text{MnO}_4^- + 5 \text{e}^- + 8 \text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	+ 1,52
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	Ag^+/Ag	+ 0,80
$\text{I}_2 + 2 \text{e}^- = 2 \text{I}^-$	$\text{I}_2/2\text{I}^-$	+ 0,54
$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2$	$2\text{H}^+/\text{H}_2$	0,00
$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Zn}$	Zn^{2+}/Zn	– 0,76

Poznámka: Reakce, ke které se vztahuje elektrodový potenciál, má být dostatečně zřetelně uvedena alespoň u symbolu standardního oxidačně-redukčního potenciálu. Obvyklé jsou tři formy zápisu:

- Za symbol potenciálu se do kulaté závorky napíše celá elektrodová reakce. Tento způsob zápisu je zvláště vhodný u složitějších reakcí, např. $E^{\circ}(\text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O})$.
- Za symbol potenciálu se do kulaté závorky napíše ve formě zlomku symboly oxidované a redukované formy, např. $E^{\circ}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$. Zde je nutné si uvědomit, že výraz v závorce nevystihuje složitost elektrodové reakce.
- Poslední možností je umístění příslušných symbolů do dolního indexu, např. $E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}$.

6.2 Podmínky průběhu oxidačně-redukčních reakcí

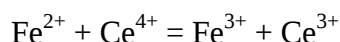
Pro analytické účely posuzujeme oxidačně-redukční rovnováhy v roztocích z hlediska: určení směru reakce, kvantitativnosti průběhu, ovlivnění vedlejšími reakcemi a kinetiky reakce.

6.2.1 Určení směru oxidačně-redukční reakce

Porovnáním standardních oxidačně-redukčních potenciálů příslušných poločlánkových reakcí lze docílit určení směru reakce. Platí, že oxidačně-redukční pár s negativnějším potenciálem vystupuje vůči páru s pozitivnějším potenciálem jako redukovaďlo.

Např.: $E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = + 0,77 \text{ V}$ $E^{\circ}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = + 1,44 \text{ V}$

Reakce mezi oběma páry bude proto vždy probíhat ve směru zleva doprava podle rovnice:

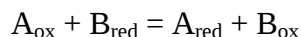


Jinými slovy to znamená, že při reálných koncentracích iontů bude vždy Fe^{2+} oxidován iontem Ce^{4+} na Fe^{3+} za současné redukce iontů Ce^{4+} na Ce^{3+} .

Podmínkou pro kvantitativní průběh oxidačně-redukční reakce určitým směrem je dostatečný rozdíl standardních potenciálů, nejméně však 0,35 až 0,4 V, jak bude v dalším textu odvozeno.

6.2.2 Kvantitativnost průběhu oxidačně-redukčních reakcí

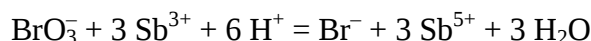
Uvážíme-li obecnou oxidačně-redukční reakci:



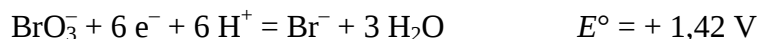
pak při jednoelektronové výměně je rovnováha posunuta doprava, je-li $E^\circ(\text{A}_{\text{ox}}/\text{A}_{\text{red}}) > E^\circ(\text{B}_{\text{ox}}/\text{B}_{\text{red}})$. Při kvantitativním průběhu naznačené reakce, kdy byly smíchány stejné látkové koncentrace oxidovadla A_{ox} a redukovadla B_{red} , bychom v rovnováze zjistili velmi nízkou hodnotu poměru látkových koncentrací $[\text{A}_{\text{ox}}] : [\text{A}_{\text{red}}]$. Obecně platí, že čím je tento poměr po proběhnutí reakce menší, tím úplněji reakce proběhla.

Výpočet kvantitativnosti průběhu oxidačně-redukční reakce provedeme na příkladu oxidace antimonitě soli bromičnanem (princip bromátometrického stanovení iontů Sb^{3+}).

Reakce probíhá podle rovnice:



a je součtem dvou poloreakcí:



Oxidačně-redukční potenciály obou konjugovaných párů jsou vyjádřeny Nernstovými rovnicemi (předpokládejme jednotkové aktivitní koeficienty):

$$E_{\text{Br}} = E(\text{BrO}_3^- + 6\text{e}^- + 6\text{H}^+ = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}) = E_{\text{Br}}^\circ + \frac{0,0592}{6} \log \frac{[\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]^6}{[\text{Br}^-]}$$

$$E_{\text{Sb}} = E(3\text{Sb}^{5+} + 6\text{e}^- = 3\text{Sb}^{3+}) = E_{\text{Sb}}^\circ + \frac{0,0592}{6} \log \frac{[\text{Sb}^{5+}]^3}{[\text{Sb}^{3+}]^3}$$

Počáteční rozdíl $E_{\text{Br}} - E_{\text{Sb}}$ charakterizuje rychlost průběhu reakce. Po smíchání stechiometrických množství obou látek dojde v důsledku probíhající reakce ke koncentračním změnám a tím i ke změnám hodnot E_{Br} a E_{Sb} (E_{Br} se zmenšuje s ubývajícím koncentrací bromičnanu, E_{Sb} se zvyšuje narůstáním koncentrace Sb^{5+}).

Po proběhnutí reakce se ustaví rovnováha, kdy platí:

$$E_{\text{Br}} = E_{\text{Sb}} = E_{\text{Br}}^\circ + \frac{0,0592}{6} \log \frac{[\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]^6}{[\text{Br}^-]} = E_{\text{Sb}}^\circ + \frac{0,0592}{6} \log \frac{[\text{Sb}^{5+}]^3}{[\text{Sb}^{3+}]^3}$$

Rovnovážná konstanta diskutované reakce je rovna:

$$K = \frac{[\text{Br}^-][\text{Sb}^{5+}]^3}{[\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]^6[\text{Sb}^{3+}]^3}$$

V rovnováze platí, že rozdíl $E_{\text{Br}} - E_{\text{Sb}} = 0$, z čehož plyne:

$$E_{\text{Br}}^\circ - E_{\text{Sb}}^\circ = \frac{0,0592}{6} \log \frac{[\text{Sb}^{5+}]^3[\text{Br}^-]}{[\text{Sb}^{3+}]^3[\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]^6} = \frac{0,0592}{6} \log K$$

Rovnovážná konstanta je tedy rovna:

$$\log K = \frac{6 \cdot (E_{\text{Br}}^{\circ} - E_{\text{Sb}}^{\circ})}{0,0592} = \frac{6 \cdot (1,42 - 0,75)}{0,0592} = 67,9 \quad K = 7,9 \cdot 10^{67}$$

Vzhledem k obecnému pravidlu, že při kvantitativním průběhu chemické reakce uvedeného typu musí rovnovážná konstanta K nabývat hodnot nejméně 10^8 a vyšších, můžeme průběh reakce mezi bromičnanem a antimonitými ionty pokládat za kvantitativní.

Minimální hodnota rovnovážné konstanty, charakterizující podmínku kvantitativně probíhající reakce, dovoluje zároveň vypočítat potřebný minimální rozdíl standardních potenciálů obou reagujících oxidačně-redukčních párů. Pro výše diskutovanou reakci platí:

$$\log 10^8 = \frac{6 \cdot (E_1^{\circ} - E_2^{\circ})}{0,0592} \quad \Delta E^{\circ} = 0,0789 \text{ V}$$

Vypočtený rozdíl standardních potenciálů pro oxidačně-redukční reakci s výměnou 6 elektronů je ve srovnání s rozdílem E_1° a E_2° párů v uvažovaném příkladu $\text{BrO}_3^- + \text{Sb}^{3+}$ podstatně překročen, což znovu dokazuje kvantitativní průběh sledované reakce.

Stejným způsobem bychom zjistili, že pro kvantitativní průběh dvoelektronové reakce je potřebný rozdíl standardních potenciálů nejméně 0,24 V.

6.2.3 Ovlivnění průběhu oxidačně-redukčních reakcí vedlejšími reakcemi

Průběh oxidačně-redukčních reakcí může být ovlivněn dalšími rovnováhami, probíhajícími v roztoku, ať už se jedná o protolytické rovnováhy nebo o vznik komplexů a sraženin, snižujících koncentraci oxidované nebo redukované formy v roztoku. Vodíkové ionty se často přímo účastní elektrodové reakce. Vliv pH a vedlejších rovnováh lze zahrnout do formálních potenciálů E^{of} .

Vliv pH

Z přehledu poloreakcí a odpovídajících standardních potenciálů je zřejmé, že některé oxidačně-redukční reakce probíhají za přítomnosti protonů a jiné bez jejich přítomnosti. Při definování oxidačně-redukčního potenciálu určitého konjugovaného páru se musí v příslušné Nernstově rovnici přítomnost protonů zahrnout. V předchozím příkladu představoval iont BrO_3^- látku, jejíž oxidační schopnost je podmíněna přítomností protonů, jak plyne z poloreakce:



Oxidačně-redukční potenciál tohoto systému je definovaný následující rovnicí:

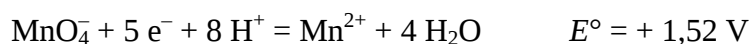
$$E(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-) = E^{\circ}(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-) + \frac{R T}{6 F} \ln \frac{a(\text{BrO}_3^-) \cdot a^6(\text{H}^+)}{a(\text{Br}^-)}$$

Při zavedení rovnovážných koncentrací na základě jejich vztahu s aktivitami a zahrnutí aktivity H^+ iontu do formálního potenciálu platí:

$$E = E^{\circ} + \frac{R T}{6 F} \ln \frac{\gamma(\text{BrO}_3^-)}{\gamma(\text{Br}^-)} + \frac{R T}{6 F} \ln a^6(\text{H}^+) + \frac{R T}{6 F} \ln \frac{[\text{BrO}_3^-]}{[\text{Br}^-]} = E^{\text{of}} + \frac{R T}{6 F} \ln \frac{[\text{BrO}_3^-]}{[\text{Br}^-]}$$

Z posledního vztahu plyne, že rostoucí aktivita protonu zvýší hodnotu formálního potenciálu a tím i oxidační mohutnost systému $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$, vyjádřenou jeho oxidačně-redukčním potenciálem.

Podobně ovlivňuje pH oxidační schopnost KMnO_4 , jak vyplývá z poloreakce:



Oxidačně-redukční potenciál tohoto systému je vyjádřen opět Nernstovou rovnicí ve tvaru:

$$E = E^\circ + \frac{R T}{5 F} \ln \frac{a(\text{MnO}_4^-) \cdot a^8(\text{H}^+)}{a(\text{Mn}^{2+})}$$

$$E = E^\circ + \frac{R T}{5 F} \ln \frac{\gamma(\text{MnO}_4^-)}{\gamma(\text{Mn}^{2+})} + \frac{R T}{5 F} \ln a^8(\text{H}^+) + \frac{R T}{5 F} \ln \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E^{\text{of}} = E^\circ + \frac{R T}{5 F} \ln \frac{\gamma(\text{MnO}_4^-)}{\gamma(\text{Mn}^{2+})} + \frac{R T}{5 F} \ln a^8(\text{H}^+)$$

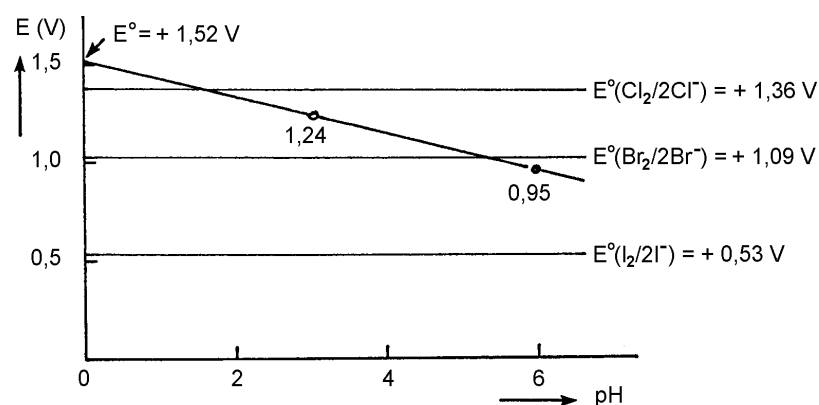
Za podmínek jednotkové hodnoty aktivitních koeficientů a rovnosti rovnovážných koncentrací $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}]$ platí pro závislost potenciálu systému na pH vztah:

$$E^{\text{of}} = E^\circ - \frac{0,0592 \cdot 8}{5} \cdot \text{pH} = E^\circ - 0,0947 \text{ pH}$$

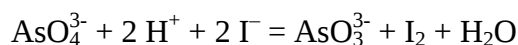
Grafickým vyjádřením této závislosti je přímka se zápornou směrnici. Pro její sestrojení zvolíme tři body, odpovídající následujícím hodnotám pH:

$a(\text{H}^+) = 1$	pH = 0	$E^{\text{of}} = +1,52 \text{ V}$
$a(\text{H}^+) = 10^{-3}$	pH = 3	$E^{\text{of}} = +1,24 \text{ V}$
$a(\text{H}^+) = 10^{-6}$	pH = 6	$E^{\text{of}} = +0,95 \text{ V}$

Z grafu je zřejmé, že v závislosti na pH se mění oxidační schopnost KMnO_4 např. při reakci s halogenidy. Pro oxidaci iontů Cl^- na elementární Cl_2 je třeba silně kyselého prostředí ($\text{pH} < 2$). Naproti tomu postačí k oxidaci iontů I^- na jod už prostředí mírně kyselé.



Například změnou pH můžeme změnit směr probíhající oxidačně-redukční reakce:

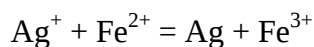


Standardní potenciály obou systémů jsou velmi blízké a navíc změna pH ovlivní hodnotu formálního potenciálu a zároveň i oxidační účinnost páru $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$. Snadno bychom si výpočtem ověřili experimentální poznatek, že při $\text{pH} > 2$ je potenciál systému $\text{I}_2/2\text{I}^-$ ($E^\circ = +0,53 \text{ V}$) vyšší než potenciál systému $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$ ($E^\circ(\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}) = +0,56 \text{ V}$), takže uvedená reakce probíhá zprava doleva. Při $\text{pH} > 6$ je pak oxidace arsenitanu kvantitativní. Při $\text{pH} < 2$ je průběh reakce opačný a arseničnan oxiduje ionty I^- na I_2 . Tato reakce je za uvedených podmínek základem nepřímého jodometrického stanovení arseničnanu.

Vliv vedlejší komplexotvorné rovnováhy

Ovlivnění průběhu oxidačně-redukční reakce přítomností činidla, které tvoří s některou složkou konjugovaného oxidačně-redukčního páru komplexní iont, ukážeme na jednoduchém příkladu.

Smícháme-li roztoky iontů Fe^{3+} , Fe^{2+} a Ag^+ , neproběhne žádná viditelná reakce. Přidáme-li do tohoto roztoku ionty F^- ve formě NaF, objeví se po chvíli na vnitřních stěnách skleněné nádoby lesklý povlak vyloučeného kovového Ag. Důvodem tohoto jevu je oxidačně-redukční reakce:



Porovnáme-li hodnoty standardních potenciálů obou reagujících párů: $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$, zjistíme, že jsou velmi blízké a nenasvědčují spontánnímu průběhu uvedené reakce. Vysvětlení vychází ze schopnosti iontů Fe^{3+} vytvářet s ionty F^- poměrně stabilní komplexní iont $[\text{FeF}_6]^{3-}$, což znamená, že v roztoku směsi Fe^{3+} a Fe^{2+} klesá přidávkou fluoridu koncentrace oxidované formy páru $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ a tím klesá i potenciál tohoto systému na hodnotu, kdy se projeví redukční vlastnosti volných iontů Fe^{2+} .

Vyjádříme-li stabilitu komplexu konstantou stability, definovanou vztahem:

$$\beta_6(\text{FeF}_6^{3-}) = \frac{[\text{FeF}_6^{3-}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{F}^-]^6} = 10^{16,1}$$

obdržíme po dosazení za rovnovážnou koncentraci $[\text{Fe}^{3+}]$ do Nernstovy rovnice (za předpokladu jednotkových hodnot aktivitních koeficientů) výraz:

$$E = E^{\text{of}} + 0,0592 \log \frac{[\text{FeF}_6^{3-}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{F}^-]^6} \quad \text{kde platí:} \quad E^{\text{of}} = E^\circ + 0,0592 \log \frac{1}{\beta_6(\text{FeF}_6^{3-})}$$

Z uvedených výrazů vyplývá, že čím bude stabilita komplexu oxidované formy oxidačně-redukčního páru větší, tzn. čím vyšší bude hodnota konstanty stability, tím výrazněji poklesne oxidační charakter tohoto páru.

V našem případě došlo přidávkou fluoridu k výraznému rozlišení formálních potenciálů na rozdíl, který umožnil vyredukování kovového stříbra systémem, který za standardních podmínek neprojevuje výraznější redukční vlastnosti.

Reagují-li s určitým komplexotvorným činidlem obě formy oxidačně-redukčního páru, záleží výsledný vliv komplexotvorného činidla na poměru hodnot konstant stability obou vznikajících komplexů.

Analogicky se projevuje odčerpání určité složky oxidačně-redukčního páru ve formě sraženiny na změně oxidačně-redukčního potenciálu tohoto páru.

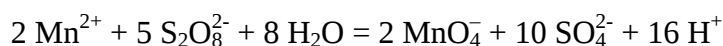
6.2.4 Reakční kinetika oxidačně-redukčních reakcí

Z hlediska reakční kinetiky jsou v analytické chemii využitelné především oxidačně-redukční reakce, jejichž průběh je jednoznačný a rychlý. Průběh pomalých reakcí lze zrychlit v některých případech vhodným **katalyzátorem** a tento typ reakcí označujeme jako **katalytické reakce**. Stejně označujeme i reakce, kde **negativním katalyzátorem**, tj. **inhibitorem**, zabráňujeme průběhu reakce nežádoucí.

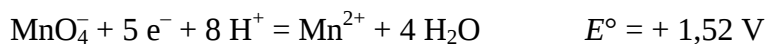
Po chemické stránce jsou oxidačně-redukčními katalyzátory látky, které mohou existovat ve dvou různých oxidačních stavech a které proto představují oxidačně-redukční pár. Přechod oxidované formy v redukovanou a naopak musí probíhat snadno, takže jde o vratný systém.

Základní podmínkou pro použitelnost určitého oxidačně-redukčního katalyzátoru je, aby jeho standardní potenciál ležel mezi standardními potenciály reagujících systémů.

Příkladem katalytické reakce je oxidace manganatých iontů peroxodisíranem na manganistan podle celkové rovnice:



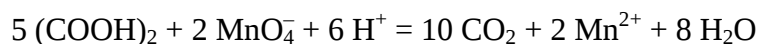
která probíhá podle uvedené rovnice jen za přítomnosti iontů stříbrných. V opačném případě vzniká oxid mangančitý. Poloreakce jednotlivých reagujících systémů jsou znázorněny reakcemi:



Porovnáním standardních potenciálů všech tří oxidačně-redukčních párů zjistíme, že $E^\circ(\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+) = +1,98 \text{ V}$ leží skutečně mezi $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = +1,52 \text{ V}$ a $E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = +2,05 \text{ V}$.

Protože stříbrné ionty jsou příčinou selektivního průběhu reakce, označujeme je jako **selektivní katalyzátor**. Stejnou funkci mají ionty Cu^{2+} při oxidaci iontů Mn^{2+} na manganistan v alkalickém prostředí bromnanem.

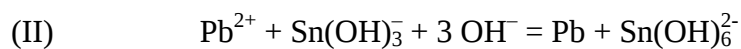
Zvyšuje-li reakční produkt reakční rychlost, označujeme tuto reakci jako **autokatalytickou**. Typickým příkladem je oxidace kyseliny oxalové (šťavelové) manganistanem draselným v kyselém prostředí, která je podstatou standardizace odměrných roztoků KMnO_4 :



Reakce probíhá podle uvedené rovnice zpočátku velmi pomalu, zejména za studena. Důvodem je počáteční nedostatek iontů Mn^{2+} , které ve funkci autokatalyzátoru reagují s manganistanem na další oxidační mezistupně (Mn^{III} a Mn^{IV}) a tím značně urychlují hlavní oxidačně-redukční reakci. Rychlost reakce se podstatně zvýší hned od začátku přidávkou malého množství manganaté soli k roztoku kyseliny šťavelové, případně zahřátím reakčního roztoku.

Příkladem **negativního katalyzátoru** je opět manganatá sůl, zabráňující oxidaci chloridových iontů při manganometrickém stanovení železa, jak bude uvedeno v kapitole o manganometrii. Vysvětlení reakčního mechanismu vychází opět z přechodné tvorby Mn^{IV} , které přednostně oxidují ionty Fe^{2+} na Fe^{3+} , nikoliv ionty Cl^- na Cl_2 .

Průběh oxidačně-redukční reakce může být v některých případech ovlivněn nebo dokonce vyvolán vedlejší reakcí, probíhající ve stejné soustavě. Příkladem takové **indukované reakce** je redukce olovnatých iontů alkalickým cínatanem na elementární olovo, která sama o sobě probíhá velmi pomalu. Za přítomnosti stop iontů Bi^{3+} , které se redukují cínatanem téměř okamžitě na elementární bismut, probíhá okamžitě i redukce olovnaté soli. Redukci iontů Bi^{3+} označujeme jako **reakci indukující (I)**, redukci iontů Pb^{2+} jako **reakci indukovanou (II)**:



Vliv indukujících reakcí se uplatňuje rovněž při srážení nebo rozpouštění.

6.3 Analytické aplikace oxidačně-redukčních reakcí

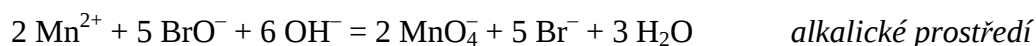
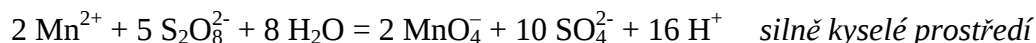
Využití oxidačně-redukčních reakcí je v analytické chemii velmi široké. Na tomto místě nebude pojednáno o oxidačně-redukčních reakcích v souvislosti s instrumentálními metodami, které budou probrány v předmětu *Analytická chemie II*. V souladu s rozsahem praktických laboratorních analytických cvičení bude poukázáno na aplikace oxidačně-redukčních reakcí v analýze kvalitativní i kvantitativní metodami ryze chemickými.

6.3.1 Kvalitativní analýza

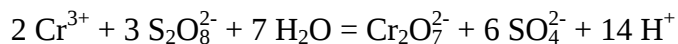
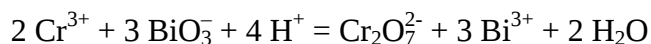
využívá oxidačně-redukčních reakcí k důkazům řady kationtů a aniontů. Ve většině případů jsou tyto reakce vysoce selektivní, spojené s výraznými změnami zbarvení analyzovaných vzorků.

Pro doplnění kapitoly o kvalitativní analýze (kapitola 2.) jsou v této části uvedeny některé typické reakce, které se uplatňují při důkazech vybraného souboru kationtů a aniontů.

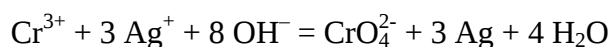
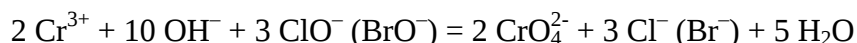
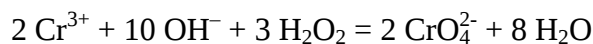
Důkazy manganatých iontů spočívají nejčastěji v jejich oxidaci na fialový manganistan v kyselém až zásaditém prostředí:



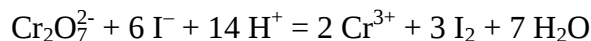
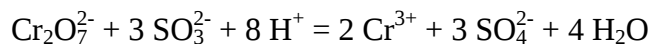
Důkazy chromitých iontů se obvykle uskutečňují jejich oxidací na žluté roztoky chromanu, resp. oranžové roztoky dichromanu. V kyselém prostředí jsou oxidačními činidly bismutičnan nebo peroxodisíran:



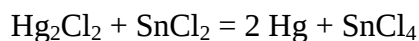
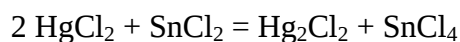
v alkalickém prostředí pak peroxid, chlornan (bromnan) nebo stříbrný iont:



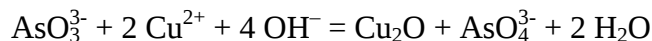
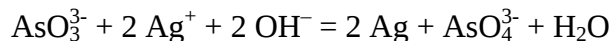
Důkazy chromanů a dichromanů redukcí na ionty Cr^{3+} :



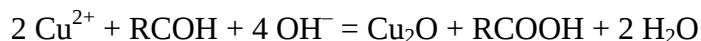
Důkazy iontů rtuti:



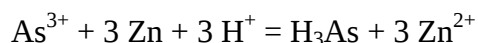
Důkazy redukovadel v alkalickém prostředí:



Důkaz redukujících cukrů Fehlingovým činidlem:

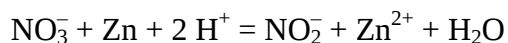


Důkaz arsenu Marshovou-Liebigovou zkouškou redukcí na arsan:

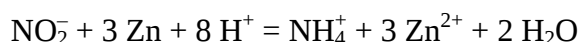


s tepelným rozkladem H_3As na kovový As při 900°C (vznik arsenového zrcátka)

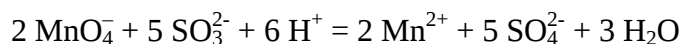
Důkaz dusičnanů jejich redukcí na ionty NO_2^- :



nebo redukci až na amonný iont:

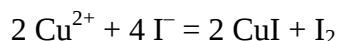
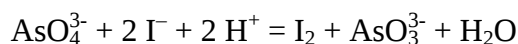
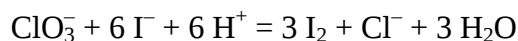


Důkazy redukujících aniontů na základě odbarvování roztoku KMnO_4 :



a analogické důkazy iontů $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , AsO_3^{3-} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, I^- , atd.

Důkazy oxidovadel reakcí s jodidem za vzniku jodu:



a důkazy vyloučeného jodu roztokem škrobového mazu za vzniku modrého až fialově hnědého zbarvení.

Vybrané reakce představují jen malou část z používaných kvalitativních reakcí oxidačně-redukčního typu. Jejich význam je patrný z velké rozmanitosti reagujících látek i vznikajících reakčních produktů.

6.3.2 Kvantitativní analýza

využívá oxidačně-redukčních reakcí zejména při oxidimetrických a reduktometrických odměrných stanoveních. Tyto reakce jsou také často základem převádění analyzovaného materiálu do roztoku na formu vhodnou pro další analytický rozbor. Nacházejí uplatnění při rozkladech suchou cestou tavením nebo rozkladem kyselinami či jejich směsmi na mokré cestě.

6.4 Oxidačně-redukční titrace

Základním požadavkem pro využití určité oxidačně-redukční reakce v odměrné analýze je zcela stechiometrický a současně i rychlý průběh, tzn. že titrační činidlo musí za laboratorních podmínek reagovat se stanovovanou látkou jednoznačně a kvantitativně. Ze znalosti látkové koncentrace a spotřeby titračního činidla pak můžeme snadno vypočítat obsah stanovované látky v předloženém vzorku.

Podle charakteru použitého titračního činidla dělíme odměrné metody na **oxidimetrické**, ve kterých je titračním činidlem roztok oxidovadla, např. KMnO_4 , KBrO_3 , atd., a na metody **reduktometrické**, používající k titracím roztok vhodného redukovačla, např. TiCl_3 , SnCl_2 , atd.

Dosažení bodu ekvivalence se při titracích roztokem KMnO_4 projeví prvním přebytkem tohoto činidla, tj. fialovým zbarvením titrovaného roztoku. Tento způsob indikace bodu ekvivalence je prakticky ojedinělý. Při většině ostatních oxidačně-redukčních titrací je třeba použít vhodný indikátor, a to indikátor **specifický** pro určitý typ titrace, např. škrobový maz v jodometrii, nebo **vrátň** či **nevratň** **oxidačně-redukční** indikátor (např. difenylamin, resp. methylovanž). V řadě titračních metod je nejvhodnějším způsobem indikace bodu ekvivalence způsob **potenciometrický** za použití vhodného indikačního systému. Tento instrumentální způsob dovolí sledovat celý průběh titrace a zaznamenat titrační křivku.

6.4.1 Titrační křivka oxidačně-redukční titrace

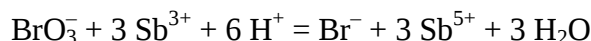
Podobně jako u acidobazických titrací představuje titrační křivka grafickou závislost sledované veličiny, měnící se v průběhu titrace, na objemu přidávaného titračního činidla. Při oxidačně-redukčních titracích je sledovanou proměnnou veličinou oxidačně-redukční potenciál titrovaného roztoku, jehož hodnota se ve smyslu Nernstovy rovnice mění s poměrem koncentrací oxidované a redukované formy stanovované látky, resp. titračního činidla.

Průběh titrační křivky můžeme sledovat experimentálně potenciometrickou titrací, využívající například měrného článku Pt-elektroda (měrná) - nasycená kalomelová elektroda (srovnávací), nebo teoreticky výpočtem hodnot rovnovážných potenciálů v závislosti na objemu titračního činidla a vynesemím těchto hodnot do grafu.

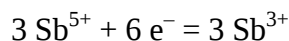
Teoretický průběh titrační křivky můžeme opět rozdělit na dva úseky: na úsek před bodem ekvivalence, kdy je v roztoku nadbytek stanovované látky, a na úsek po ekvivalenci, kdy je v roztoku nadbytek titračního činidla. Pro charakterizaci titrační křivky vypočteme její základní body, tzn. počáteční bod před přidávkou titračního činidla, bod poloviční ekvivalence, titrační exponent neboli bod ekvivalence a bod dvojnásobné ekvivalence pro posouzení titračního skoku.

Jako příklad zvolíme titraci 60 ml 0,1 M Sb^{3+} bromičnanem draselným o koncentraci 0,1 mol/l v prostředí H_2SO_4 o $[\text{H}^+] = 1$ mol/l. Dále předpokládáme jednotkovou hodnotu aktivitních koeficientů.

Během titrace probíhá reakce:



která je součtem dvou poloreakcí:



Oxidačně-redukční potenciály poloreakcí jsou za uvedených podmínek vyjádřeny následujícími rovnicemi:

$$E_{\text{Br}} = E_{\text{Br}}^\circ + \frac{0,0592}{6} \log \frac{[\text{BrO}_3^-]}{[\text{Br}^-][\text{H}^+]^6} \quad E_{\text{Br}}^\circ = + 1,42 \text{ V}$$

$$E_{\text{Sb}} = E_{\text{Sb}}^\circ + \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{Sb}^{5+}]}{[\text{Sb}^{3+}]} \quad E_{\text{Sb}}^\circ = + 0,75 \text{ V}$$

Dostatečný rozdíl standardních potenciálů i hodnota rovnovážné konstanty reakce svědčí o kvantitativním průběhu oxidace sloučenin Sb^{3+} bromičnanem:

$$\log K = \log \frac{[\text{Br}^-][\text{Sb}^{5+}]^3}{[\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]^6[\text{Sb}^{3+}]^3} = \frac{6 (E_{\text{Br}}^\circ - E_{\text{Sb}}^\circ)}{0,0592} = 67,9 \quad K = 10^{67,9}$$

Výpočet základních bodů titrační křivky

(1) **Počáteční bod křivky:** Před prvním přidávkou titračního činidla je potenciál teoreticky neměřitelný, jak plyne z Nernstovy rovnice pro systém při nulové koncentraci oxidované formy Sb^{5+} :

$$E = E^\circ + \frac{0,0592}{2} \log \frac{0}{0,1} = -\infty$$

V praxi je vždy přítomna alespoň stopová koncentrace oxidované formy před započítáním titrace, a proto je i naměřitelná konečná záporná hodnota E .

(2) **Před dosažením bodu ekvivalence** jsou teoreticky v reakčním roztoku přítomny všechny složky reagujících párů. Každým přidavkem titračního činidla (BrO_3^-) narůstá koncentrace formy Sb^{5+} na úkor Sb^{3+} . Zároveň se veškerý přidávaný bromičnan redukuje na Br^- . Po ustavení rovnovážného stavu platí pro okamžitý oxidačně-redukční potenciál soustavy:

$$E = E_{\text{Br}}^{\circ} + \frac{0,0592}{6} \log \frac{[\text{BrO}_3^-]}{[\text{Br}^-]} = E_{\text{Sb}}^{\circ} + \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{Sb}^{5+}]}{[\text{Sb}^{3+}]}$$

Pak také platí:

$$E_{\text{Br}}^{\circ} = E^{\text{of}}(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-) \quad E_{\text{Sb}}^{\circ} = E^{\text{of}}(\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+})$$

Protože lze před dosažením ekvivalence koncentraci přidávaného bromičnanu v reakčním roztoku zanedbat, jelikož přechází kvantitativně na bromid, uplatňuje se pro výpočet potenciálu soustavy pouze Nernstova rovnice systému $\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}$.

Z chemické rovnice vyplývá pro poměr látkových množství reagujících složek:

$$n(\text{BrO}_3^-) = n(\text{Sb}^{3+}) / 3$$

a pro výpočet rovnovážných koncentrací $[\text{Sb}^{5+}]$ a $[\text{Sb}^{3+}]$ platí vztahy:

$$[\text{Sb}^{5+}] = 3 \cdot \frac{V(\text{BrO}_3^-) \cdot c(\text{BrO}_3^-)}{V(\text{Sb}^{3+}) + V(\text{BrO}_3^-)} \quad [\text{Sb}^{3+}] = \frac{V(\text{Sb}^{3+}) \cdot c(\text{Sb}^{3+}) - 3 \cdot V(\text{BrO}_3^-) \cdot c(\text{BrO}_3^-)}{V(\text{Sb}^{3+}) + V(\text{BrO}_3^-)}$$

kde $V(\text{BrO}_3^-)$ je objem přidaného KBrO_3 o koncentraci $c(\text{BrO}_3^-)$ v mol/l a $V(\text{Sb}^{3+})$ je původní objem vzorku o původní koncentraci $c(\text{Sb}^{3+})$.

Dosažením vypočítaných rovnovážných koncentrací do Nernstovy rovnice systému $\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}$ obdržíme odpovídající rovnovážný potenciál soustavy. Např. pro přidavek 5,0 ml 0,1 M KBrO_3 platí:

$$[\text{Sb}^{5+}] = 3 \cdot \frac{0,005 \cdot 0,1}{0,06 + 0,005} = 0,02308 \text{ mol/l}$$

$$[\text{Sb}^{3+}] = 3 \cdot \frac{0,06 \cdot 0,1 - 0,005 \cdot 0,1 \cdot 3}{0,06 + 0,005} = 6,923 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$E = 0,75 + \frac{0,0592}{2} \log \frac{0,02308}{6,923 \cdot 10^{-2}} = + 0,74 \text{ V}$$

Analogicky bychom pro **bod poloviční ekvivalence**, tj. pro přidavek 10 ml KBrO_3 , kdy dojde k vyrovnání rovnovážných koncentrací $[\text{Sb}^{5+}]$ a $[\text{Sb}^{3+}]$, vypočítali $E = E_{\text{Sb}}^{\circ} = + 0,75 \text{ V}$. Pro spotřebu 19,0 ml KBrO_3 bychom vypočítali $E = + 0,79 \text{ V}$, atd.

(3) **V bodě ekvivalence** platí pro stechiometrický přidavek titračního činidla:

$$[\text{Sb}^{3+}] = 3 \cdot [\text{BrO}_3^-] \text{ a také } [\text{Sb}^{5+}] = 3 \cdot [\text{Br}^-]$$

$$E = E_{\text{Br}}^{\circ} + \frac{0,0592}{6} \log \frac{[\text{BrO}_3^-]}{[\text{Br}^-]} = E_{\text{Sb}}^{\circ} + \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{Sb}^{5+}]}{[\text{Sb}^{3+}]}$$

Úpravou dílčích rovnic a jejich sečtením obdržíme:

$$6 \cdot E = 6 \cdot E_{\text{Br}}^{\circ} + 0,0592 \log \frac{[\text{BrO}_3^-]}{[\text{Br}^-]} \quad 2 \cdot E = 2 \cdot E_{\text{Sb}}^{\circ} + 0,0592 \log \frac{[\text{Sb}^{5+}]}{[\text{Sb}^{3+}]}$$

$$8 \cdot E = 6 \cdot E_{\text{Br}}^{\circ} + 2 \cdot E_{\text{Sb}}^{\circ} + 0,0592 \log A \quad \text{kde:} \quad A = \frac{[\text{BrO}_3^-][\text{Sb}^{5+}]}{[\text{Br}^-][\text{Sb}^{3+}]} = 1$$

$$E = \frac{6 \cdot E_{\text{Br}}^{\circ} + 2 \cdot E_{\text{Sb}}^{\circ}}{8} = +1,25 \text{ V}$$

Pro obecnou oxidačně-redukční reakci: $n_2 \cdot A_{\text{ox}} + n_1 \cdot B_{\text{red}} = n_2 \cdot A_{\text{red}} + n_1 \cdot B_{\text{ox}}$

představující součet dvou poloreakcí se standardními potenciály E_1° a E_2° :



platí v bodě ekvivalence obecný **Lutherův vztah pro potenciál bodu ekvivalence**:

$$E_{\text{ekv}} = \frac{n_1 \cdot E_1^{\circ} + n_2 \cdot E_2^{\circ}}{n_1 + n_2}$$

(4) **Za bodem ekvivalence** je koncentrace Sb^{3+} v roztoku prakticky nulová a potenciál soustavy je řízen systémem $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$. Do zjednodušené Nernstovy rovnice tohoto systému ve tvaru:

$$E = E_{\text{Br}}^{\circ} + \frac{0,0592}{6} \log \frac{[\text{BrO}_3^-]}{[\text{Br}^-]}$$

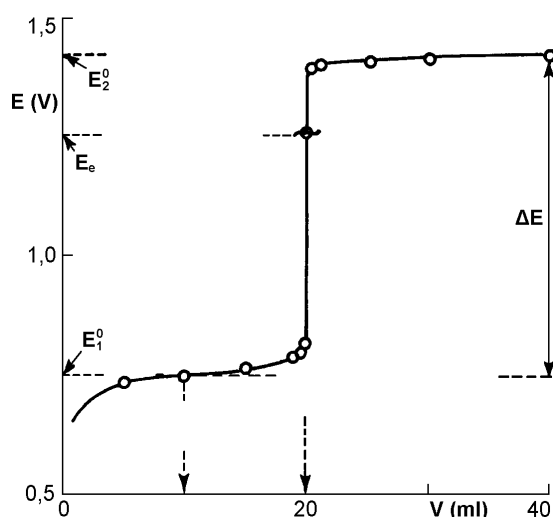
dosazujeme pro jednotlivé přídavky titračního činidla rovnovážné koncentrace $[\text{Br}^-]$ a $[\text{BrO}_3^-]$, vypočítané z těchto vztahů:

$$[\text{Br}^-] = \frac{1}{3} \cdot \frac{V(\text{Sb}^{3+}) \cdot c(\text{Sb}^{3+})}{V(\text{Sb}^{3+}) + V(\text{BrO}_3^-)} \quad [\text{BrO}_3^-] = \frac{V(\text{BrO}_3^-) \cdot c(\text{BrO}_3^-) - \frac{1}{3} \cdot V(\text{Sb}^{3+}) \cdot c(\text{Sb}^{3+})}{V(\text{Sb}^{3+}) + V(\text{BrO}_3^-)}$$

Např. pro přídavek 25,0 ml 0,1 M KBrO_3 , tj. 5,0 ml za ekvivalenci, bychom vypočítali potenciál +1,414 V. V **bodě dvojnásobné ekvivalence** (100 % přetitrování) dojde k vyrovnání rovnovážných koncentrací BrO_3^- a Br^- , takže platí: $[\text{BrO}_3^-] = [\text{Br}^-]$, tzn. že $E = E_{\text{Br}}^{\circ}$.

V následující tabulce jsou uvedeny vypočítané hodnoty potenciálů v průběhu titrace 60 ml 0,1 M roztoku antimonitové soli roztokem 0,1 M KBrO_3 s uvedením stupně ztitrovanosti roztoku v %. Z těchto hodnot byla sestrojena připojená titrační křivka.

0,1 M KBrO_3 [ml]	ztitrovanost [%]	E [V]
5,0	25,0	0,74
10,0	50,0	0,75
15,0	75,0	0,76
19,0	95,0	0,79
19,5	97,5	0,80
19,9	99,5	0,82
19,98	99,9	0,84
20,0	100,0	1,25
20,1	100,5	1,40
25,0	125,0	1,41
30,0	150,0	1,42
40,0	200,0	1,42



ΔE je titrační skok a jeho hodnota se rovná rozdílu standardních potenciálů obou reagujících párů, tzn. 0,67 V.

Z průběhu titrační křivky je zřejmé, že s rostoucím rozdílem standardních potenciálů roste **titrační (potenciálový) skok**. Tato skutečnost je důležitá zejména při vizuální indikaci

titrace, neboť čím větší je potenciálový skok, tím více se konec titrace blíží bodu ekvivalence. Rovněž je zřejmé, že titrační křivka je nesymetrická.

6.4.2 Vizuální indikace při oxidačně-redukčních titracích

Výjimečným případem indikace bodu ekvivalence je zbarvení roztoku přebytkem barevného titračního činidla, které se v průběhu titrace odbarvuje. Příkladem je především manganistan draselný, jehož intenzivní fialové zbarvení dovoluje postřehnout konec titrace jednou nebo dvěma kapkami odměrného roztoku. Většina oxidačně-redukčních titrací však vyžaduje vhodný indikátor, který svojí barevnou změnou určí dosažení ekvivalence.

Z hlediska reverzibility dělíme indikátory používané při oxidačně-redukčních titracích na **nevratné** a **vratné**.

Příkladem **nevratných indikátorů** je použití methylořanže nebo methylčerveně při bromátometrických titracích. Při nich až do blízkosti bodu ekvivalence probíhá reakce mezi bromičnanem a stanovovanou látkou, což lze vyjádřit teoretickou poloreakcí:



První nadbytečný bromičnan vytvoří reakcí s bromidem, vzniklým v průběhu titrace, elementární brom:

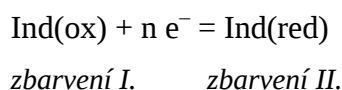


který rozruší přítomný indikátor, což se projeví odbarvením roztoku.

Vratné indikátory dělíme dále na **specifické** a **oxidačně-redukční (redoxní)**. Specifickým indikátorem je např. **škrobový maz**, který se barví iontem I_3^- (podstata odměrného roztoku jodu v jodidu draselném) modře až fialově. Využívá se v přímé i nepřímé jodometrii, jak bude blíže uvedeno v příslušné kapitole. Za specifický indikátor lze považovat i červený thiokyanatanoželezitanový komplex, který se při titracích odbarvuje přebytkem titračního činidla v důsledku redukce iontů Fe^{3+} na Fe^{2+} .

6.4.2.1 Funkce a výběr oxidačně-redukčních indikátorů

Obecně můžeme definovat oxidačně-redukční indikátory jako organické látky (barviva), které mohou existovat ve dvou rozdílně zbarvených oxidačních stavech a vystupovat jako konjugovaný pár oxidované a redukované formy této látky, pro který platí vratná rovnováha:



Oxidačně-redukční potenciál tohoto systému je vyjádřen vztahem:

$$E(\text{Ind}) = E^\circ(\text{Ind}) + \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{Ind(ox)}]}{[\text{Ind(red)}]}$$

kde $E^\circ(\text{Ind})$ je standardní potenciál oxidačně-redukčního indikátoru.

Případnou účast protonů při oxidaci či redukci indikátoru, tj. vliv pH , lze zahrnout do formálního potenciálu $E^{\text{of}}(\text{Ind})$.

K barevné změně indikátoru dochází vždy v určitém rozsahu potenciálů, který nazýváme analogicky jako u acidobazických indikátorů **funkční oblastí**, resp. **oblastí barevné změny indikátoru**.

Odvození vztahu, vyjadřujícího funkční oblast oxidačně-redukčního indikátoru, vychází ze známé úvahy, že počátek a konec barevné změny roztoku postřehneme při poměru koncentrací oxidované a redukované formy indikátoru 1:10, resp. 10:1, takže platí:

$$[\text{Ind(ox)}] = 10 \cdot [\text{Ind(red)}] \quad \text{resp.:} \quad [\text{Ind(red)}] = 10 \cdot [\text{Ind(ox)}]$$

Dosazením do vztahu pro potenciál obdržíme výraz:

$$E = E^{\text{of}}(\text{Ind}) \pm \frac{0,0592}{n}$$

který určuje rozsah potenciálů pro barevnou přeměnu indikátoru.

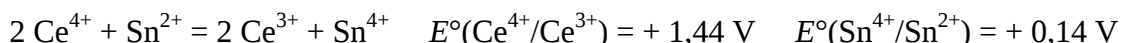
Při výběru oxidačně-redukčního indikátoru pro konkrétní oxidačně-redukční titraci se řídíme zásadou, aby se potenciál bodu ekvivalence nacházel ve funkční oblasti zvoleného indikátoru.

Z průběhu titrační křivky je patrné, že při strmějším průběhu v okolí bodu ekvivalence bude méně záležet na přesnosti volby indikátoru (srovnejte s principem volby acidobazických indikátorů při neutralizačních titracích).

V následující tabulce jsou uvedeny některé typické oxidačně-redukční indikátory a jejich funkční oblasti:

Indikátor	E° [V]	Zbarvení	
		oxidované formy	redukované formy
Nitroferroin	+ 1,25	světle modré	červené
Ferroin (1 M H ₂ SO ₄)	+ 1,06	světle modré	červené
Erioglaučin	+ 1,01	růžové	zelené
2,2'-dipyridyl-Fe	+ 0,97	světle modré	červené
Kyselina difenyl-aminosulfonová	+ 0,85	purpurové	bezbarvé
Difenylamin	+ 0,76	červenofialové	bezbarvé
Methylenová modř	+ 0,53	modré	bezbarvé

Jako praktický příklad výběru indikátoru pro vizuální indikaci bodu ekvivalence při oxidačně-redukční titraci uvedeme cerimetrické stanovení iontů Sn²⁺, probíhající podle rovnice:



Z rozdílu standardních potenciálů obou systémů je zřejmé, že reakce proběhne kvantitativně doprava ($\Delta E^{\circ} = 1,30 \text{ V}$).

Užitím Lutherova vztahu vypočteme předpokládaný potenciál bodu ekvivalence uvedené reakce:

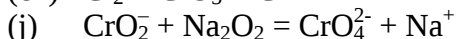
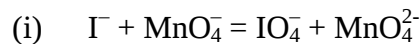
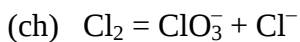
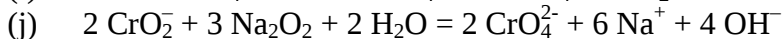
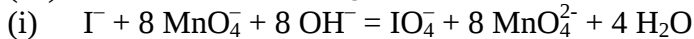
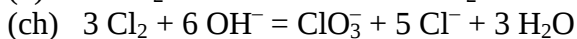
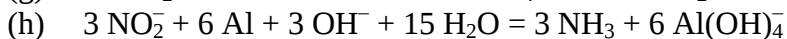
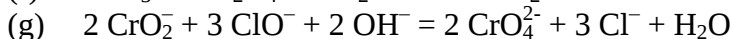
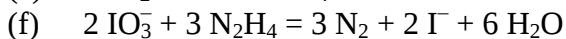
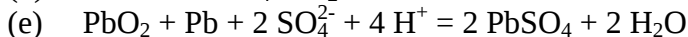
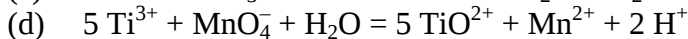
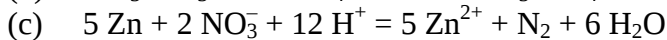
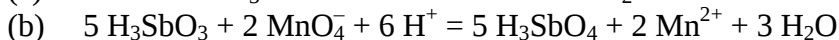
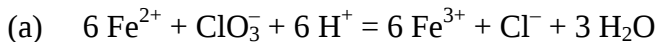
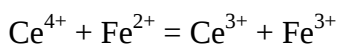
$$E_{\text{ekv}} = (1,44 + 2 \cdot 0,14) / 3 = + 0,57 \text{ V}$$

Pomocí tabulky oxidačně-redukčních indikátorů zjistíme, že podmínce správné volby indikátoru, tj. $E_{\text{ekv}} = E^{\circ}(\text{Ind}) \pm 0,0592/n$, odpovídá nejlépe methylenová modř, v jejíž oblasti barevné přeměny ($0,53 \pm 0,0592/n$) se potenciál bodu ekvivalence nachází.

Vzorové příklady výpočtu rovnováh oxidačně-redukčních reakcí

Příklad: Upravte následující oxidačně-redukční rovnice doplněním H⁺ (OH⁻) a H₂O:

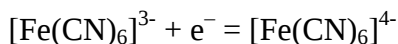
- | | |
|---|---|
| (a) $\text{Fe}^{2+} + \text{ClO}_3^- = \text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^-$ | (b) $\text{H}_3\text{SbO}_3 + \text{MnO}_4^- = \text{H}_3\text{SbO}_4 + \text{Mn}^{2+}$ |
| (c) $\text{Zn} + \text{NO}_3^- = \text{Zn}^{2+} + \text{N}_2$ | (d) $\text{Ti}^{3+} + \text{MnO}_4^- = \text{TiO}^{2+} + \text{Mn}^{2+}$ |
| (e) $\text{PbO}_2 + \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} = \text{PbSO}_4$ | (f) $\text{IO}_3^- + \text{N}_2\text{H}_4 = \text{N}_2 + \text{I}^-$ |
| (g) $\text{CrO}_2^- + \text{ClO}^- = \text{CrO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ | (h) $\text{NO}_2^- + \text{Al} = \text{NH}_3 + \text{Al}(\text{OH})_4^-$ |

**Řešení:****Příklad:** Jakou hodnotu má rovnovážná konstanta reakce:v prostředí 1 M H_2SO_4 , jsou-li hodnoty formálních potenciálů za těchto podmínek:

$$E^{\text{of}}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = + 0,68 \text{ V} ; E^{\text{of}}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = + 1,44 \text{ V}$$

Řešení: Poloreakce reagujících párů jsou:

$$\log K = \frac{E^{\text{of}}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) - E^{\text{of}}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}{0,0592} = \frac{0,76}{0,0592} = 12,84 \quad K = 6,9 \cdot 10^{12}$$

Příklad: Vypočítejte hodnotu standardního potenciálu poloreakce:je-li standardní potenciál $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = + 0,77 \text{ V}$ a hodnoty konstant stability:

$$\beta_6(\text{ox}) = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^6} = 10^{31} \quad \beta_6(\text{red}) = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6} = 10^{24}$$

Řešení: Do výrazu pro oxidačně-redukční potenciál systému $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ dosadíme za $[\text{Fe}^{3+}]$ a $[\text{Fe}^{2+}]$ z příslušných konstant stability:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{\beta_6(\text{ox}) \cdot [\text{CN}^-]^6} \quad [\text{Fe}^{2+}] = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}{\beta_6(\text{red}) \cdot [\text{CN}^-]^6}$$

Dosazením a úpravou obdržíme výraz:

$$E = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,0592 \log \frac{\beta_6(\text{red})}{\beta_6(\text{ox})} + 0,0592 \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}$$

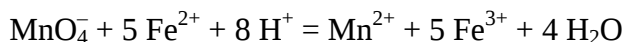
z něhož plyne:

$$E^\circ(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,0592 \log (\beta_6(\text{red}) / \beta_6(\text{ox})) = + 0,356 \text{ V}$$

Hodnota vypočítaného standardního potenciálu pro systém kyanokomplexů železa je menší než standardní potenciál systému $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, neboť ionty Fe^{3+} tvoří s kyanidem stabilnější komplex.

Příklad: Jaký je potenciál soustavy v okamžiku, kdy bylo k 20 ml 0,05 M roztoku síranu železnatého přidáno 10 ml 0,05 M KMnO_4 ? Soustava obsahuje H_2SO_4 , jejíž látková koncentrace je 0,5 mol/l, $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = +1,52 \text{ V}$.

Řešení: V reakčním roztoku probíhá reakce:



ze které vyplývá pro poměr látkových množství reagujících složek:

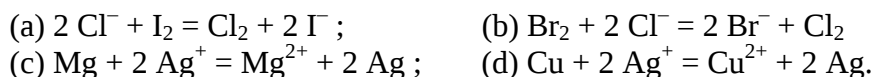
$$n(\text{MnO}_4^-) = \frac{1}{5} \cdot n(\text{Fe}^{2+})$$

Smícháno bylo: $5 \cdot 10^{-4}$ molů KMnO_4 a $1 \cdot 10^{-3}$ molů Fe^{2+} . Ze stechiometrie plyne, že přítomné ionty Fe^{2+} mohou reagovat s $2 \cdot 10^{-4}$ mol MnO_4^- . Přidáno však bylo $5 \cdot 10^{-4}$ mol KMnO_4 , takže v roztoku zůstává přebytek $3 \cdot 10^{-4}$ mol KMnO_4 . Ve výsledném objemu reakčního roztoku je tedy $3 \cdot 10^{-4}$ mol KMnO_4 a $2 \cdot 10^{-4}$ mol iontů Mn^{2+} .

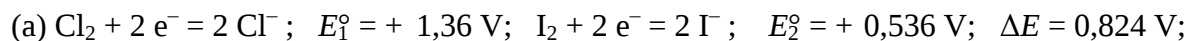
Pro potenciál soustavy platí (za předpokladu jednotkové aktivity H^+ iontů):

$$E = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,0592}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} = 1,52 + \frac{0,0592}{5} \log \frac{3}{2} = +1,522 \text{ V}$$

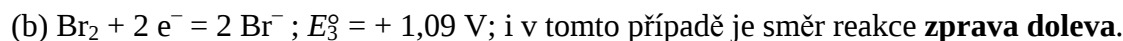
Příklad: Pomocí standardních potenciálů poloreakcí určete směr oxidačně-redukčních reakcí:



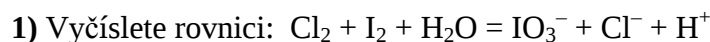
Řešení: Každou z reakcí lze rozložit na dvě poloreakce s odpovídajícími standardními potenciály:



reakce proběhne kvantitativně **zprava doleva**.



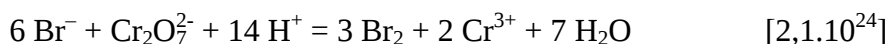
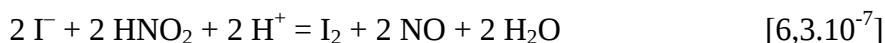
Příklady pro seminární cvičení



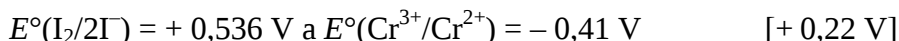
2) Určete směr oxidačně-redukční reakce porovnáním standardních potenciálů:



3) Vypočítejte rovnovážné konstanty těchto reakcí:



4) Vypočítejte potenciál bodu ekvivalence při titraci iontů Cr^{2+} jodometricky, je-li:



5) Navrhněte vhodný oxidačně-redukční indikátor pro vizuální indikaci bodu ekvivalence při cerimetrickém stanovení peroxidu vodíku. [eriglaucin]

6.4.3 Oxidimetrické titrační metody

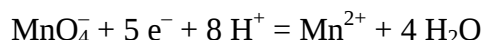
V odměrné analýze využíváme jako titrační činidla s oxidačními vlastnostmi nejčastěji následující látky: manganistan draselný, bromičnan draselný, síran ceričitý a dichroman

draselný. Oxidimetrickým činidlem je dále odměrný roztok jodu, jehož relativně malá oxidační schopnost je vyvážena jeho značnou selektivitou pro mnoho stanovení.

6.4.3.1 Manganometrie - titrace odměrným roztokem KMnO_4

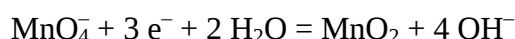
Manganistan draselný je používán jako oxidační činidlo v mnoha oblastech chemie. V analytické chemii je jeho největší předností intenzivně fialové zbarvení, umožňující jeho využití jako titračního činidla, které samo již v malém přebytku indikuje dosažení bodu ekvivalence. Patří proto k nejužívanějším titračním činidlům.

Princip manganometrických titrací vystihuje následující dílčí oxidačně-redukční reakce:



V silně kyselém prostředí je manganistan silným oxidovadlem, jak je patrné z hodnoty standardního potenciálu $E^\circ = +1,52 \text{ V}$.

V neutrálním prostředí se manganistan redukuje na oxid manganičitý podle rovnice:



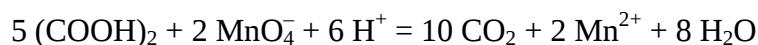
Standardní potenciál ($E^\circ = +0,59 \text{ V}$) této poloreakce svědčí o podstatně nižší oxidační schopnosti KMnO_4 v neutrálním nebo slabě alkalickém prostředí.

Nevýhodou vodných roztoků manganistanu je malá stabilita, způsobená jeho snadnou redukovatelností anorganickými i organickými nečistotami. Proto je třeba průběžně kontrolovat látkovou koncentraci odměrných roztoků KMnO_4 , která bývá obvykle 0,1 až 0,02 mol/l.

Rušivě působí při manganometrických titracích přítomnost chloridových iontů, které jsou v kyselém prostředí oxidovány manganistanem na elementární chlor.

Ke standardizaci odměrného roztoku KMnO_4 se používá nejčastěji krystalická kyselina oxalová (šřavelová) $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, která splňuje požadavky základních látek (vysoká čistota, stálost, dostupnost, atd.), nebo oxid arsenitý As_2O_3 . Vhodnou základní látkou je rovněž hexakynoželeznan draselný $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Případně lze použít i Mohrovu sůl $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, jejíž stabilita je ve srovnání s předchozími základními látkami nižší (oxidace vzdušným kyslíkem).

Při standardizaci odměrného roztoku manganistanu pomocí kyseliny šřavelové (lze použít též šřavelan sodný) probíhá nevratná oxidace šřavelanového iontu na CO_2 podle rovnice:



Reakce je příkladem autokatalytické reakce, kterou lze urychlit přidávkou malého množství manganaté soli nebo zahřátím.

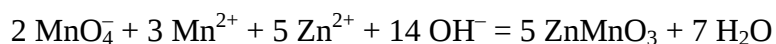
Při titracích bezbarvých roztoků je dosažení bodu ekvivalence indikováno purpurovým zbarvením roztoku prvním přebytkem KMnO_4 . Při titraci výrazně zbarvených roztoků je třeba volit potenciometrické sledování průběhu titrace.

V kyselém prostředí se stanovují titrací manganistanem železnaté sloučeniny (obvykle je třeba vzorek redukovat pro převedení veškerého železa na formu Fe^{2+}), antimonité, cínaté a arsenité sloučeniny, peroxid vodíku, kyselina oxalová a nepřímo i kovy, srážející se kvantitativně ve formě málo rozpustných šřavelanů (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , atd.), které se po izolaci rozkládají kyselinou sírovou a ekvivalentní množství uvolněné kyseliny šřavelové se titruje.

Zpětnou titrací se dále stanovují oxidovadla (peroxodisíran, chlorečnan, oxid olovičitý nebo manganičitý), která redukuje přebytečným odměrným roztokem železnaté soli. Nespotřebované ionty Fe^{2+} titrujeme roztokem manganistanu.

Zpětnou titrací se stanovuje **chemická spotřeba kyslíku (CHSK)**, což je parametr vystihující znečištění vody oxidovatelnými, především organickými látkami. Obvykle je stanovován dichromátometricky, avšak při nízkých obsazích organických látek ve vodě poskytuje reprodukovatelnější výsledky manganometrický postup (podle Kubela): Vzorek vody je po okyselení kyselinou sírovou a po přidavku známého množství KMnO_4 zahříván k varu po dobu až několika hodin. Poté se stanoví nadbytek manganistanu.

Příkladem manganometrického stanovení v neutrálním prostředí je titrace manganatých iontů metodou Volhardovou, jejíž princip vystihuje rovnice:

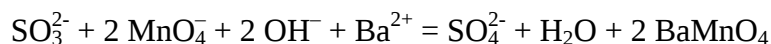
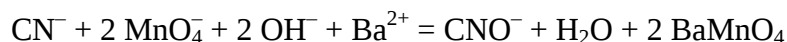
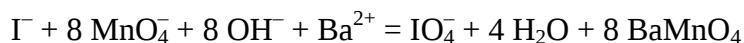


Metoda je vhodná pro stanovení manganu v železných slitinách, v nichž se po rozpuštění vzorku převede veškeré železo na ionty Fe^{3+} a po úpravě pH suspenzí ZnO a přidavku roztoku zinečnaté soli se přítomný Mn^{2+} titruje manganistanem. Aby nedocházelo ke srážení dosud neztitrovaných manganatých iontů do sraženiny manganičitanu manganatého $\text{Mn}(\text{MnO}_3)$ a tím ke zkreslení obsahu manganu ve vzorku, je důležitá přítomnost iontů Zn^{2+} , které tvoří přednostně méně rozpustný ZnMnO_3 .

Za přítomnosti barnatých iontů jsou proveditelné titrace manganistanem v silně alkalickém prostředí, jejichž princip vyjadřuje rovnice:



Manganistan je v tomto případě redukován na manganan, který se ihned sráží přítomnou barnatou solí na manganan barnatý. Tímto postupem lze s výhodou stanovit ionty I^- , CN^- nebo SO_3^{2-} . Průběh reakce vystihují tyto rovnice:



6.4.3.2 Bromátometrie - titrace odměrným roztokem KBrO_3

Bromičnan draselný je v kyselém prostředí silným oxidovadlem, schopným oxidovat anorganické i organické látky.

Princip bromátometrických titrací vyjadřují dvě rovnice. Pokud je v roztoku přítomna stanovovaná látka, probíhá redukce bromičnanu podle dílčí reakce:



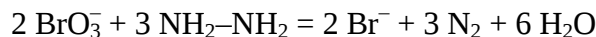
jejíž standardní potenciál je $E^\circ = +1,44 \text{ V}$. Po ztitrování veškeré stanovované látky reaguje první přebytek bromičnanu s bromidem za vzniku elementárního bromu podle rovnice:



Určení konce titrace je založeno na indikaci uvolněného bromu dvěma způsoby. Buď se využívá nevratného odbarvení methylované nebo methylčerveně a nebo se aplikuje jodometrická indikace, kdy první přebytek bromičnanu poskytne reakcí s přidáním jodidem elementární jod, zbarvující škrobový maz.

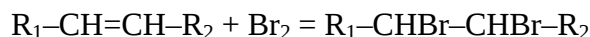
Předností KBrO_3 je jeho stabilita, čistota a dostupnost, čímž splňuje požadavky základních látek. Roztoky, připravené rozpuštěním přesné navážky na přesný objem, není třeba standardizovat.

Titrací v kyselém prostředí se bromičnanem stanovují ionty As^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Cu^+ , Tl^+ , dále hydrazin, který je oxidován na elementární dusík podle rovnice:



Roztok bromičnanu a bromidu nahrazuje v kyselém prostředí odměrný roztok bromu, který je ve srovnání s roztoky Br_2 v organických rozpouštědlech jen nepatrně těkavý. Na některé typy organických látek působí tento roztok oxidačně, adičně i substitučně.

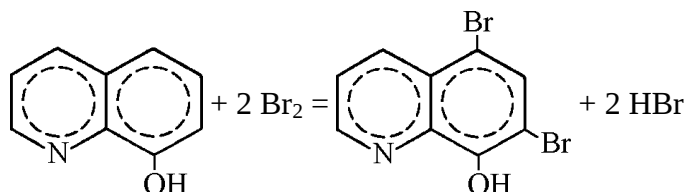
Nenasycené organické látky, adující brom na dvojně vazby, mohou být tímto způsobem bromátometricky stanoveny ve smyslu reakce:



Obvykle se organická látka smísí v zabroušené Erlenmeyerově baňce s přebytkem bromičnanu a bromidu v kyselém prostředí a v uzavřeném systému dojde ke kvantitativní adici bromu na dvojnou vazbu. Po určité době se k reakčnímu roztoku přidá pevný KI a uvolněný jod se titruje thiosíranem za přítomnosti škrobového mazu jako indikátoru.

Na některé fenoly a aromatické hydroxysloučeniny se váže brom kvantitativně za vzniku přesně definovaných bromderivátů, čehož se využívá k jejich odměrnému stanovení roztokem KBrO_3 za přítomnosti KBr.

Např. 8-hydroxychinolin (oxin) poskytuje při kvantitativní bromaci 5,7-dibrom-8-hydroxychinolin:



Uvážíme-li, že brom potřebný k bromaci oxinu vzniká reakcí:

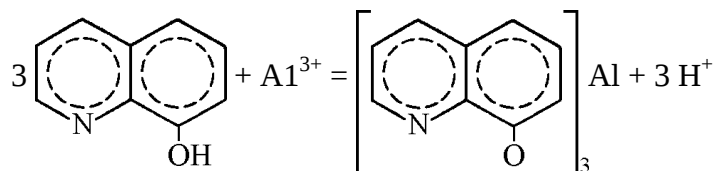


vyplývá z obou rovnic, že 1 mol BrO_3^- vyloučí 3 moly Br_2 , které reagují s $3/2$ molu oxinu.

Stanovení se obvykle provádějí v prostředí kyseliny octové, v níž je oxin snadno rozpustný. Po přidavku KBr se oxin titruje roztokem KBrO_3 do odbarvení methyloranže.

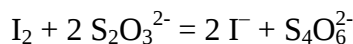
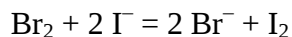
Na uvedeném principu lze stanovit nepřímo kovy, které poskytují kvantitativně ve vodě nerozpustné oxináty žluté až žlutozelené barvy.

Oxin reaguje např. s ionty Al^{3+} za vzniku oxinátu hlinitého $(\text{ox})_3\text{Al}$ podle rovnice:



Po izolaci vzniklé sraženiny filtrací se působením kyseliny chlorovodíkové uvolní oxin ekvivalentní stanovovanému hliníku, který se po přidavku KBr titruje bromičnanem do odbarvení methyloranže.

Metodu lze modifikovat tak, že se k uvolněnému oxinu přidá nadbytečný odměrný roztok KBrO_3 a KBr a po skončené bromaci se stanoví nespoteřovaný brom jodometrickou titrací, při níž se uplatní následující rovnice:



Při této metodě jde v podstatě o zpětnou titraci přebytku KBrO_3 , převedeného na Br_2 a posléze na I_2 .

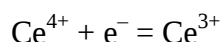
Zvážíme-li všechny rovnice, které se při uvedeném stanovení uplatní, dospějeme k velmi výhodnému stechiometrickému poměru hliníku a odměrného roztoku thiosíranu sodného;

$$n(\text{Al}^{3+}) = \frac{n(\text{ox})}{3} = \frac{n(\text{Br}_2)}{6} = \frac{n(\text{I}_2)}{6} = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{12}$$

Popsanou metodou lze stanovit ionty Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , aj.

6.4.3.3 Cerimetrie - titrace odměrným roztokem $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$

Ceričitá sůl vykazuje prakticky stejné oxidační schopnosti jako bromičnan, a proto se užívá při odměrných stanoveních řady látek redukčního charakteru. Princip cerimetrických titrací vystihuje dílčí reakce:



$$E^\circ = + 1,44 \text{ V}$$

Titrace ceričitou solí, připravovanou rozpouštěním síranu ceričitého, oxidu ceričitého nebo dihydrátu síranu amonoceričitého v kyselině sírové, se provádějí v silně kyselém prostředí, jako většina oxidimetrických titrací.

Odměrné roztoky síranu ceričitého jsou zbarveny intenzívně žlutě, přesto se první přebytek při titracích indikuje vhodným indikátorem, např. ferroinem.

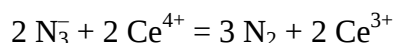
Ve srovnání s manganistanem je roztok ceričité soli stálý i za tepla a titrace nejsou rušeny přítomností iontů Cl^- . Vadí však přítomnost iontů F^- , které tvoří velmi stabilní komplexní iont $[\text{CeF}_6]^{2-}$.

Sloučeniny ceru, používané k přípravě odměrných roztoků, obsahují jako nečistoty některé další lanthanoidy (La , Pr , Nd), které neovlivňují vlastní cerimetrické titrace.

Ke standardizaci odměrných roztoků ceričité soli používáme stejné základní látky jako u standardizace manganistanu, tj. kyselinu šťavelovou, oxid arsenitý nebo Mohrovu sůl.

Cerimetrické titrace v mírně kyselých roztocích vyžadují přítomnost katalyzátoru. Nejčastěji se užívá jodmonochlorid ICl , jodmonobromid IBr nebo oxid osmičelý v kyselině sírové.

Přímou cerimetrickou titrací se stanovují ionty Sb^{3+} , As^{3+} , Fe^{2+} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ a další, uvedené v kapitole o manganometrických titracích. V některých případech je stanovovaná látka oxidována nadbytkem odměrného roztoku iontů Ce^{4+} , jejichž přebytek se stanovuje titrací roztokem železnaté soli, obvykle Mohrovy soli. Uvedená zpětná titrace je vhodná např. pro stanovení azidů, které se oxidují na elementární dusík podle rovnice:



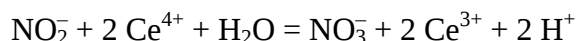
K vizuální indikaci bodu ekvivalence je vhodný ferroin, který se přebytkem titračního činidla oxiduje na modrý ferriin. Konec titrace při stanovení nadbytečné soli ceričité Mohrovou solí indikuje naopak vznik červeného ferroinu.

Podobně lze stanovit hydroxylamin, který se nadbytkem ceričité soli oxiduje na oxid dusný podle rovnice:



Zpětná titrace se provádí buď odměrným roztokem železnaté soli nebo kyseliny arsenité.

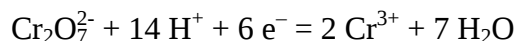
Stanovení dusitanů v kyselém prostředí není možné obvyklým způsobem. Proto se titruje odpipetovaný objem odměrného roztoku ceričité soli vzorkem umístěným v byretě. Titraci vystihuje rovnice:



Titrace barevných vzorků vyžaduje potenciometrickou indikaci.

6.4.3.4 Dichromátometrie - titrace odměrným roztokem $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Principem dichromátometrických titrací, využívajících oxidačních vlastností dichromanu, je poloreakce:



Pro $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+})$ je obvykle uváděna hodnota + 1,36 V. Jak je zřejmé z uvedené dílčí reakce a odpovídající Nernstovy rovnice:

$$E = E^\circ + \frac{0,0592}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = 1,36 + \frac{0,0592}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} - 0,138 \text{ pH}$$

je potenciál tohoto systému značně ovlivňován koncentrací protonů neboli hodnotou pH roztoku. V závislosti na prostředí, v němž se titrace realizují (HCl nebo H_2SO_4), jsou uváděny různé hodnoty formálních potenciálů. Např. v roztoku 1 M HCl je $E^{\text{of}} = + 1,00 \text{ V}$, v roztoku 1 M H_2SO_4 je $E^{\text{of}} = + 1,03 \text{ V}$ a v prostředí 8 M H_2SO_4 $E^{\text{of}} = + 1,35 \text{ V}$. Za těchto podmínek ruší přítomnost chloridů, které se částečně oxidují na elementární chlor.

Dichroman draselný splňuje požadavky základních látek, a proto není nutné jeho odměrné roztoky standardizovat. Dichroman se používá rovněž jako základní látka ke standardizaci jiných odměrných roztoků, např. thiosíranu. Odměrný roztok dichromanu je relativně velmi stálý.

Při titracích dichromanem je nutno používat vhodný indikátor, například difenylamin, kyselinu difenylaminosulfonovou, 5,6-dimethylferroin a některé další, nebo potenciometrický indikační systém. Vhodnou měrnou elektrodou je drát z lesklé platiny.

Přímou titrací se obvykle stanovují železnaté soli, jejichž snadné oxidovatelnosti dichromanem je využíváno rovněž pro stanovení iontů, které jsou oxidovatelné železitou solí. Redukcí vzniklá železnatá sůl se pak stanoví titrací na difenylamin. Touto nepřímou metodou lze stanovovat ionty Cu^+ , U^{4+} , Cr^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , I^- a SO_3^{2-} , dále některé organické kyseliny, glycerol a některé elementární kovy (zinek), a pod.

Ionty Cr^{3+} lze stanovit také oxidací peroxodisíranem amonným na dichroman, který se redukuje nadbytečným roztokem železnaté soli. Přebytek iontů Fe^{2+} se nakonec ztitruje roztokem $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Při stanovení kobaltu se kobaltnaté ionty oxidují na zelený trioxalátokobaltitý komplex. Po redukci nadbytkem odměrného roztoku FeSO_4 se nakonec opět stanoví přebytek Fe^{2+} dichromanem.

Velký praktický význam má stanovení **chemické spotřeby kyslíku (CHSK)**, což je parametr vystihující obsah organických látek ve vodě. Vyjadřuje se jako mg kyslíku odpovídající

oxidaci organických látek obsažených v jednom litru vody. Oxidace se provádí nadbytkem dichromanu draselného v 50 % H_2SO_4 za varu po dobu dvou hodin. Nadbytek dichromanu se pak retitruje odměrným roztokem železnaté soli na indikátor ferroin, použít lze i potenciometrickou indikaci nebo fotometrické stanovení úbytku dichromanu nebo přírůstku chromitých iontů. Přídavkem rtuťnatých iontů se převádí chloridy na málo disociované chlorortuťnatany, čímž se zabráňuje oxidaci chloridů na chlor. Při nízkých obsazích organických látek poskytuje reprodukovatelnější výsledky manganometrické stanovení CHSK (podle Kubela).

6.4.3.5 Jodometrie - titrace odměrným roztokem jodu a thiosíranu

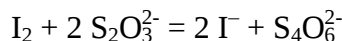
Názvem **jodometrie** jsou obecně označovány jak přímé titrace odměrným roztokem jodu (označované někdy termínem jodimetrie), tak nepřímá stanovení oxidovadel, která vyloučí z jodidu jod, jehož množství se zjistí titrací odměrným roztokem thiosíranu.

Základem obou metod je vratná rovnováha:



jejíž standardní potenciál je ve srovnání s potenciály většiny oxidačně-redukčních rovnováh, užívaných při titračních metodách, podstatně nižší a relativně nezávislý na pH . Přesto jsou látky s nižším oxidačním potenciálem oxidovány jodem a stanovení označována jako **přímé jodometrické titrace**. Metoda je vhodná pro stanovení S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{As}(\text{OH})_4^-$, Sn^{2+} , Sb^{3+} , $\text{NH}_2\text{-NH}_2$, HCHO a některých dalších redukovadel.

Látky s vyšším standardním potenciálem než je $E^\circ(\text{I}_2/2\text{I}^-)$ oxidují jodid na jod, jehož množství, ekvivalentní množství stanovované látky, se stanoví titrací roztokem thiosíranu. Při tom jod přechází na jodid a thiosíran na tetrathionan podle rovnice:



Nepřímá jodometrie je vhodná pro stanovení všech oxidačních činidel, jako jsou Cl_2 , Br_2 , IO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, BrO_3^- , Ce^{4+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , H_2O_2 , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, atd.

Odměrnými roztoky v jodometrii jsou roztok jodu v jodidu draselném (jod je v roztoku převážně jako trijodid I_3^-), protože elementární jod je ve vodě téměř nerozpustný, a roztok thiosíranu sodného $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Pro standardizaci odměrného roztoku I_2 se používá roztok arsenitanu, připravený rozpuštěním navážky As_2O_3 v NaOH a okyselením na pH cca 8.

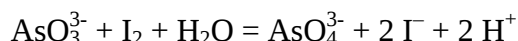
Specifickým indikátorem v jodometrii je škrobový maz, který se zbarvuje trijodidovým iontem modře až fialově.

Standardizace odměrného roztoku jodu se řídí podle jeho dalšího použití. Pro jodometrické titrace založené na principu titrace nadbytečného jodu, prováděné v kyselém prostředí thiosíranem, je třeba standardizovat roztok jodu odměrným roztokem thiosíranu, který reaguje s jodem za vzniku tetrathionanu, jak již bylo uvedeno. Důvodem pro tento postup je skutečnost, že KI , používaný při rozpouštění jodu na KI_3 , bývá obvykle znečištěn malým množstvím KIO_3 , který v kyselém prostředí reaguje s jodidem podle reakce:



Z uvedeného vyplývá, že v kyselém prostředí zvyšuje dodatečně vznikající jod látkovou koncentraci odměrného roztoku jodu a proto je třeba s touto koncentrací počítat při výpočtu stanovované látky.

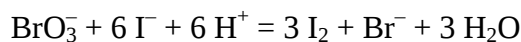
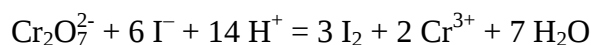
Pro přímé titrace, probíhající většinou v neutrálním až slabě alkalickém prostředí, je možné použít ke standardizaci oxid arsenitý jako základní látku, která reaguje s jodem při pH 8 až 9 podle rovnice:



Pro úpravu prostředí na uvedenou hodnotu pH se používá NaHCO_3 .

Standardizace odměrného roztoku thiosíranu a častější kontrola jeho látkové koncentrace je nutná vzhledem k malé stabilitě $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ve vodných roztocích, kde již nepatrné nečistoty katalyzují rozklad této látky vzdušným kyslíkem a CO_2 na HCO_3^- , elementární síru a HSO_3^- , případně vyvolávají oxidaci $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ na síran. Ke stabilizaci je doporučován přídavek Na_2CO_3 (tj. alkalizace roztoku) a několik kapek chloroformu (bakterioidní vlastnost CHCl_3).

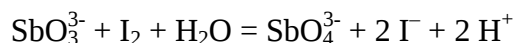
Jako základní látky pro standardizaci roztoku thiosíranu jsou vhodné dichroman draselný, bromičnan nebo jodičnan draselný, reagující s přebytkem jodidu v kyselém prostředí podle rovnic:



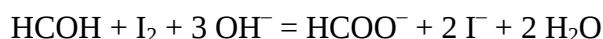
Vyloučený jod, který vzniká v teoretickém množství podle navážky základní látky, se titruje roztokem thiosíranu, jehož koncentraci zjišťujeme. Dosažení bodu ekvivalence se indikuje škrobovým mazem.

Některá jodometrická stanovení vyžadují specifické reakční podmínky, proto je o nich na tomto místě stručně pojednáno.

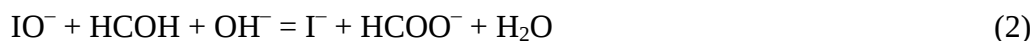
Stanovení sloučenin Sb^{III} (podobně i As^{III}) probíhá kvantitativně jen v neutrálním prostředí, v němž však Sb^{III} hydrolyzuje. K zamezení hydrolyzy se převádí sloučeniny trojmocného antimonu na rozpustné vínánové komplexy přidávkou kyseliny vinné a hydrogenuhličitanem se upraví pH na 8 až 8,5. V takto upravených roztocích se antimon snadno stanoví podle rovnice:



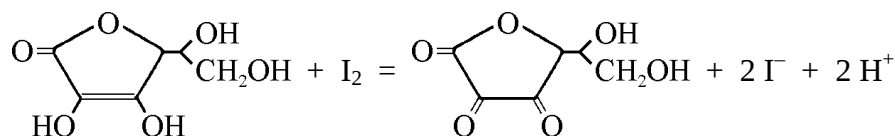
Stanovení formaldehydu je založeno na jeho oxidaci přebytkem jodu v zásaditém prostředí na mravenčan podle následující rovnice:



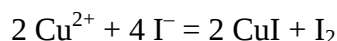
Nadbytek jodu se po úpravě pH retitruje odměrným roztokem thiosíranu. Uvedená rovnice vyjadřuje celkové reakční schéma. Průběh reakce je ve skutečnosti složitější. V alkalickém prostředí nejprve disproportionuje I_2 na jodnan a jodid (1). Poté jodnan oxiduje formaldehyd na mravenčan (2). Okyselením reakčního roztoku po skončené oxidaci formaldehydu přejde nadbytečný jodnan zpět na jod (3). Titrací thiosíranem se poté zjistí množství nespotřebovaného jodu (4):



Stanovení kyseliny askorbové probíhá v kyselém prostředí přímou titrací jodem, kdy vzniká kyselina dehydroaskorbová:



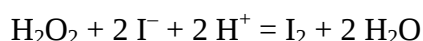
Stanovení mědi je příkladem nepřímého jodometrického stanovení. Měďnaté ionty se redukují nadbytkem KI v kyselém prostředí na málo rozpustný jodid měďný za současného vyloučení ekvivalentního množství jodu podle rovnice:



Vyloučený jod se určí titrací odměrným roztokem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ na škrobový maz.

Na základě teoretických požadavků pro kvantitativní průběh oxidačně-redukčních reakcí, tj. dostatečný rozdíl standardních potenciálů, by bylo možno předpokládat pomalý průběh uvedené reakce. Tvorba sraženiny však posouvá rovnováhu reakce doprava ve prospěch vznikajícího jodu. Redukce iontů Cu^{2+} za přítomnosti dostatečného přebytku jodidových iontů je pak charakterizována potenciálem $E^\circ(\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \text{e}^- = \text{CuI})$ o hodnotě + 0,86 V. Jde o typický příklad ovlivnění oxidačně-redukčního potenciálu poloreakce a tím i průběhu celkové reakce tvorbou sraženiny.

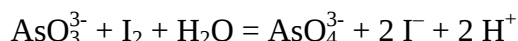
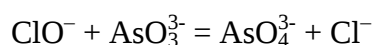
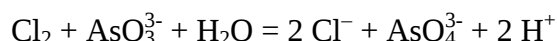
Stanovení peroxidu vodíku je příkladem katalyzovaného nepřímého jodometrického stanovení, probíhajícího podle rovnice:



Katalyzátorem uvedené reakce je molybdenanový iont MoO_4^{2-} . Na rozdíl od mangano-metrického stanovení není jodometrické stanovení rušeno organickými stabilizátory, přidávanými do roztoku peroxidu.

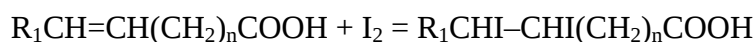
Stanovení ostatních oxidovadel (CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , atd.) vyžaduje pouze dostatečný přebytek KI a dostatečně kyselé prostředí.

Stanovení obsahu aktivního chloru v chlorovém vápně je příkladem zpětné jodometrické titrace. Účinnými složkami chlorového vápna $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ jsou chlornan resp. elementární chlor. Obě tyto látky lze redukovat nadbytečným standardním roztokem arsenitanu, jehož přebytek se titruje odměrným roztokem jodu:



Obsah aktivního chloru je definován jako hmotnost Cl_2 , který uvolní z jodidu stejné množství jodu jako vzorek. Výsledek se vyjadřuje v procentech.

Stanovení jodového čísla v organické analýze je založeno na adici halogenu na dvojnou vazbu. Schematicky vystihuje tuto reakci rovnice:



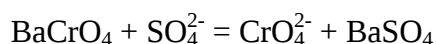
Ke vzorku nenasycené organické látky, rozpuštěné v chloroformu, se přidá známý objem odměrného roztoku ICl nebo IBr v kyselině octové. Po zreagování se přidá KI a uvolněný jod se retitruje thiosíranem.

Zpětnou titrací se stanovuje i **obsah alkoholu v krvi** (Widmarkova zkouška). Ethanol se ze vzorku krve nejprve predestiluje do předlohy obsahující známé množství dichromanu v roztoku kyseliny sírové. Nadbytek dichromanu se po destilaci stanoví jodometrickou titrací.

Při nepřímém **stanovení kyslíku** ve vodách (podle Winklera) se nejprve ke vzorku přidají manganaté ionty, které se kyslíkem oxidují na MnO_2 . Po okyselení roztoku se oxid manganičitý v přítomnosti jodidu rozpustí a vznikne odpovídající množství jodu, který se stanoví titrací thiosíranem.

Nepřímé stanovení kyslíku je využíváno při stanovení **biologické spotřeby kyslíku (BSK)**, což je parametr umožňující posoudit znečištění odpadních a povrchových vod biologicky rozložitelnými látkami a samočisticí schopnost vod. BSK je definována jako množství kyslíku spotřebované mikroorganismy za určitý čas. Stanovuje se na základě poklesu koncentrace kyslíku ve vzorku vody během doby inkubace, což je obvykle 5 dnů (BSK_5).

Nepřímé **stanovení síranů** spočívá v konverzi suspenze BaCrO_4 na BaSO_4 za současného uvolnění ekvivalentního množství chromanových iontů:



Po filtraci a okyselení filtrátu se stanoví ionty $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ titrací thiosíranem po přidavku KI.

6.4.4 Reduktometrické titrační metody

Reduktometrické titrační metody jsou založeny na využití odměrných roztoků redukovadel. V některých případech je vhodná kombinace reduktometrického a oxidimetrického činidla.

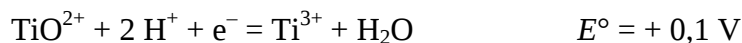
Pro přímé titrace jsou vhodné zejména odměrné roztoky **titanité soli**, hlavně TiCl_3 nebo $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$, **chromnaté soli**, např. CrCl_2 nebo CrSO_4 a **železnaté soli**, např. Mohrova sůl $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, méně často **cínaté soli** (SnCl_2), **kyseliny askorbové**, atd. Mezi reduktometrické metody řadíme i titraci odměrným roztokem thiosíranu v jodometrii.

Většina jmenovaných látek je velmi snadno oxidovatelná atmosferickým kyslíkem a titrace je třeba provádět v inertní atmosféře, např. CO_2 nebo N_2 .

6.4.4.1 Titanometrie - titrace odměrným roztokem Ti^{3+}

Titanité soli jsou silnými redukovadly, a proto jsou snadno oxidovatelné. Standardní roztoky musí být chráněny před vzdušným kyslíkem a uchovávány v inertní atmosféře. Jsou využívány pro sériové analýzy, kde se v průběhu většího počtu stanovení látková koncentrace roztoku prakticky nemění.

Princip titanometrických stanovení vystihuje poloreakce:



Redukční schopnost iontu Ti^{3+} je závislá na pH , což vyplývá i ze vztahu pro oxidačně-redukční potenciál páru $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$:

$$E = E^\circ + 0,0592 \log \frac{[\text{TiO}^{2+}][\text{H}^+]^2}{[\text{Ti}^{3+}]} = 0,1 + 0,0592 \log \frac{[\text{TiO}^{2+}]}{[\text{Ti}^{3+}]} - 0,118 \text{ pH}$$

Odměrné roztoky TiCl_3 jsou zbarveny modrofialově. K jejich standardizaci se používá dichroman draselný $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ nebo síran amonnoželezitý $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

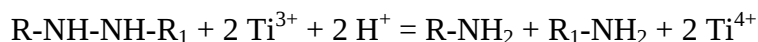
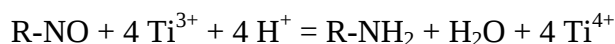
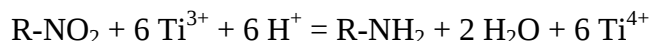
K vizuální indikaci bodu ekvivalence se používá červený thiokyanatanoželezitanový komplex, který se prvním přebytkem titanité soli odbarví v důsledku redukce Fe^{3+} na Fe^{2+} . Vhodným indikátorem je rovněž methylenová modř, která přechází na bezbarvou formu.

Při zpětných titracích přebytečného roztoku titanité soli odměrným roztokem železité soli jsou vhodnými indikátory thiokyanatan draselný nebo amonný, které tvoří po dosažení ekvivalence opět červený thiokyanatanoželezitanový iont.

V mnoha případech je vhodná univerzální potenciometrická indikace bodu ekvivalence.

Přímou titrací se stanovují železité, bismutité a měďnaté soli, antimoničnany, zlatitany, platičitany, molybdenany, manganistany, vanadičnany, selenany i seleničitany.

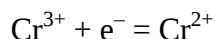
Nepřímo lze stanovit především redukovatelné dusíkaté funkční skupiny v organických látkách, např. nitro-, nitroso-, hydrazo- a azolátky, které se redukují nadbytkem odměrného roztoku síranu titanitého na příslušný amin podle rovnic:



Po redukci analyzované látky se retitruje přebytečná titanitá sůl odměrným roztokem železité soli na thiokyanatan do vzniku červeného zbarvení.

6.4.4.2 Chromometrie - titrace odměrným roztokem Cr^{2+}

Princip chromometrických titrací vystihuje dílčí reakce:



$$E^\circ = -0,41 \text{ V}$$

Ionty Cr^{2+} představují silné redukční činidlo jasně modré barvy. Redukčním vlastnostem odpovídá negativní standardní potenciál uvedené poloreakce, kterým se iont Cr^{2+} řadí k nejsilnějším redukovadlům.

Nejčastěji se používají odměrné roztoky CrCl_2 nebo CrSO_4 , které se připravují redukcí dichromanu draselného nebo síranu chromitého kovovým zinkem v HCl nebo H_2SO_4 .

Standardizace odměrných roztoků chromnatých solí se provádí pomocí základních látek CuSO_4 nebo $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Pro uchovávání roztoků platí stejná zásada jako u titanitých solí (inertní atmosféra N_2 nebo CO_2).

Nejvhodnějším indikačním systémem je potenciometrická indikace bodu ekvivalence. Vizuálně lze sledovat dosažení ekvivalence při přímých titracích pomocí ferroinu, při retitraci přebytku chromnaté soli železitými ionty je výhodným indikátorem thiokyanatan.

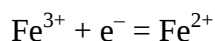
Chromometricky se stanovují cíničité, měďnaté, antimoničné, železité, zlatité, rtuťnaté a kobaltité sloučeniny a oxidující anionty (CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, NO_3^- , MnO_4^- , ClO_3^- a další).

Podobně jako v případě titanometrie lze chromnatými solemi snadno redukovat dusíkaté funkční skupiny v organických látkách až na aminy.

6.4.4.3 Ferrometrie - titrace odměrným roztokem Fe^{2+}

Odměrným roztokem při ferrometrických titracích bývá obvykle roztok Mohrovy soli $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ v 0,3 až 0,5 M H_2SO_4 , který představuje poměrně stálé reduktometrické činidlo. V neutrálním prostředí podléhá snadno oxidaci již na vzduchu.

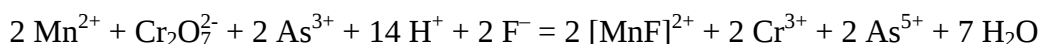
Princip ferrometrických titrací vyjadřuje jednoduchá poloreakce systému $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$:



$$E^\circ = +0,77 \text{ V}$$

Vedle přímých titrací se často používá kombinace přebytku železnaté soli k redukci stanovované látky a určení nespotřebovaného iontu Fe^{2+} vhodným oxidimetrickým činidlem, např. dichromanem, manganistanem nebo ceričitou solí.

Stanovení iontů Mn^{2+} je založeno na oxidaci manganaté soli nadbytečným dichromanem v kyselém prostředí za přítomnosti arsenité soli. Vznikající manganitá sůl se váže ihned do komplexu s kyselinou fluorovodíkovou a tím je rovnováha reakce posunována jednoznačně doprava:



Nespotřebovaný dichroman se určí titrací odměrným roztokem železnaté soli. Podobně lze stanovit ionty Ce^{3+} za použití difenylaminu jako indikátoru, kdy se titruje z modrého do zeleného zbarvení roztoku.

Současné stanovení MnO_4^- vedle $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ využívá možnosti selektivní titrace manganistanu kyselinou šťavelovou za přítomnosti malého množství MnSO_4 jako katalyzátoru (titruje se do žlutého zbarvení). V témže roztoku se po přidavku difenylbenzidinu jako indikátoru titruje přítomný dichroman roztokem Mohrovy soli do odbarvení roztoku.

Stanovení chloridů je dalším příkladem nepřímé titrace, kdy se nejprve vysráží stanovované ionty Cl^- známým objemem standardního roztoku AgNO_3 , jeho nadbytek se odstraní standardním roztokem $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a ve filtrátu se určí přebytek dichromanu titrací železnatou solí na kyselinu difenylaminosulfonovou jako indikátor.

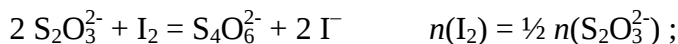
Slabý redukční účinek železnaté soli je důvodem omezeného počtu přímých titrací. Titruje-li se za přítomnosti triethanolaminu v alkalickém prostředí, váží se vznikající ionty Fe^{3+} do velmi stálého chelátu a rovnováha reakce se posouvá ve prospěch vznikajících iontů Fe^{3+} . Redukční schopnost železnaté soli se tím podstatně zvýší a dovoluje stanovit např. redukovatelné dusíkaté funkční skupiny v organických látkách.

Ostatní redukční činidla, jako SnCl_2 , hydrochinon, síran hydrazinu, kyselina askorbová a další, mají omezené použití a jejich praktický význam je ve srovnání s předchozími redukovadly malý.

Příklady stechiometrických výpočtů oxidačně-redukčních titrací

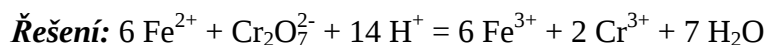
Příklad: Kolik ml 0,1 M roztoku I_2 je ekvivalentní 50 ml 0,1 M roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$?

Řešení: Základem výpočtu je ve všech případech rovnice, vyjadřující průběh reakce, a určení poměru látkových množství reagujících látek.



$$n(\text{I}_2) = \frac{1}{2} \cdot 50 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} ; V = n / c = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ l} = \mathbf{25 \text{ ml } 0,1 \text{ M } \text{I}_2}$$

Příklad: Kolika g Fe je ekvivalentní 50 ml 0,02 M roztoku $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$?



$$n(\text{Fe}) = 6 \cdot n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 50 \cdot 10^{-3} \cdot 0,02 \cdot 6 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} ; \mathbf{m(\text{Fe}) = 0,335 \text{ g}}$$

Příklady pro seminární cvičení

1) Ve sloupci (B) uveďte počet ml nebo g příslušné látky, které jsou ekvivalentní počtu ml nebo g látky ve sloupci (A):

(A)	(B)	[výsledek]
50 ml 0,1 M KMnO_4	... g Fe	[1,4]

50 ml 0,05 M I ₂	... g As ₂ O ₃	[0,24]
0,200 g Cu	... ml 0,1 M S ₂ O ₃ ²⁻	[31,4]
0,350 g KBrO ₃	... ml 0,1 M S ₂ O ₃ ²⁻	[125]
0,200 g (COOH) ₂ ·2H ₂ O	... ml 0,02 M KMnO ₄	[31,7]
100 ml 0,1 M H ₂ SO ₃	... ml 0,1 M KMnO ₄	[40]
0,750 g As ₂ O ₃	... ml 0,1 M Ce ⁴⁺	[151,6]
20 ml 0,1 M KMnO ₄	... ml 0,1 M H ₂ S	[50]
7,8 ml 0,04 M KMnO ₄	... g CaC ₂ O ₄	[0,1]
0,200 g Fe ₂ O ₃	... ml 0,1 M K ₂ Cr ₂ O ₇	[4,17]
52,7 ml 1/60 M Cr ₂ O ₇ ²⁻	... g SnCl ₂	[0,50]

2) Vypočítejte látkovou koncentraci roztoku KMnO₄, jestliže bylo na navážku 0,2205 g (COOH)₂·2H₂O při titraci v kyselém prostředí spotřebováno 27,95 ml roztoku KMnO₄. [0,025 mol/l]

3) Kolik ml 0,5 M jednosytné kyseliny HA bylo přidáno k roztoku jodičnanu a jodidu, jestliže se na titraci vyloučeného jodu spotřebovalo 25,0 ml 0,1 M roztoku Na₂S₂O₃? [5,0]

4) Navážka 5,000 g technického FeSO₄ byla rozpuštěna a po převedení do 250 ml odměrné baňky doplněna po značku. První podíl 50,0 ml vzorku byl titrován manganometricky a bylo spotřebováno 33,85 ml 0,02 M KMnO₄. Další podíl 50,0 ml byl redukován v Jonesově reduktoru a opět titrován 0,02 M KMnO₄. Spotřeba činila 34,80 ml. Vypočítejte obsah iontů Fe²⁺ a Fe³⁺ (v %) v původním vzorku. [18,9 % Fe²⁺; 0,53 % Fe³⁺]

5) Kolik g Tl₂C₂O₄ je třeba navážít, aby spotřeba 0,03 M KMnO₄ byla 30,0 ml? [0,3726 g]

6) 0,4500 g slitiny obsahující hliník bylo po rozpuštění vysráženo oxinem a na titraci ekvivalentního množství oxinu po rozpuštění sraženiny oxinátu bylo spotřebováno 13,45 ml 0,0125 M KBrO₃. Kolik % Al obsahuje slitina? [0,503 %]

Příloha č.1: *Hodnoty pK_A vybraných látek ve vodných roztocích při 25°C*

Látka	Kyselina	Konjugovaná zásada	pK _A
amoniak	NH ₄ ⁺	NH ₃	9,25
anilin	C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺	C ₆ H ₅ NH ₂	4,60
arsenitá kyselina	As(OH) ₃	As(OH) ₄ ⁻	9,29
arseničná kyselina	H ₃ AsO ₄	H ₂ AsO ₄ ⁻	2,24
	H ₂ AsO ₄ ⁻	HAsO ₄ ²⁻	6,96
	HAsO ₄ ²⁻	AsO ₄ ³⁻	11,50
benzoová kyselina	C ₆ H ₅ COOH	C ₆ H ₅ COO ⁻	4,20
boritá kyselina	B(OH) ₃	B(OH) ₄ ⁻	9,24
bromovodíková kyselina	HBr	Br ⁻	-9
citronová kyselina	H ₃ C ₆ H ₅ O ₇	H ₂ C ₆ H ₅ O ₇ ⁻	3,13
	H ₂ C ₆ H ₅ O ₇ ⁻	HC ₆ H ₅ O ₇ ²⁻	4,76
	HC ₆ H ₅ O ₇ ²⁻	C ₆ H ₅ O ₇ ³⁻	6,40
dichloroctová kyselina	Cl ₂ CHCOOH	Cl ₂ CHCOO ⁻	1,30
dusičná kyselina	HNO ₃	NO ₃ ⁻	-1,34
dusitá kyselina	HNO ₂	NO ₂ ⁻	3,15
dimethylamin	(CH ₃) ₂ NH ₃ ⁺	(CH ₃) ₂ NH ₂	10,77
ethanolamin	C ₂ H ₅ ONH ₃ ⁺	C ₂ H ₅ ONH ₂	9,44
ethylamin	C ₂ H ₅ NH ₃ ⁺	C ₂ H ₅ NH ₂	10,64
ethylendiamintetraoctová kyselina (EDTA)	H ₄ Y	H ₃ Y ⁻	2,00
	H ₃ Y ⁻	H ₂ Y ²⁻	2,66
	H ₂ Y ²⁻	HY ³⁻	6,32
	HY ³⁻	Y ⁴⁻	11,01
fluorovodíková kyselina	HF	F ⁻	3,17
fenol	C ₆ H ₅ OH	C ₆ H ₅ O ⁻	9,98
fosforečná kyselina	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	2,15
	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	7,20
	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	12,35
ftalová kyselina	H ₂ C ₈ H ₄ O ₄	HC ₈ H ₄ O ₄ ⁻	2,95
	HC ₈ H ₄ O ₄ ⁻	C ₈ H ₄ O ₄ ²⁻	5,41
chloristá kyselina	HClO ₄	HClO ₄ ⁻	-7,3
chlorná kyselina	HClO	ClO ⁻	7,53
chloroctová kyselina	ClCH ₂ COOH	ClCH ₂ COO ⁻	2,87
chlorovodíková kyselina	HCl	Cl ⁻	-7
jodná kyselina	HIO	IO ⁻	10,64
jodovodíková kyselina	HI	I ⁻	-9,5
kyanovodíková kyselina	HCN	CN ⁻	9,21
mléčná kyselina	HC ₃ H ₅ O ₃	C ₃ H ₅ O ₃ ⁻	3,86
mravenčí kyselina	HCOOH	HCOO ⁻	3,75
octová kyselina	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	4,75
propionová kyselina	CH ₃ CH ₂ COOH	CH ₃ CH ₂ COO ⁻	4,87
pyridin	C ₅ H ₅ NH ⁺	C ₅ H ₅ N	5,23
salicylová kyselina	C ₆ H ₄ (OH)COOH	C ₆ H ₄ (OH)COO ⁻	2,97
	C ₆ H ₄ (OH)COO ⁻	C ₆ H ₄ (O ⁻)(COO ⁻)	13,74
siřičitá kyselina	H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	1,91
	HSO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	7,18
sírová kyselina	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	-3
	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	1,99
sulfan	H ₂ S	HS ⁻	6,88
	HS ⁻	S ²⁻	14,15
šťavelová kyselina	H ₂ C ₂ O ₄	HC ₂ O ₄ ⁻	1,25
	HC ₂ O ₄ ⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	4,27
trichloroctová kyselina	Cl ₃ CCOOH	Cl ₃ CCOO ⁻	0,66
trimethylamin	(CH ₃) ₃ NH ⁺	(CH ₃) ₃ N	9,72
uhličitá kyselina	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	6,35
	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	10,33
vinná kyselina	C ₂ H ₂ (OH) ₂ (COOH) ₂	C ₂ H ₂ (OH) ₂ (COOH)(COO ⁻)	3,04
	C ₂ H ₂ (OH) ₂ (COOH)(COO ⁻)	C ₂ H ₂ (OH) ₂ (COO ⁻) ₂	4,37

Příloha č.2: **Celkové konstanty stability vybraných komplexů při 25°C**

Ligand	M	log β	Ligand	M	log β	Ligand	M	log β
Y⁴⁺ <i>I</i> = 0,1	Al ³⁺	16,3	CN⁻	Ag ⁺	20,5 (2)	NH₃ <i>I</i> = 0,1	Ag ⁺	7,2 (2)
	Ba ²⁺	7,8		Cd ²⁺	17,9 (4)		Cd ²⁺	6,7 (4)
	Bi ³⁺	27,8		Cu ⁺	23,1 (4)		Co ²⁺	4,4 (6)
	Ca ²⁺	11,0		Fe ²⁺	35,4 (6)		Co ³⁺	35,2 (6)
	Cd ²⁺	16,5		Fe ³⁺	43,6 (6)		Cu ²⁺	11,8 (4)
	Co ²⁺	16,3		Hg ²⁺	39,0 (4)		Ni ²⁺	7,7 (4)
	Co ³⁺	41,4		Ni ²⁺	30,2 (4)		Ni ²⁺	8,3 (6)
	Cu ²⁺	18,8	F⁻ <i>I</i> = 0,5	Al ³⁺	19,8 (6)	OH⁻	Al ³⁺	33,0 (4)
	Fe ²⁺	14,3		Fe ³⁺	16,1 (6)		Pb ²⁺	13,9 (3)
	Fe ³⁺	25,1		Zr ⁴⁺	28,3 (6)		Sn ²⁺	25,4 (3)
	Hg ²⁺	21,7					Zn ²⁺	14,8 (4)
	Mg ²⁺	9,1				I⁻	Hg ²⁺	29,8 (4)
	Mn ²⁺	13,9					Cd ²⁺	6,0 (4)
	Ni ²⁺	18,6					Bi ³⁺	15,0 (4)
	Pb ²⁺	18,0						
	Sr ²⁺	8,8						
	Th ⁴⁺	23,2						
	Ti ⁴⁺	19,4						
	Zn ²⁺	16,5						
	Zr ⁴⁺	29,5						

Poznámka: Čísla v závorkách udávají počet ligandů příslušného komplexu.

Příloha č.3: **Součiny rozpustnosti vybraných sloučenin při 25°C**

Sloučenina	pK_s	Sloučenina	pK_s	Sloučenina	pK_s	Sloučenina	pK_s
Al(OH) ₃	32,3	BiPO ₄	22,9	Hg ₂ Br ₂	22,3	PbF ₂	7,4
AlPO ₄	18,2	Bi ₂ S ₃	100	Hg ₂ Cl ₂	17,9	PbI ₂	8,1
AgBr	12,3	CaCO ₃	8,4	Hg ₂ C ₂ O ₄	12,7	Pb(OH) ₂	14,9
Ag ₂ CO ₃	11,2	CaC ₂ O ₄	7,9	Hg ₂ I ₂	28,3	Pb ₃ (PO ₄) ₂	43,5
Ag ₂ C ₂ O ₄	11,0	CaF ₂	10,4	HgS	52,7	PbS	27,5
AgCl	9,7	CaSO ₄	4,6	Hg ₂ SO ₄	6,1	PbSO ₄	7,8
AgCN	15,7	CoS	25,6	KClO ₄	1,8	Sb ₂ S ₃	93
Ag ₂ CrO ₄	11,9	Cr(OH) ₃	30,0	Li ₃ PO ₄	8,4	SrCO ₃	9,0
AgI	16,1	CuC ₂ O ₄	7,5	MgCO ₃	7,5	SrC ₂ O ₄	6,4
AgIO ₃	7,5	CuI	12,0	MgC ₂ O ₄	4,1	SrCrO ₄	4,4
Ag ₃ PO ₄	17,6	Cu(OH) ₂	19,3	MgF ₂	8,2	SrF ₂	8,5
Ag ₂ S	50,1	CuS	36,1	MgNH ₄ PO ₄	12,6	SrSO ₄	6,5
AgSCN	12,0	Cu ₂ S	48,5	Mg(OH) ₂	11,2	Sn(OH) ₂	27,9
BaCO ₃	8,3	CdCO ₃	13,7	MnCO ₃	9,3	TlCl	3,7
BaC ₂ O ₄	6,0	CdC ₂ O ₄	7,8	Mn(OH) ₂	12,8	Tl ₂ CrO ₄	12,0
BaCrO ₄	9,7	CdS	27,0	MnS	13,5	ZnCO ₃	10,0
BaF ₂	5,8	FeC ₂ O ₄	9,7	NiS	26,6	ZnC ₂ O ₄	8,9
BaSO ₄	10,0	Fe(OH) ₂	15,1	PbCO ₃	13,1	Zn(OH) ₂	15,5
BiI ₃	18,9	Fe(OH) ₃	38,8	PbCl ₂	4,8	Zn ₃ (PO ₄) ₂	32,0
Bi(OH) ₃	38,5	FeS	18,1	PbCrO ₄	13,8	ZnS	24,7

**Příloha č.4: Hodnoty standardních a formálních oxidačně-redukčních potenciálů
vybraných poločlánekových reakcí**

<i>Poločláneková reakce</i>	<i>E° resp. E^{of} [V]</i>	<i>Poločláneková reakce</i>	<i>E° resp. E^{of} [V]</i>
$\text{Ag}^{2+} + \text{e}^- = \text{Ag}^+$	+1,98	$\text{Hg}_2\text{Br}_2 + 2 \text{e}^- = 2 \text{Hg} + 2 \text{Br}^-$	+0,14
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	+0,80	$\text{Hg}_2\text{I}_2 + 2 \text{e}^- = 2 \text{Hg} + 2 \text{I}^-$	-0,04
$\text{AgBr} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0,07	$2 \text{Hg}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Hg}_2^{2+}$	+0,91
$\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,22	$\text{I}_2 + 2 \text{e}^- = 2 \text{I}^-$	+0,54
$\text{AgI} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{I}^-$	-0,15	$\text{I}_3^- + 2 \text{e}^- = 3 \text{I}^-$ (0,5 M H_2SO_4)	+0,55
$\text{Ag}_2\text{S} + 2 \text{e}^- = 2 \text{Ag} + \text{S}^{2-}$	-0,71	$2 \text{IO}_3^- + 12 \text{H}^+ + 10 \text{e}^- = \text{I}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	+1,19
$\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- = \text{Al}$	-1,66	$\text{IO}_3^- + 3 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{e}^- = \text{I}^- + 6 \text{OH}^-$	+0,26
$\text{AsO}_4^{3-} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{AsO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O}$ (1 M HCl nebo HClO_4)	(+0,58)	$\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K}$	-2,92
$\text{Br}_2 + 2 \text{e}^- = 2 \text{Br}^-$	+1,09	$\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$	-3,03
$\text{BrO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- = \text{Br}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$	+1,44	$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Mg}$	-2,37
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- = \text{Br}^- + 2 \text{OH}^-$	+0,76	$\text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,23
$2 \text{CO}_2 + 2 \text{e}^- = (\text{COO})_2^{2-}$	-1,31	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{Cd}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Cd}$	-0,40	$\text{MnO}_4^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- = \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,69
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- = \text{Ce}^{3+}$ (2,5 M K_2CO_3)	(+0,06)	$\text{MnO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{e}^- = \text{MnO}_2 + 4 \text{OH}^-$	+0,59
(1 M H_2SO_4)	+1,44	$\text{NO}_3^- + 3 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
(1 M HClO_4)	+1,70	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- = \text{NO}_2^- + 2 \text{OH}^-$	+0,01
$\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- = 2 \text{Cl}^-$	+1,36	$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$	-2,70
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- = \text{Cl}^- + 2 \text{OH}^-$	+0,89	$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Ni}$	-0,23
$\text{ClO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- = \text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$	+1,44	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{ClO}_4^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,19	$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- = 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- = \text{Co}^{2+}$	+1,79	$\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- = \text{Cr}^{2+}$	-0,41	$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Pb}$	-0,13
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- = 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	+1,36	$\text{PbCl}_2 + 2 \text{e}^- = \text{Pb} + 2 \text{Cl}^-$	-0,26
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Cu}$	+0,34	$\text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,47
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$	+0,15	$\text{S} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2\text{S}$	+0,14
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}$	+0,52	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{e}^- = 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,09
$\text{Cu}(\text{EDTA})^{2-} + 2 \text{e}^- = \text{Cu} + \text{EDTA}^{4-}$ (0,1 M EDTA; pH 4-5)	+0,13	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{e}^- = 2 \text{SO}_4^{2-}$	+2,01
$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \text{e}^- = \text{CuI}$	+0,86	$\text{Sb}^{\text{V}} + 2 \text{e}^- = \text{Sb}^{\text{III}}$	+0,75
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	+0,77	$\text{Sb}^{\text{V}} + 2 \text{e}^- = \text{Sb}^{\text{III}}$ (6 M HCl)	(+0,82)
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^- = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,36	$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Sn}$	-0,14
$\text{Fe}(\text{EDTA})^- + \text{e}^- = \text{Fe}(\text{EDTA})^{2-}$ (0,1 M EDTA)	+0,12	$\text{Sn}^{4+} + 2 \text{e}^- = \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2$	+0,00	$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2 \text{e}^- = \text{Sn}(\text{OH})_3^- + 3 \text{OH}^-$	-0,90
$\text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{e}^- = 2 \text{Hg}$	+0,79	$\text{Ti}^{4+} + \text{e}^- = \text{Ti}^{3+}$	-0,04
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- = 2 \text{Hg} + 2 \text{Cl}^-$	+0,27	$\text{TiO}^{2+} + 2 \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,10
		$\text{Ti}^{3+} + 2 \text{e}^- = \text{Ti}^+$	+1,28
		$\text{VO}_2^+ + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,34
		$\text{VO}_2^+ + 2 \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	+1,00

Seznam použité literatury

- Davídek J. a kol.: *Laboratorní příručka analýzy potravin*. SNTL, Praha 1977.
- Enke C. G.: *The Art and Science of Chemical Analysis*. John Wiley & Sons, Inc, 2001.
- Faimon J.: *Základní metody analytické geochemie*. Masarykova univerzita, Brno 1992.
- Garaj J., Hladký Z., Labuda J.: *Analytická chémia I*. STU Bratislava 1996.
- Gažo J. a kolektiv: *Všeobecná a anorganická chémia*. Alfa, Bratislava 1978.
- Greenwood N. N., Earnshaw A.: *Chemie prvků*. Informatorium, Praha, 1993.
- Harvey D.: *Modern Analytical Chemistry*. McGraw-Hill, USA, 2000.
- Churáček J.: *Funkční analýza a identifikace organických látek*. VŠCHT, Pardubice.
- Jirkovský R.: *Pruběrství a zásady vzorkování*. SNTL, Praha 1956.
- Kotrlý S., Šůcha L.: *Chemické rovnováhy v analytické chemii*. SNTL, Praha 1988.
- Krakovská E., Kuss H.-M.: *Rozklady v analytickej chémii*. VIENALA, Košice, 2001.
- Michal J., Pavlíková E., Peták P.: *Analýza rud a produktů jejich zpracování*. SNTL, Praha 1984.
- Okáč A.: *Analytická chemie kvalitativní*. Academia, Praha, 1966.
- Pitter P.: *Hydrochemie*. SNTL, Praha 1981.
- Příbil R.: *Komplexometrie*. SNTL, Praha 1977.
- Rabinovič V. A., Chavin Z. Ja.: *Stručná chemická příručka*. SNTL, Praha 1985.
- Renger F., Kalous J.: *Analytická chemie I*. Univerzita Pardubice, Pardubice, 1998.
- Svehla G.: *Vogel's Quantitative Inorganic Analysis*. Longman, Harlow (England), 1996.
- Vytřas K.: *Kapitoly ze současné potenciometrie*. Alit, Praha 1997.
- Vytřas K., Kalous J., Šrámková J., Fischer J.: *Laboratorní cvičení z analytické chemie I*. Univerzita Pardubice, Pardubice, 1995.
- Zýka J. a kolektiv: *Analytická příručka, díl I*. SNTL, Praha 1979.