5. SRÁŽECÍ REAKCE

Princip: Srážecí reakcí se tvoří sraženiny. Jde o podvojné záměny, kdy kombinací iontů vznikne málo rozpustný produkt.

Využití:

a) V kvalitativní analýze: vznik sraženiny dokazuje přítomnost některých kationtů a aniontů.

b) V odměrné analýze: základ argentometrických titrací čili stanovení iontů Cl^-, Br^-, I^-, CN^- a SCN^-

c) Ve vážkové analýze (gravimetrii): se izoluje nerozpustná sraženina stanovovaného iontu filtrací nebo centrifugací (odstředěním) a po promytí se žíhá na vážitelnou formu.

d) Při oddělování stanovovaného iontu od matrice vzorku, jejíž složky by mohly rušit vlastní stanovení.

e) Nakoncentrování stanovovaného iontu koprecipitací (spolusrážením):, tj. strháváním na vhodnou sraženinu, nejčastěji hydroxidu nebo sulfidu.

f) **Turbidimetrie**: měří se zeslabení světelného toku roztokem v důsledku rozptylu světla na částicích sraženiny.

g) Nefelometrie: měří se místo poklesu světelného toku intenzita rozptýleného světla.

5.1 Tvorba a vlastnosti sraženin

Tvorba sraženin má tři stádia: **nukleaci**, **růst krystalů**, **aglomeraci** (shlukování).

1. Stádium tvorby sraženiny: nukleace

NUKLEACE – první stádium po smíchání roztoku sráženého iontu a přidání roztoku srážedla – utvoří se zárodečná centra, tzv. **nuklea** (krystalizační zárodky) (velikost částic 10^{-7} do 10^{-5}).
– nukleus – nemá ještě charakter koloidu; u různých sraženin je různý počet krystalizačních center (co nejméně)

a) Homogenní nukleace: 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. Poměr jsou jednotky až desítky, výjimečně i tisíce, např. u $BaSO_4$.

Krystalizační jádra (nuklea) mají v tomto případě stejné chemické složení jako vznikající sraženina.

b) Heterogenní nukleace: způsobená částicemi předem přítomnými v roztoku nebo vlastnostmi stěn nádoby. Heterogenní nukleace nastává při nižším přesycení než homogenní.

2. Stádium tvorby sraženiny: růst krystalů

Na zárodky narůstají další částice → **vznik krystalické** nebo **vznik amorfní sraženiny**.

Stárnutí sraženiny:

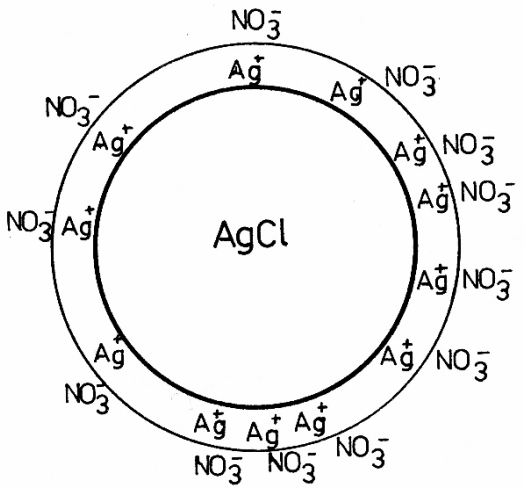
- postupně se mění řada vlastností, jako struktura, stechiometrické složení a rozpustnost,
- může trvat několik minut, ale také několik let,
- čerstvé sraženiny jsou rozpustnější, zvláště u hydroxidů a sulfidů,
- přechod amorfní formy na krystalickou,
- během stárnutí sraženiny se K_S změní až o několik řádů, např. čerstvě vysrážená forma hydroxidu chromitého má $K_S = 10^{-30,2}$ a „neaktivní“ forma má $K_S = 10^{-37}$,
- pro analytické účely jsou žádoucí sraženiny krystalické,
- srážet se má po malých částech zředěným roztokem srážedla, aby vznikal 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.

3. Stádium tvorby sraženiny: aglomerace (shlukování)

Amorfní sraženiny: velký povrch s velkou adsorpční mohutností, při srážení velmi málo rozpustných elektrolytů (sulfidy, hydroxidy mnoha kovových iontů), mají sklon přecházet na koloidní systémy **peptizací**.

Aglomerace (shlukování): přídavkem elektrolytu se koloidní rovnováha zruší a částice nerozpustné látky se shluknou v makroskopické částice o velikosti větší než 10^{-3} cm.

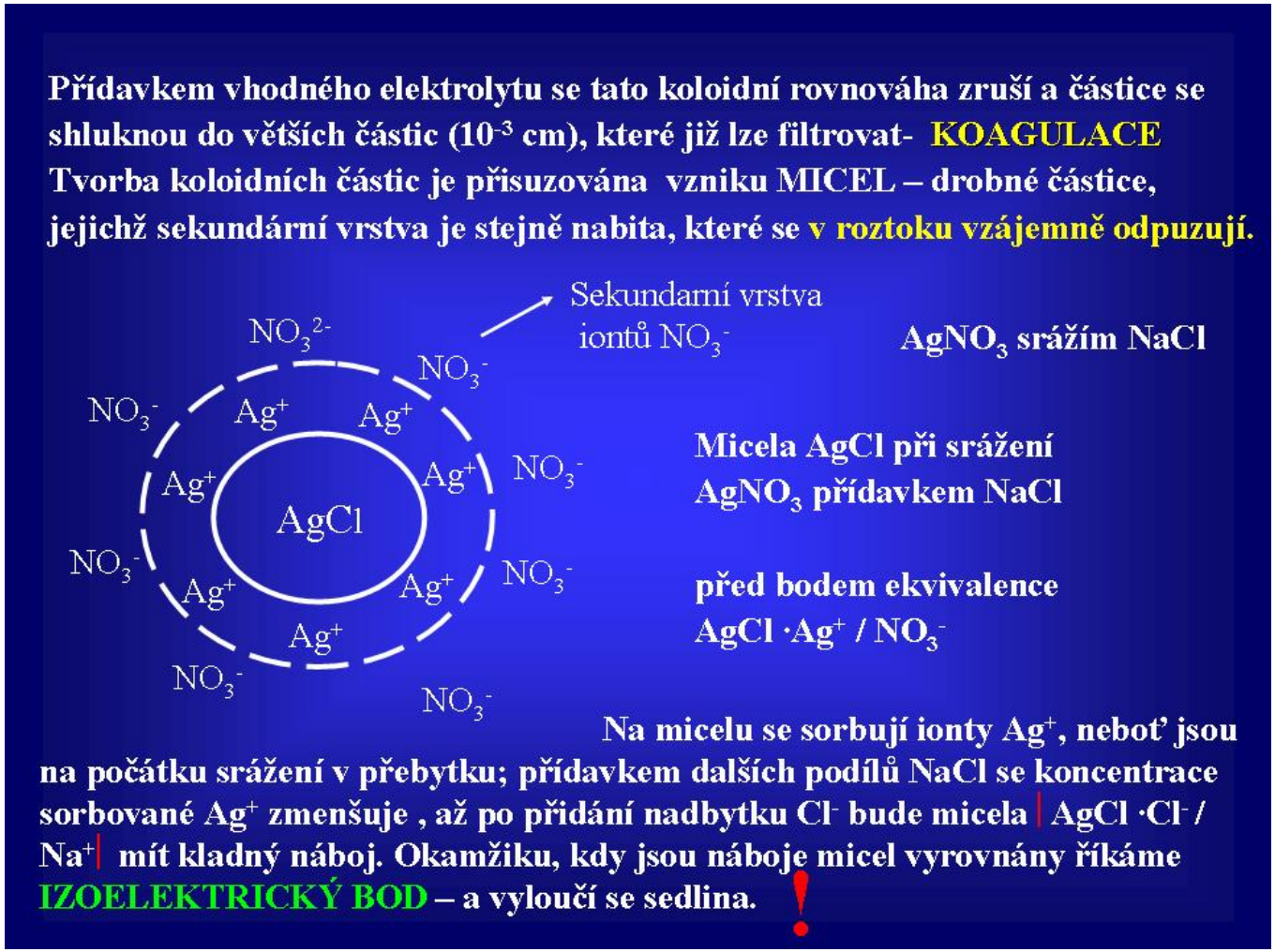
Tvorba koloidních částic: vznik malých částic sraženiny stejného náboje, které se v roztoku navzájem odpuzují. Vznikají poutáním přebývajících iontů na krystalizační zárodky málo rozpustné látky.



Micela AgCl při srážecí titraci stříbra před bodem ekvivalence – $AgCl.Ag^+|NO_3^-$

Příklad:

Postupné srážení Ag^+ jako bílá sraženina AgCl z $AgNO_3$ roztokem NaCl.



Průběh:

1) Zárodky AgCl se obalí **primární adsorbční vrstvou** pevně vázaných nadbytečných iontů Ag^+ (má tloušťku desetin nm), jejíž náboj je kompenzován **sekundární adsorbční vrstvou** volněji vázaných iontů NO_3^-.

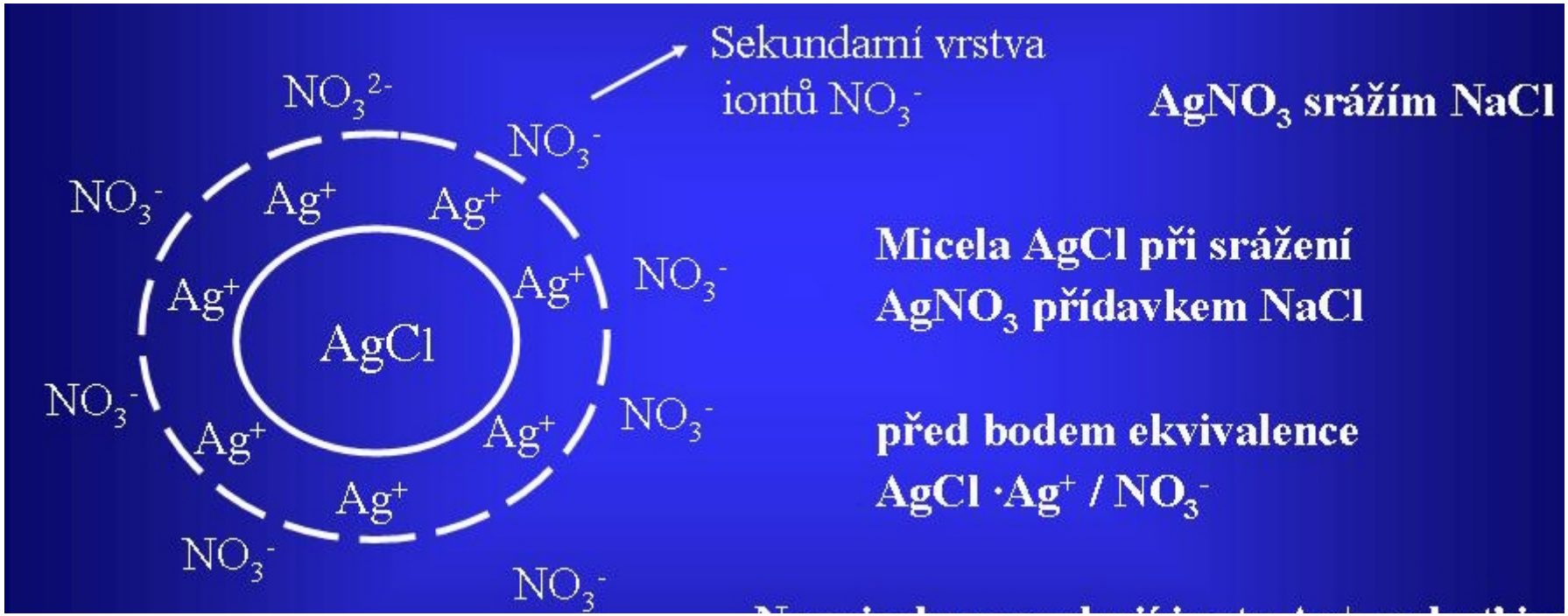
2) Před úplným vysrážením iontů Ag^+ mají proto všechny částice koloidu záporný náboj a trvalý charakter koloidní disperze plyne z jejich vzájemného odpuzování.

3) 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: podpoří se koagulace částeček 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.

Elektrolytem používaným je dusičnan amonný.



Obdobný účinek má i zvýšení teploty roztoku, proto roztok se sraženinou udržujeme teplý.

Vzájemnou přeměnu obou koloidních systémů: schematicky zapsat

$$AgCl \cdot Ag^+ \,\vdots\, NO_3^- \underset{AgNO_3}{\overset{NaCl}{\rightleftharpoons}} AgCl \cdot Cl^- \,\vdots\, Na^+$$

Zrání (=rekrystalizace) sraženiny: Amorfní sraženiny se vyčistí přesrážením nebo promýváním.

Promývání sraženiny: pro zamezení ztrát místo čisté vody promývací vhodný elektrolyt, který zabrání peptizaci.

Zrání sraženiny: amorfní modifikace se mění pozvolna v modifikaci krystalickou potřebné čistoty je **rekrystalizace** původní sraženiny a vznik dobře vyvinutých a čistých krystalů.

Srážení z homogenního prostředí: účinný ion srážedla se tvoří až v reakčním roztoku ve všech jeho částech hydrolýzou vhodné látky.

Příklady:

1) Při srážení iontů Ba^{2+} jako $BaSO_4$ je činidlem dimethylsulfát $(CH_3O)_2SO_2$ dle

$$(CH_3O)_2SO_2 + 2\ H_2O + Ba^{2+} = BaSO_4 + 2\ CH_3OH + 2\ H^+$$

2) Pro vylučování sulfidů se používá thioacetamidu, který se rozkládá za vzniku sulfanu

$$CH_3CSNH_2 + H_2O = H_2S + CH_3CONH_2$$

Uvolněný sulfan pak sráží dobře filtrovatelné a čisté sraženiny sulfidů.

3) Pomalým rozkladem močoviny (rychlost lze řídit teplotou) se vytváří hydroxidové ionty OH^-

$$CO(NH_2)_2 + 3\ H_2O = CO_2 + 2\ NH_4^+ + 2\ OH^-$$

Srážet lze nejenom hydroxidy, ale i další látky, jejichž rozpustnost závisí na p*H*, např. $BaCrO_4$.

Izoelektrický bod: srážením dochází ke změně náboje primární vrstvy v izoelektrickém bodě, který však závisí na afinitě částic vylučované látky k aniontům a nemusí proto souhlasit s bodem ekvivalence.

Příklad: při titraci iontů I^- roztokem $AgNO_3$ poutají částice AgI na svém povrchu pevněji ionty I^- než ionty Ag^+ a v izoelektrickém bodě je v titrovaném roztoku menší rovnovážná koncentrace iontů I^- než odpovídá bodu ekvivalence. To znamená, že pro dosažení izoelektrického bodu je třeba roztok přetitrovat.

Krystalizace: vylučování pevné fáze z nasyceného roztoku dobře rozpustné látky.

Srážení: vylučování z nasycených roztoků málo rozpustných látek.

Rychlost růstu krystalů: změna koncentrace složky v roztoku $\frac{dc}{dt} = -k \cdot S \cdot (c - c_r)^n$

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),

Weimarnův vztah: funkce relativního přesycení roztoku:

$\frac{dc}{dt} = -k \frac{c - c_r}{c_r}$, kde poměr $(c - c_r) / c_r$ představuje relativní přesycení roztoku.

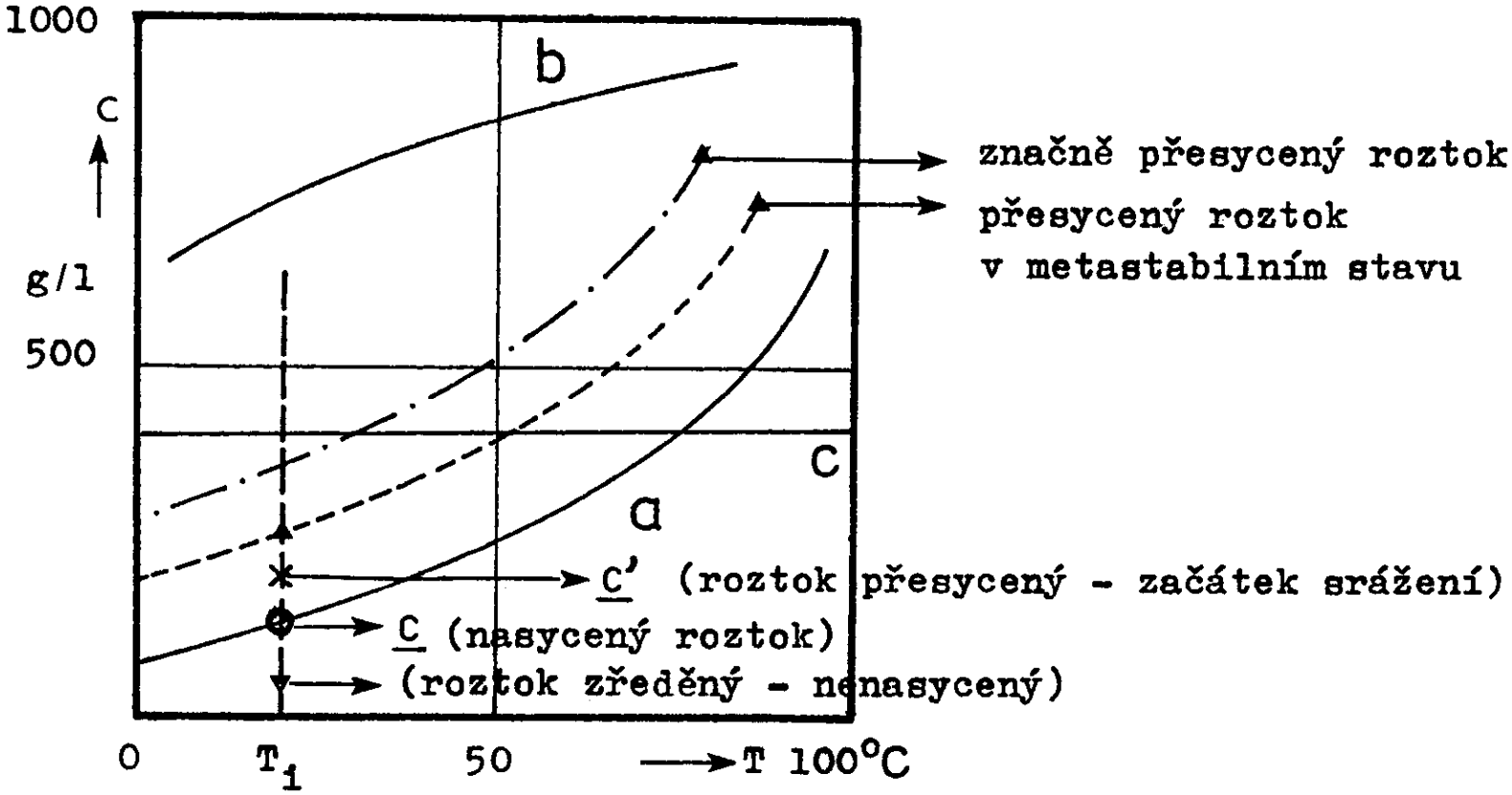
Křivka nasycenosti roztoku (závislost rozpustnosti dané látky na teplotě): Závislost rozpustnosti látky na teplotě vyjadřuje graficky.

Jsou tři **rozdílné průběhy křivky nasycenosti**:

Křivka (a) i (b) přísluší látkám, jejichž rozpustnost s teplotou stoupá (při rozpouštění teplo spotřebovávají),

Křivka (c) přísluší látce, jejíž rozpustnost není teplotou ovlivněna (NaCl).

Pro látku (a) jsou vedle křivky nasycenosti znázorněny i křivky přesycených roztoků téže látky.



Podmínky srážení:

a) **Ve zředěných roztocích** vzniká malý počet nukleí, sraženina se tvoří pomalu a krystaly jsou větší, čistější a dobře filtrovatelné.

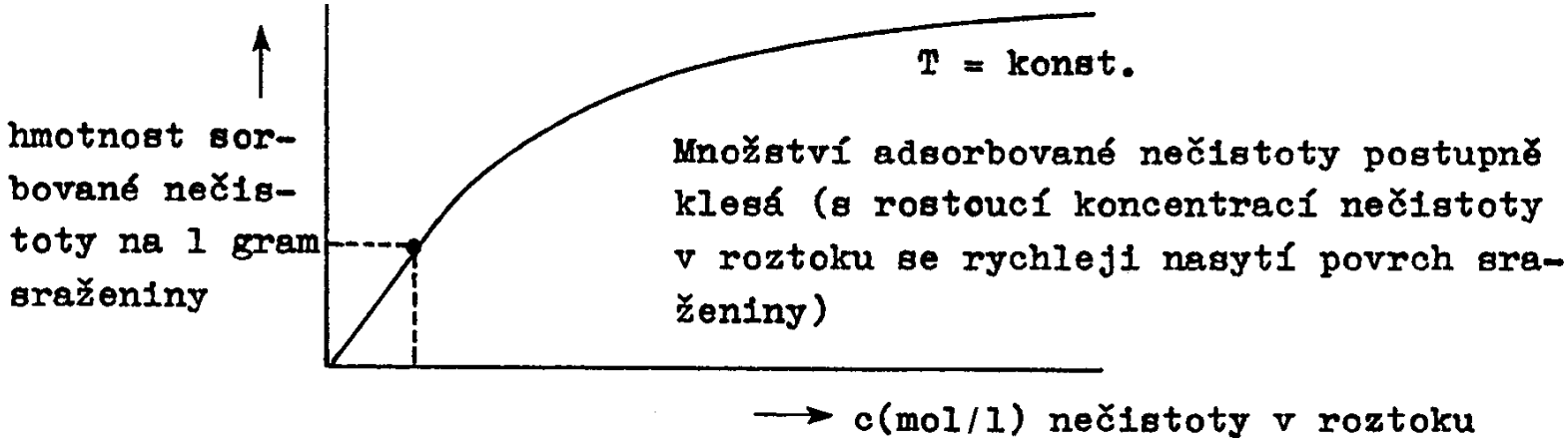
b) **V přesycených roztocích** vzniká sraženina rychle ve formě drobných, špatně filtrovatelných krystalů. Bez míchání roztoku může nastat místní přesycení.

c) **Změnou teploty, rozpouštědla, p*H*,** a pod. lze změnit značně i rozpustnost.

Znečišťování (koprecipitace neboli spolusrážení): příčiny znečištění:

1) **Adsorpce:** v sekundární vrstvě se snadno zaměňují ionty

Freundlichova adsorpční izoterma: množství naadsorbovaných nečistot při dané teplotě dáno vztahem: $x = K \cdot c^{1/n}$ (T = konst.) , kde K a n jsou konstanty.



2) **Okluze:** mechanické strháváním nečistot během srážení, případně uzavíráním nečistot a matečného louhu do narůstajících krystalů - **inkluze**. Není snadné okludované nebo inkludované nečistoty vymýt. Odstraňují se přesrážením.

3) **Izomorfie:** tvorba směsných krystalů, např. AgCl–AgBr nebo $Ca(COO)_2$–$Mg(COO)_2$. Podmínkou izomorfie: přítomnost dvou iontů stejného náboje a přibližně stejného iontového poloměru, které se proto mohou v krystalové mřížce zastupovat, i když zcela nestechiometricky.

Provázena: vznikem intenzívně zbarvených krystalů v důsledku deformace krystalové mřížky.

4) **Dodatečné (indukované) srážení:** 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.

Příklad: vysrážení bílého ZnS na povrchu černého HgS v kyselém prostředí, v němž se samotný ZnS nevylučuje.

Adsorpce: ve vážkové analýze naprosto nežádoucí. Jde o vybarvování sraženin hydroxidů v kvalitativní analýze.

Výrazně se tak vybarvuje sraženina hydroxidu hořečnatého některými organickými látkami, zejména magnesonem (2,4-dihydroxy-4'-nitroazobenzen) intenzívně modře, chinalizarinem (1,2,5,8-tetrahydroxyanthrachinon) chrpově modře a titanovou žlutí intenzívně červeně.

Příčina vybarvení: u hydroxidu hořečnatého je to tvorba laků v důsledku adsorpce organického barviva na povrchu gelovitého $Mg(OH)_2$.

5.2 Rovnováha srážecích reakcí

Rovnováha mezi nasyceným roztokem elektrolytu v polárním rozpouštědle (H_2O) a tuhou fází.

Přechází tuhá fáze do roztoku za vzniku více iontů.

Obecný případ M_mA_n $(M_mA_n)_S = m\ M^{n+} + n\ A^{m-}$

Rovnováhu charakterizuje termodynamická rovnovážná konstanta:

$$(K_S)_{term} = \frac{a^m(M^{n+}) \cdot a^n(A^{m-})}{a(M_mA_n)}$$

která se zjednoduší za předpokladu jednotkové aktivity tuhé fáze na

$$(K_S)_{term} = a^m(M^{n+}) \cdot a^n(A^{m-})$$

jako **termodynamický součin rozpustnosti** látky M_mA_n

pro určitou teplotu v nasyceném roztoku, který je v rovnováze s pevnou fází.

Pro velmi nízké koncentrace lze aktivity nahradit rovnovážnými koncentracemi

$$(K_S)_c = [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n$$

$(K_S)_c$ označujeme jako **koncentrační** nebo **stechiometrický součin rozpustnosti** látky M_mA_n.
pro určitou teplotu a iontovou sílu I roztoku.

Podmínkou pro vznik sraženiny: součin iontových koncentrací byl větší než $(K_S)_c$

a) je-li $(K_S)_c > [M]^m \cdot [A]^n$, sraženina nevzniká;

b) je-li $(K_S)_c < [M]^m \cdot [A]^n$, sraženina vzniká až do rovnováhy mezi roztokem a pevnou fází $(K_S)_c = [M]^m \cdot [A]^n$

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_2Br_2	22,3	PbF_2	7,4
$AlPO_4$	18,2	Bi_2S_3	100	Hg_2Cl_2	17,9	PbI_2	8,1
AgBr	12,3	$CaCO_3$	8,4	$Hg_2C_2O_4$	12,7	$Pb(OH)_2$	14,9
Ag_2CO_3	11,2	CaC_2O_4	7,9	Hg_2I_2	28,3	$Pb_3(PO_4)_2$	43,5
$Ag_2C_2O_4$	11,0	CaF_2	10,4	HgS	52,7	PbS	27,5
AgCl	9,7	$CaSO_4$	4,6	Hg_2SO_4	6,1	$PbSO_4$	7,8
AgCN	15,7	CoS	25,6	$KClO_4$	1,8	Sb_2S_3	93
Ag_2CrO_4	11,9	$Cr(OH)_3$	30,0	Li_3PO_4	8,4	$SrCO_3$	9,0
AgI	16,1	CuC_2O_4	7,5	$MgCO_3$	7,5	SrC_2O_4	6,4
$AgIO_3$	7,5	CuI	12,0	MgC_2O_4	4,1	$SrCrO_4$	4,4
Ag_3PO_4	17,6	$Cu(OH)_2$	19,3	MgF_2	8,2	SrF_2	8,5
Ag_2S	50,1	CuS	36,1	$MgNH_4PO_4$	12,6	$SrSO_4$	6,5
AgSCN	12,0	Cu_2S	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_2O_4	6,0	CdC_2O_4	7,8	$Mn(OH)_2$	12,8	Tl_2CrO_4	12,0
$BaCrO_4$	9,7	CdS	27,0	MnS	13,5	$ZnCO_3$	10,0
BaF_2	5,8	FeC_2O_4	9,7	NiS	26,6	ZnC_2O_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

5.2.1 Výpočet rozpustnosti málo rozpustných elektrolytů

Pro málo rozpustný elektrolyt M_mA_n předpokládáme vznik iontů $M_mA_n = m\ M^{n+} + n\ A^{m-}$

Molární rozpustnost *c* látky M_mA_n: je počet molů rozpuštěných v 1 litru roztoku, se vypočte ze součinu rozpustnosti

$$[M] = m \cdot c \qquad \text{a} \quad [A] = n \cdot c$$

Dosazením do součinu rozpustnosti

$$(K_S)_c = [M]^m \cdot [A]^n = (m \cdot c)^m \cdot (n \cdot c)^n = m^m \cdot n^n \cdot c^{m+n}$$

a molární rozpustnost látky M_mA_n: $$c = \sqrt[m+n]{\frac{(K_S)_c}{m^m \cdot n^n}}$$

Příklad: *Výpočet molární rozpustnosti AgCl*

Zadání: Vypočtěte molární rozpustnost AgCl ve vodě, je-li hodnota součinu rozpustnosti při 25°C $K_S(AgCl) = 1{,}8.10^{-10}$; $M(AgCl) = 143{,}32$ g/mol.

Řešení: Chlorid stříbrný se rozpouští podle rovnice $AgCl = Ag^+ + Cl^-$, a při rozpouštění c molů AgCl vznikne rovněž c molů Ag^+ a c molů Cl^-. Mezi součinem rozpustnosti a rozpustností AgCl platí $K_S(AgCl) = [Ag^+][Cl^-] = c \cdot c = c^2$, a pro molární rozpustnost AgCl můžeme psát:

$$c(AgCl) = \sqrt{K_S} = \sqrt{1{,}8.10^{-10}} = \mathbf{1{,}34.10^{-5}\ mol/l}$$

Závěr: Rozpustnost má hodnotu: $m(AgCl) = 1{,}34.10^{-5} \cdot 143{,}32$; $\mathbf{m(AgCl) = 1{,}92.10^{-3}\ g/l.}$

Příklad: *Výpočet molární rozpustnosti $Pb_3(PO_4)_2$*

Zadání: Vypočtěte molární rozpustnost $Pb_3(PO_4)_2$ ($M = 811{,}5$ g/mol), je-li $K_S = 8.10^{-43}$.

Řešení: Rozpouštění fosforečnanu olovnatého je $Pb_3(PO_4)_2 = 3\ Pb^{2+} + 2\ PO_4^{3-}$, podle níž z c molů $Pb_3(PO_4)_2$ vznikne $3\,c$ molů Pb^{2+} a $2\,c$ molů PO_4^{3-}. Dosazením do součinu rozpustnosti fosforečnanu olovnatého obdržíme $K_S(Pb_3(PO_4)_2) = [Pb^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2 = (3c)^3 \cdot (2c)^2 = 108\ c^5$, ze kterého vypočteme molární rozpustnost c. $c = \sqrt[5]{\frac{K_S}{108}} = \sqrt[5]{\frac{8.10^{-43}}{108}} = \mathbf{1{,}49.10^{-9}\ mol/l}$ tj. $\mathbf{1{,}21.10^{-6}\ g/l}$

Závěr: Molární rozpustnost $Pb_3(PO_4)_2$ je $1{,}49.10^{-9}$ mol/l tj. $1{,}21.10^{-6}$ g/l.

Příklad: *Výpočet součinu rozpustnosti Ag_3PO_4*

Zadání: Vypočtěte součin rozpustnosti Ag_3PO_4 (M = 418,58 g/mol), obsahuje-li 1 litr nasyceného roztoku $6{,}72.10^{-3}$ g této soli.

Řešení: Fosforečnan stříbrný se rozpouští $Ag_3PO_4 = 3\ Ag^+ + PO_4^{3-}$, tzn., že z c molů Ag_3PO_4 vznikne 3 c molů Ag^+ a c molů PO_4^{3-} iontu. Mezi součinem rozpustnosti a rozpustností platí

$$K_S(Ag_3PO_4) = [Ag^+]^3[PO_4^{3-}] = (3c)^3 \cdot c = 27\ c^4$$

Koncentrace nasyceného roztoku Ag_3PO_4 je $6{,}72.10^{-3}$ g/l,

$$c = m / M = 6{,}72.10^{-3} / 418{,}58 = \mathbf{1{,}6.10^{-5}\ mol/l}$$

Pro výpočet K_S je $K_S(Ag_3PO_4) = 27 \cdot (1{,}6.10^{-5})^4 = \mathbf{1{,}8.10^{-18}}$

Závěr: Součin rozpustnosti Ag_3PO_4 je $K_S(Ag_3PO_4) = 27 \cdot (1{,}6.10^{-5})^4 = 1{,}8.10^{-18}$

Příklad: *Výpočet součinu rozpustnosti $BaSO_4$*

Zadání: Vypočtěte hodnotu součinu rozpustnosti síranu barnatého, je-li při teplotě 25°C ve 300 ml nasyceného roztoku této soli rozpuštěno 0,729 mg. $M(BaSO_4)$ = 233,40 g/mol.

Řešení: Látková koncentrace rozpuštěného $BaSO_4$ je dána vztahem $c = m / (M \cdot V)$ =

$0{,}729.10^{-4} / (233{,}4 \cdot 0{,}3) = 1{,}041.10^{-5}$ mol/l, $K_S(BaSO_4) = c^2 = \mathbf{1{,}084.10^{-10}}$

Závěr: Součin rozpustnosti síranu barnatého je $K_S(BaSO_4) = c^2 = 1{,}084.10^{-10}$

5.2.2 Ovlivňování rozpustnosti

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_mA_n.

5.2.2.1 Vliv nadbytku některého z iontů tvořících sraženinu

Zvýšíme-li při srážení koncentraci iontu tvořícího sraženinu nadbytkem srážedla, porušíme rovnováhu mezi tuhou fází a roztokem.

Nadbytek srážedla potlačí disociaci rozpuštěného podílu a zvýší se koncentrace nedisociovaných molekul.

Při dané teplotě se roztok přesytí a nedisociovaná část se vyloučí z roztoku ve formě sraženiny.

Zvýšení koncentrace iontu tvořícího sraženinu způsobí pokles koncentrace ostatních iontů tvořících sraženinu neboli zmenší se rozpustnost látky.

Příklad: Nasycený roztok AgCl při teplotě 20°C, v němž je koncentrace iontů Cl^- a Ag^+ stejná a je $K_S(AgCl) = [Ag^+][Cl^-] = 1{,}8.10^{-10} = c^2$; $c = \sqrt{K_S} = 1{,}3.10^{-5}$ mol/l = $[Ag^+]$

Zvýšíme-li koncentraci iontu Ag^+ přebytkem stříbrné soli na 10^{-4} mol/l, způsobí se snížení koncentrace iontů Cl^- dle

$$[Ag^+][Cl^-] = 1{,}8.10^{-10} \Rightarrow 1.10^{-4} \cdot [Cl^-] = 1{,}8.10^{-10} \Rightarrow \mathbf{[Cl^-] = 1{,}6.10^{-6}\ mol/l}$$

Závěr: Ke snížení koncentrace iontů Cl^- v roztoku může dojít jen dalším vysrážením pevného AgCl, tzn. že malý nadbytek stejného iontu má za následek snížení rozpustnosti pevné fáze.

Příklad: *Porovnejte rozpustnost fosforečnanu olovnatého $Pb_3(PO_4)_2$*

Zadání: Porovnejte rozpustnost fosforečnanu olovnatého $Pb_3(PO_4)_2$ v jeho nasyceném vodném roztoku a v 0,1 M PO_4^{3-}. $K_S(Pb_3(PO_4)_2) = 8.10^{-43}$, $M(Pb_3(PO_4)_2) = 811{,}5$ g/mol.

Řešení:

a) V nasyceném roztoku $Pb_3(PO_4)_2$ platí mezi součinem rozpustnosti a rozpustností fosforečnanu vztah $K_S = [Pb^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2 = (3c)^3 \cdot (2c)^2 = 108\ c^5$. Molární rozpustnost $\mathbf{c = 1{,}49.10^{-9}}$ **mol/l**, hmotnostní rozpustnost je **1,21.10^{-6} g/l**.

b) V roztoku s nadbytečným PO_4^{3-} platí $[Pb^{2+}]^3 = K_S / [PO_4^{3-}]^2 = 8.10^{-43} / 0{,}1^2 = 8.10^{-41}$ mol/l; **$[Pb^{2+}] = 4{,}31.10^{-14}$ mol/l**

Závěr: Molární rozpustnost $c(Pb_3(PO_4)_2) = {}^1/_3\ [Pb^{2+}] = 1{,}436.10^{-14}$ mol/l, tj. **1,165.10^{-11} g/l**. Přebytkem iontu PO_4^{3-} se mnohonásobně zmenšila rozpustnost fosforečnanu olovnatého.

Kvantitativní vysrážení: ve vážkové analýze k dosažení kvantitativního vysrážení stanovovaného iontu. Iont je **kvantitativně vysrážený** když jeho koncentrace v roztoku je

10^{-6} mol/l a nižší.

Vliv přebytku stejného iontu: 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 [A] = c(NaA).

Pro rovnovážnou koncentraci kationtu M v roztoku nad sraženinou lze dále psát:

$$K_S(M_mA_n) = [M]^m \cdot [A]^n = [M]^m \cdot c(\mathrm{NaA})^n \qquad [M] = \sqrt[m]{\frac{K_S}{c(\mathrm{NaA})^n}}$$

Rozpustnost látky M_mA_n je pak dána $c(M_mA_n) = \frac{[M]}{m} = \frac{1}{m}\sqrt[m]{\frac{K_S}{c(\mathrm{NaA})^n}}$

5.2.2.2 Vliv p*H* na rozpustnost

Mnoho kationtů tvoří málo rozpustné sloučeniny, vylučování je ovlivněno p*H*: hydroxidy kovových iontů a kovové soli slabých vícesytných kyselin, zejména sulfidy a uhličitany.

Nerozpustné hydroxidy

$Fe(OH)_3$ se nepatrně rozpouští ve vodě Fe^{3+} a OH^- podle $Fe(OH)_3 = Fe^{3+} + 3\ OH^-$

a součin rozpustnosti je $K_S(Fe(OH)_3) = [Fe^{3+}][OH^-]^3 = 3{,}7.10^{-40}$

Máme roztok o koncentraci $c(Fe^{3+}) = 0{,}01$ mol/l. Ze $K_S(Fe(OH)_3)$ plyne $[OH^-]$

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{K_S}{[Fe^{3+}]}} = 3{,}33.10^{-13}\ \text{mol/l}; \qquad pOH = 12{,}48 \quad \text{a} \quad pH = \mathbf{1{,}52}$$

Proto při p*H* = 1,52 začíná vylučování $Fe(OH)_3$.

Je-li mezní koncentrace pro kvantitativní vyloučení látky její 1.10^{-6} mol/l, vypočteme p*H*, při kterém je železitý iont kvantitativně vysrážen: $[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{K_S}{10^{-6}}} = 7{,}18.10^{-12}$ mol/l ; p*H* = **2,86.**

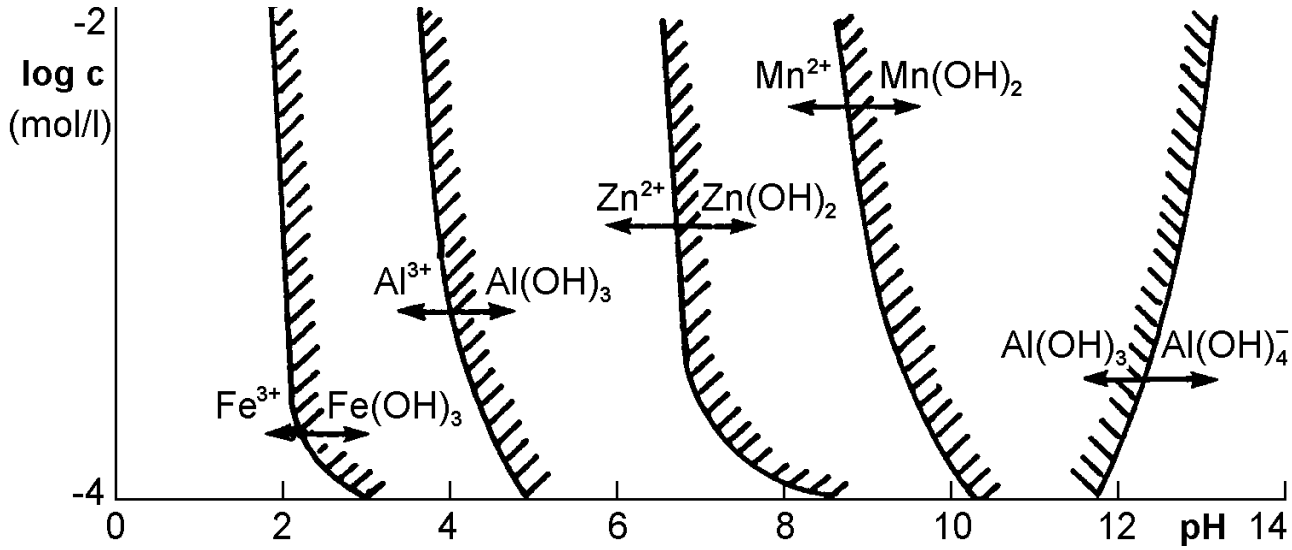
p*H* pro počátek srážení hydroxidu hořečnatého z roztoku o koncentraci 1.10^{-2} mol/l:

$$K_S(Mg(OH)_2) = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 1{,}12.10^{-11};$$

$$[OH^-] = 3{,}35.10^{-6} \text{ mol/l; p}OH = 5{,}47 \text{ a p}H = \mathbf{8{,}52}.$$

Porovnáním hodnot p*H* pro vylučování obou hydroxidů zjišťujeme, že vhodně voleným prostředím lze oddělit ionty Fe^{3+} od iontů Mg^{2+} ve formě jejich hydroxidů.

Přídavkem urotropinu upravit p*H* na 5,5 až 6, kdy je $Fe(OH)_3$ vysrážen z roztoku, ale k vysrážení $Mg(OH)_2$ je třeba zvýšit p*H* na 11.



Závislost vylučování některých hydroxidů na pH

Je možno vyčíst vhodné p*H* pro dělení iontů Fe^{3+} od iontů Zn^{2+}, Mn^{2+} i rozsah p*H*, v němž lze oddělit ionty Fe^{3+} od hliníku ve formě komplexního iontu $Al(OH)_4^-$.

Nerozpustné sulfidy

Sulfidy jsou soli slabé kyseliny H_2S, která disociuje ve dvou stupních:

$$H_2S = HS^- + H^+ \qquad\qquad HS^- = S^{2-} + H^+$$

s odpovídajícími disociačními konstantami

$$K_1 = \frac{[HS^-][H^+]}{[H_2S]} = 10^{-6,88} \qquad\qquad K_2 = \frac{[S^{2-}][H^+]}{[HS^-]} = 10^{-14,15}$$

Výsledná konstanta je

$$K_A(H_2S) = K_1 \cdot K_2 = \frac{[S^{2-}][H^+]^2}{[H_2S]} = 10^{-21}$$

Účinná koncentrace iontů S^{2-} bude závislá na kyselosti roztoku: snížením koncentrace protonů se zvýší koncentrace S^{2-}: 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

Výpočet optimálního p*H* pro srážení sulfidu určitého kovu, vyjdeme z příslušného součinu rozpustnosti a z disociační konstanty sulfanu:

$$MS = M^{2+} + S^{2-} \qquad K_S(MS) = [M^{2+}][S^{2-}]$$

$$H_2S = 2\,H^+ + S^{2-} \qquad K_A(H_2S) = \frac{[S^{2-}][H^+]^2}{[H_2S]}$$

Z pK sulfanu po dosazení ze součinu rozpustnosti pro $[H^+]$ bude $[H^+] = \sqrt{\frac{K_A(H_2S)\cdot[H_2S]\cdot[M^{2+}]}{K_S(MS)}}$.

Výpočt p*H*, při němž je kvantitativně vysrážen sulfid kademnatý. $c(Cd^{2+}) = 10^{-6}$ mol/l

$$K_S(CdS) = 10^{-27}\ ; \qquad K_A(H_2S) = 10^{-21}\ ; \qquad [H_2S] = 10^{-1}\ \text{mol/l}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-21}\cdot 10^{-1}\cdot 10^{-6}}{10^{-27}}} = 0{,}32\ \text{mol/l}\ ; \qquad \mathbf{p}\boldsymbol{H} = \mathbf{0{,}5}$$

5.2.2.3 Vliv tvorby komplexů na rozpustnost

Přechodně utvořená sraženina se nadbytkem srážedla rozpouští za vzniku komplexu.

Příklad:

1) Srážení amfoterních hydroxidů, které snadno přecházejí na příslušné hydroxokomplexy: srážení $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, atd.

2) Komplexotvorné anionty, které vytvářejí s kovovými ionty koordinační sloučeniny, které tvoří v první fázi málo rozpustné a zbarvené sraženiny, které ve druhé fázi nadbytkem srážedla přecházejí do roztoku:

a) Kyanidy, thiokyanatany, chloridy a jodidy, při srážení iontů Ag^+ roztokem kyanidu vzniká nejprve bílá sraženina AgCN, která v nadbytku KCN přechází na rozpustný komplexní iont $[Ag(CN)_2]^-$.

b) Podobně sráží chloridové ionty bílý AgCl, případně $PbCl_2$, tvořící s přebytečnými ionty Cl^- rozpustné komplexy $[AgCl_2]^-$ nebo $[PbCl_4]^{2-}$.

c) Reakce jodidu s rtuťnatými ionty vede 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.

d) Komplexotvorná činidla rozpouštějí málo rozpustné sloučeniny za tvorby komplexu, aniž by v první fázi tvořila sama sraženiny. Chelaton 3, který rozpouští sraženinu $BaSO_4$ za tvorby chelatonátu barnatého.

e) Amoniak rozpouští AgCl za vzniku $[Ag(NH_3)_2]^+$ již ve zředěném stavu 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 $K_S(AgBr) = 4{,}9.10^{-13}$; $K_S(AgI) = 8{,}3.10^{-17}$.

Vliv komplexotvorného činidla na srážecí rovnováhu: na dvou příkladech.

1) *Zadání:* Na roztok Cd^{2+} působíme nasyceným roztokem sulfanu a vysrážíme žlutý CdS a působením alkalického hydroxidu vyloučíme $Cd(OH)_2$.

Řešení: Převedeme-li Cd^{2+} do kyanokomplexu $[Cd(CN)_4]^{2-}$, poklesne za přítomnosti mírného nadbytku ligandu CN^- koncentrace volných iontů Cd^{2+} na hodnotu, která dovoluje pouze vysrážení CdS, nikoliv však $Cd(OH)_2$.

$c(Cd^{2+}) = 10^{-2}$ mol/l $\quad$ $[CN^-] = 10^{-1}$ mol/l $\quad$ $c(H_2S) = 10^{-1}$ mol/l

$K_S(CdS) = 10^{-29}$ $\quad$ $K_S(Cd(OH)_2) = 4.10^{-15}$ $\quad$ $\beta_4(Cd(CN)_4^{2-}) = 10^{17}$

Vzhledem k dostatečné stabilitě kyanokomplexu kadmia bude $[Cd(CN)_4^{2-}] = c(Cd^{2+}) = 10^{-2}$ mol/l

$[Cd^{2+}]$ v kyanidovém roztoku o $[CN^-] = 0.1$M vypočteme z konstanty stability:

$$[Cd^{2+}] = \frac{[Cd(CN)_4^{2-}]}{\beta_4 \cdot [CN^-]^4} = \frac{10^{-2}}{10^{17} \cdot (0,1)^4} = 1.10^{-15} \text{ mol/l}$$

Závěr: při srážení nasyceným roztokem sulfanu ve vodě o koncentraci 0.1M dosáhneme překročení součinu iontových koncentrací CdS a tím i jeho vysrážení ($[Cd^{2+}][S^{2-}] = 10^{-16} > K_S$). Působením alkalického hydroxidu se však nepodaří vysrážet $Cd(OH)_2$, neboť přebytkem hydroxidu nedosáhneme překročení součinu iontových koncentrací, tj. součinu rozpustnosti.

2) *Zadání:* vliv komplexotvorného činidla pro účely **stínění (maskování)** při srážecí reakci.

Řešení: směs Zn^{2+} a Ni^{2+} působením kyanidu převedeme na příslušné komplexní ionty $[Zn(CN)_4]^{2-}$ a $[Ni(CN)_4]^{2-}$ za přítomnosti přebytku ligandu CN^-. Výpočtem se přesvědčíme, že nasyceným vodným roztokem sulfanu vysrážíme z tohoto roztoku selektivně pouze ZnS, zatímco nikelnaté ionty jsou za těchto podmínek stíněny vůči sulfanu a zůstávají v roztoku.

Data:

$c(Zn^{2+}) = c(Ni^{2+}) = 10^{-2}$ mol/l $\quad K_S(ZnS) = 4{,}5.10^{-24}$ $\quad K_S(NiS) = 3.10^{-19}$

$\beta_4(Ni(CN)_4^{2-}) = 10^{22}$ $\quad \beta_4(Zn(CN)_4^{2-}) = 8{,}3.10^{17}$

Máme přebytek ligandu o $[CN^-] = 0.1$M a výslednou koncentraci nadbytečného sulfanu 0,1 mol/l a koncentrace obou kyanokomplexů jsou rovny analytické koncentraci kovových iontů 10^{-2} mol/l. Vypočteme z konstant stability kyanokomplexu koncentrace volných iontů Zn^{2+} a Ni^{2+} dle

$$[Zn^{2+}] = \frac{[Zn(CN)_4^{2-}]}{\beta_4 \cdot [CN^-]^4} = \frac{10^{-2}}{8{,}3.10^{17} \cdot (0{,}1)^4} = 1{,}2.10^{-16} \text{ mol/l}$$

$$[Ni^{2+}] = \frac{[Ni(CN)_4^{2-}]}{\beta_4 \cdot [CN^-]^4} = \frac{10^{-2}}{10^{22} \cdot (0{,}1)^4} = 1.10^{-20} \text{ mol/l}$$

Závěr: Podmínkou pro vysrážení ZnS a NiS je překročení jejich součinu rozpustnosti, což je splněno pouze u sulfidu zinečnatého ($[Zn^{2+}][S^{2-}] = 1{,}2.10^{-17} > K_S(ZnS)$) nikoliv však u sulfidu nikelnatého ($[Ni^{2+}][S^{2-}] = 10^{-21} < K_S(NiS)$) .Tento způsob maskování využíváme při kvalitativním důkazu zinečnatých iontů za přítomnosti rušivých iontů Ni^{2+}.

5.2.2.4 Vedlejší reakce a podmíněný součin rozpustnosti

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.

Charakterizace vlivu vedlejších reakcí na srážecí rovnováhu je definována **podmíněným součinem rozpustnosti K_S':** $K_S' = [M']^m [A']^n$

kde symboly [M'] a [A'] představují **podmíněné koncentrace**, které se rovnají součtu koncentrací všech forem, ve kterých se dané ionty mohou nacházet.

Pro rozpouštěcí rovnováhu látky MA bude $MA(s) = M + A$ a dále $K_S = [M][A]$

Částice M: za přítomnosti hydroxidových iontů se podílí na vedlejší hydrolytické reakci za vzniku $M(OH)$, $M(OH)_2$ ... $M(OH)_x$, vesměs rozpustných nebo v přítomnosti amoniaku mohou vznikat amminkomplexy $M(NH_3)$, $M(NH_3)_2$ ... $M(NH_3)_y$. Obě vedlejší reakce jsou závislé na p*H*.

Částice A: V kyselém prostředí dochází k protonizaci A a vzniku protonizovaných forem HA, H_2A ... H_xA.

Podmíněné koncentrace částic M a A jsou

$$[M'] = [M] + [M(OH)] + [M(OH)_2] + ... + [M(NH_3)] + [M(NH_3)_2] = [M] \cdot \alpha_M(OH^-,NH_3)$$

$$[A'] = [A] + [HA] + [H_2A] + ... = [A] \cdot \alpha_A(H^+)$$

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^+.

Podmíněný součin rozpustnosti bude $K_S' = K_S \cdot \alpha_M \cdot \alpha_A$

kde koeficientů α_M a α_A lze vypočítat ze známých rovnovážných konstant vedlejších reakcí.

Neprobíhá-li ve sledovaném systému vedlejší reakce, je koeficient $\alpha = 1$, jinak je $\alpha > 1$, proto

$-\log K_S'$ může dosáhnout maximálně hodnoty $-\log K_S' = -\log K_S - \log \alpha_M - \log \alpha_A$

5.3 Frakcionované srážení

Frakcionované srážení: je umožněno dostatečně rozdílnou rozpustností dvou nebo více elektrolytů, obsahujících jeden společný iont (kationt nebo aniont),

Příklad: frakcionované srážení halogenidových iontů dusičnanem stříbrným ve formě AgI, AgBr a AgCl.

Řešení: Z K_s plyne: nejméně rozpustný je AgI, vysráží se nejdříve, druhý se sráží AgBr a nakonec AgCl.

Podmínkou pro kvantitativní oddělení dvou iontů: společným srážedlem je co největší rozdíl rozpustnosti obou sraženin. Z poměru součinů rozpustnosti AgI a AgCl:

$$\frac{[Ag^+][Cl^-]}{[Ag^+][I^-]} = \frac{K_S(AgCl)}{K_S(AgI)} = \frac{1{,}8.10^{-10}}{8{,}3.10^{-17}} = 2{,}16.10^6 \text{ mol/l}$$

srážením stříbrnou solí dojde k selektivnímu vyloučení AgI. Dosažení poměru

$$[Cl^-] : [I^-] = \mathbf{2{,}16 \,.\, 10^6 : 1}$$

tj. kvantitativnímu vysrážení AgI začne se dalším přídavkem iontu Ag^+ srážet AgCl.

Závěr: Dělení AgCl a AgBr bude v důsledku blízkých K_S(AgCl) a K_S(AgBr) nedokonalé a bude provázeno přisražováním AgCl do sraženiny AgBr ještě před kvantitativním vysrážením AgBr.

Frakcionované rozpouštění: je opakem frakcionovaného srážení a uplatňuje se vztah mezi součiny rozpustnosti směsi málo rozpustných látek a konstantami stability komplexních sloučenin, které při vznikají.

Příklad: dělení AgCl, AgBr a AgI

frakcionovaným rozpouštěním AgCl ve zředěném amoniaku,

frakcionovaným rozpouštěním AgBr v koncentrovaném amoniaku,

AgI se v amoniaku nerozpouští vůbec.

Převedení AgI do roztoku se provede komplexotvorným činidlem např. KCN nebo $Na_2S_2O_3$.

5.4 Konverze sraženin

Princip konverze: je snaha o převedení určité málo rozpustné látky MA na látku MB ještě méně rozpustnou. Existuje $MA = M^+ + A^-$

Přidáme-li k nasycenému roztoku MA aniont B^- a vznikne méně rozpustná látka MB a 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 MB.

Příklad: konverze síranu olovnatého s jodidem: přeměna bílého síranu olovnatého na žlutý jodid olovnatý dle $PbSO_4 + 2\ I^- = PbI_2 + SO_4^{2-}$

Příklad: konverze žlutého sulfidu kademnatého s bizmutitými ionty: pomocí pevného žlutého sulfidu kademnatého ve vodné suspenzi lze bizmutité ionty za vzniku srážet méně rozpustného hnědého sulfidu bismutitého $3\ CdS + 2\ Bi^{3+} = Bi_2S_3 + 3\ Cd^{2+}$

5.5 Srážecí titrace

Argentometrie: titrace odměrným roztokem 0,05 až 0,1 mol/l $AgNO_3$ dle $X^- + Ag^+ = AgX$, kde X^- jsou nejčastěji halogenidové (Cl^-, Br^-, I^-), kyanidové nebo thiokyanatanové ionty.

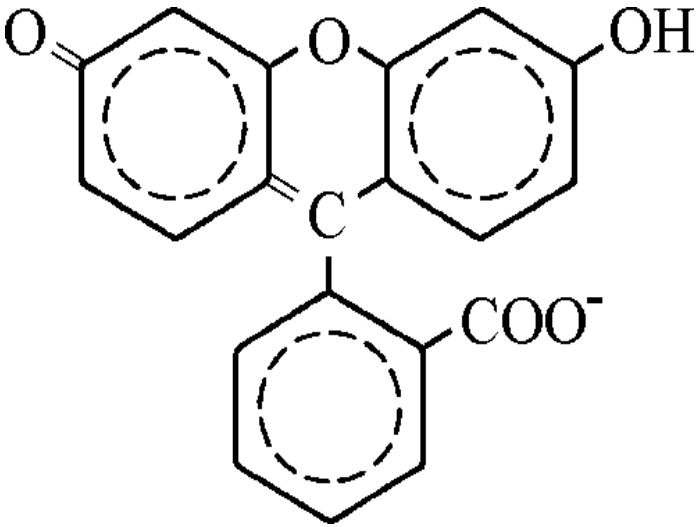
$AgNO_3$ se standardizuje na chlorid sodný p.a., (fotosenzibilní $AgNO_3$ ve tmavé láhvi).

Argentometrické titrace přímé podle Mohra: přímá titrace iontu, např. Cl^- na chroman draselný jako vizuální indikátor, po dosažení b.e. červenohnědá sraženina Ag_2CrO_4.

Zpětná titrace podle Volharda: vysrážení aniontu halogenidu, kyanidů, thiokyanatanů nadbytečným odměrným roztokem $AgNO_3$ a retitrace v kyselém prostředí (HNO_3) odměrným roztokem NH_4SCN nebo KSCN na indikátor železitou sůl a po dosažení b.e. červeně thiokyanatanoželezitým komplexem $[Fe(SCN)]^{2+}$.

Přímá titrace podle Fajanse: stanovení halogenidů a thiokyanatanů na indikátor fluorescein.

Popis průběhu titrace dle Fajanse: 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. Ion 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.



fluorescein

Indikátory: **Fluorescein**, (HFn) je slabou organickou kyselinu HFn = H^+ + Fn^-, před ekvivalencí je žlutozelený o p*H* 6,5 až 10. V ekvivalenci je růžovofialový.

Dichlorofluorescein o p*H* 4 až 10.

Eosin (tetrabromfluorescein) o p*H* 2 až 10, stanovení Br^-, I^- a SCN^-. Oranžový roztok se titruje v kyselině octové (0,1 M) do purpurově červeného zbarvení. ¨

Adsorpční indikátory obvykle fluoreskují v UV světle.

5.5.1 Titrační křivky srážecích titrací

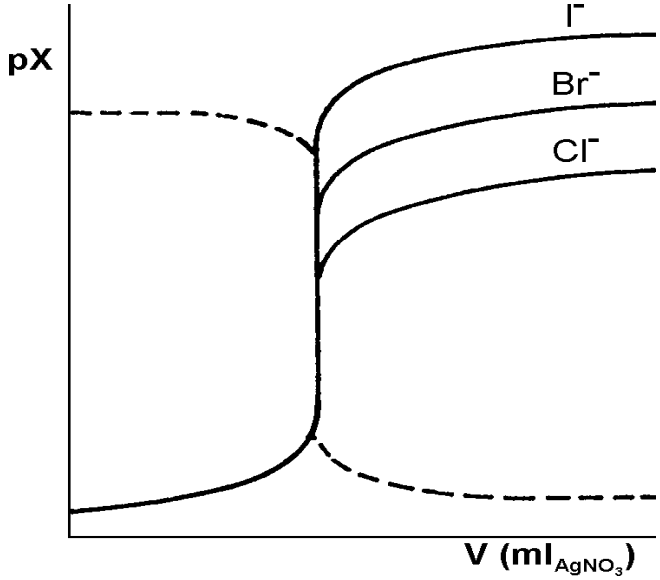
Průběh srážecích titrací: sledovat potenciometrickou metodou za použití indikačního systému Ag - SKE nebo teoreticky výpočtem jednotlivých bodů titrační křivky.

$\ominus$ Ag | titrovaný roztok ⋮ kapalinový můstek (KNO_3) ⋮ KCl | Hg_2Cl_2 | Hg $\oplus$

kalomelová elektroda

$$E = E°(Ag^+/Ag) + 0{,}0592 \log [Ag^+]$$

Dle K_S sraženin se mění velikost titračního skoku I^-, Br^- a Cl^-.



Plná čára závislost pX^- - V(ml), čárkovaně pAg^+ - V(ml).

Největší titrační skok při titraci jodidů (K_S(AgI) = 8,3.10^{-17}),
menší titrační skok při titraci bromidů (K_S(AgBr) = 4,9.10^{-13}),
nejmenší titrační skok při titraci chloridů (K_S(AgCl) = 1,8.10^{-10}).

Obecně: první titrační skok odpovídá vždy vzniku nejméně rozpustné stříbrné soli.

Při postupných přídavcích Ag^+ se sráží nejdříve jodid, pak bromid a na závěr chlorid.

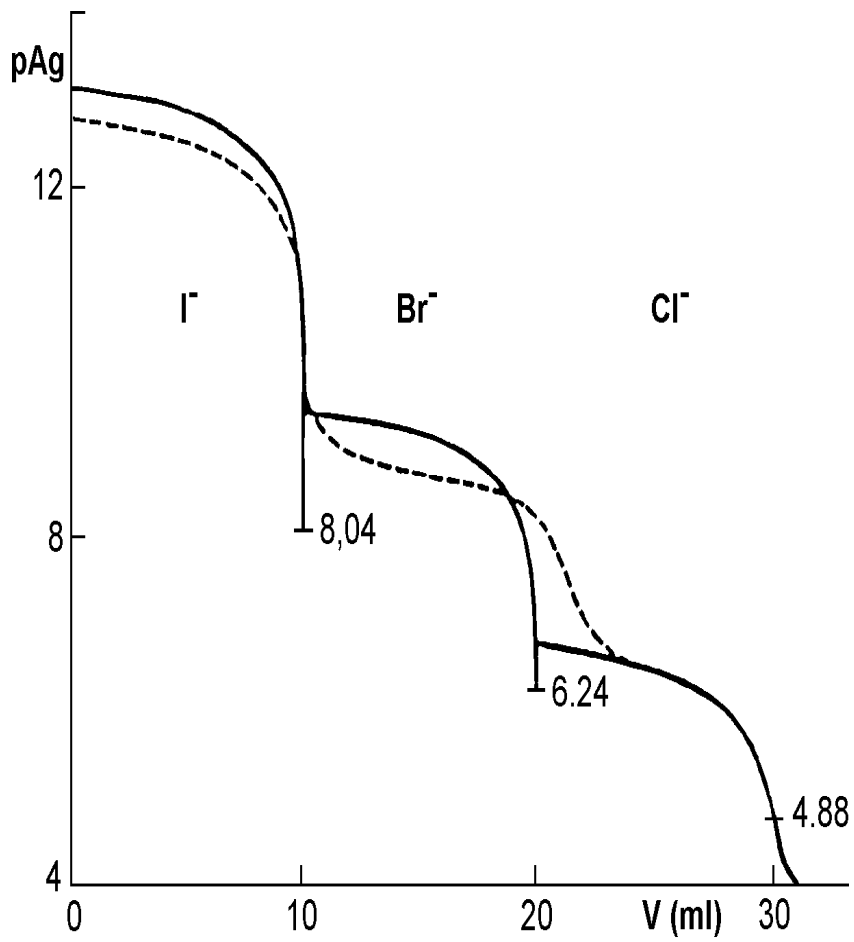
Průběh symetrické titrační křivky:

Titrace 20 ml 0,1 M roztoku KBr roztokem 0,1 mol/l $AgNO_3$. Titrační křivka je zde závislost p*Ag* - *V*(ml).

Při titraci probíhá $Br^- + Ag^+ = AgBr$ o stechiometrii $n(Ag^+) = n(Br^-)$, kde $K_S = 4{,}9.10^{-13}$.

Charakterizaci titrační křivky: na tři části,

1) jednotlivé body křivky před ekvivalencí,
2) bod ekvivalence,
3) body za ekvivalencí.



Potenciometrická titrační křivka ekvimolární směsi I^-, Br^- a Cl^-. Plnou čarou je vyznačen teoretický a čárkovaně skutečný průběh titrace.

Odpovídající koncentrace iontu $[Ag^+]$ a p*Ag* budou

(1) Před prvním přídavkem titračního činidla nejsou v roztoku ionty Ag^+. **Počáteční bod titrační křivky**: z analytické koncentrace Br^- se pomocí $K_S = 4{,}9.10^{-13}$ vypočte $[Ag^+]$ a p*Ag*.

(2) Mezi počátkem titrace a bodem ekvivalence: každý přídavek titračního činidla sníží koncentraci Br^-. Rozpustnost AgBr je potlačena přebytkem Br^- v roztoku. Pro okamžitou koncentraci $[Br^-]$ je

$$[Br^-] = \frac{c_0(Br^-) \cdot V_0(Br^-) - c_0(Ag^+) \cdot V(Ag^+)}{V_0(Br^-) + V(Ag^+)}$$

kde $c_0(Br^-)$ je původní koncentrace iontu Br^- v původním objemu $V_0(Br^-)$,

$c_0(Ag^+)$ je koncentrace titračního činidla,

$V(Ag^+)$ je objem spotřebovaného titračního činidla.

Dosazením $[Br^-]$ do K_S budou vyčísleny jednotlivé přídavky titračního činidla $[Ag^+]$, resp. p*Ag*.

Například pro přídavek 5,0 ml $AgNO_3$ bude

$$[Br^-] = \frac{(0{,}1 \cdot 20 - 0{,}1 \cdot 5) \cdot 10^{-3}}{(20 + 5) \cdot 10^{-3}} = 6.10^{-2}\ \text{mol/l}$$

a z toho pak

$$[Ag^+] = \frac{4{,}9.10^{-13}}{6.10^{-2}} = 8{,}16.10^{-12}\ \text{mol/l} \qquad \text{tj.: } pAg = \mathbf{11{,}08}$$

(3) V bodě ekvivalence: odpovídá inflexní bod křivky

$$[Ag^+] = [Br^-] = \sqrt{K_S} \qquad pAg = -\tfrac{1}{2} \log K_S = \mathbf{6{,}15}$$

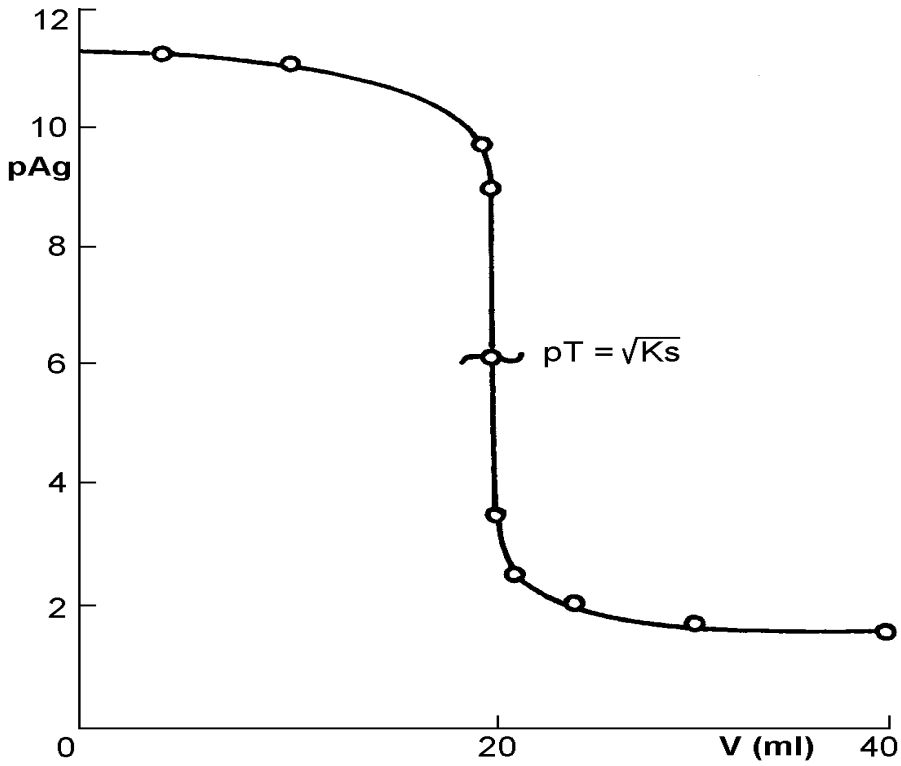
(4) Za bodem ekvivalence: je přebytek titračního činidla

$$[Ag^+] = \frac{c_0(Ag^+) \cdot V(Ag^+) - c_0(Br^-) \cdot V_0(Br^-)}{V_0(Br^-) + V(Ag^+)}$$

Např. pro spotřebu 21,0 ml 0,1 M $AgNO_3$ je $[Ag^+] = 2{,}44.10^{-3}$ mol/l; p*Ag* = **2,61**

Analogicky v bodě dvojnásobné ekvivalence bude při spotřebě 40,0 ml hodnotu p*Ag* = **1,48**.

$AgNO_3$ [ml]	celkový objem [ml]	$[Br^-]$ [mol/l]	pAg
0,0	20,0	1.10^{-1}	11,31
4,0	24,0	$6{,}66.10^{-2}$	11,13
5,0	25,0	6.10^{-2}	11,09
10,0	30,0	$3{,}33.10^{-2}$	10,83
19,0	39,0	$2{,}56.10^{-3}$	9,72
19,9	39,9	$2{,}5.10^{-4}$	8,71
$AgNO_3$ [ml]	**celkový objem [ml]**	**$[Br^-]$ [mol/l]**	**pAg**
20,0	40,0	$7{,}08.10^{-7}$	6,15
20,1	40,1	$2{,}5.10^{-4}$	3,60
21,0	41,0	$2{,}44.10^{-3}$	2,61
24,0	44,0	$9{,}1.10^{-3}$	2,04
30,0	50,0	2.10^{-2}	1,7
40,0	60,0	$3{,}33.10^{-2}$	1,48



5.5.2 Praktické aplikace argentometrických titrací

Pro jednotlivé anionty:

Chloridy:

a) Mohrova metoda na K_2CrO_4

b) Volhardova metoda předpokládá eliminaci nežádoucí konverze AgCl na méně rozpustný AgSCN přídavkem nitrobenzenu.

c) Fajansova metoda na fluorescein nebo dichlorofluorescein.

Bromidy:

a) Mohrova metoda

b) Volhardova metoda

c) Fajansova metody na eosin.

Jodidy:

a) Mohrova metoda,

b) Volhardova metoda,

c) Fajansova metoda na fluorescein, dichlorofluorescein i eosin.

Kyanidy:

a) metoda Liebigova.

b) Při Volhardově metodě je třeba odfiltrovávat vyloučený AgCN a teprve ve filtrátu retitrovat nadbytečný roztok $AgNO_3$ thiokyanatanem.

c) Fajansova metoda na fluorescein nebo dichlorofluorescein.

Thiokyanatany:

a) Blízké hodnoty K_S AgSCN a Ag_2CrO_4 nezaručují přesnost Mohrovy metody.

b) Obrácená titrace známého objemu standardního roztoku $AgNO_3$ vzorkem thiokyanatanu za přítomnosti iontů Fe^{3+}.

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 $AgNO_3$, bylo-li na navážku 30,21 mg NaCl spotřebováno 10,25 ml $AgNO_3$ při titraci podle Mohra na K_2CrO_4?

Řešení: Z rovnice srážecí reakce plyne, že $n(AgNO_3) = n(NaCl)$.

$n(NaCl) = m / M = 0{,}3021 / 58{,}448 = 5{,}168.10^{-4}$ mol;

$c(AgNO_3) = n / V = 5{,}168.10^{-4} / 10{,}25.10^{-3} =$ **0,05042 mol/l**

Závěr: Koncentrace odměrného roztoku $AgNO_3$ je $c(AgNO_3) = 0{,}05042$ mol/l.

Příklad: Vypočtěte systematickou chybu Mohrovy metody stanovení chloridů, bylo-li titrováno 15,0 ml 0,05 M roztoku NaCl roztokem 0,05 M $AgNO_3$ a v celkovém objemu titrovaného roztoku, tj. 50 ml, byla koncentrace indikátoru K_2CrO_4 0,001 mol/l.

Řešení: V bodě ekvivalence je $[Ag^+] = 1{,}34.10^{-5}$ mol/l, jak plyne ze $K_S(AgCl)$:

$K_S(AgCl) = [Ag^+][Cl^-] = 1{,}8.10^{-10}$; $[Ag^+] = \sqrt{K_S} =$ **$1{,}34.10^{-5}$ mol/l**

Potřebná koncentrace Ag^+ pro počátek srážení Ag_2CrO_4 vyplývá z příslušného $K_S(Ag_2CrO_4)$:

$K_S(Ag_2CrO_4) = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = 1{,}3.10^{-12}$; $[Ag^+] = \sqrt{1{,}3.10^{-12}/10^{-3}} =$ **$3{,}6.10^{-5}$ mol/l**

V b.e. je teoreticky množství Ag^+ v objemu 50 ml rovno $n(Ag^+) = 1{,}34.10^{-5} \cdot 0{,}05 = 6{,}7.10^{-7}$ mol.

Titrace skončí u první sraženiny Ag_2CrO_4, kdy Ag^+ $n(Ag^+) = 3{,}6.10^{-5} \cdot 0{,}05 = 1{,}8.10^{-6}$ mol,

což představuje přetitrování o $1{,}13.10^{-6}$ mol Ag^+, tj. o $2{,}26.10^{-5}$ litru, resp. $2{,}26.10^{-2}$ ml.

Závěr: Tento přebytek představuje chybu ve spotřebě titračního činidla **0,15 %**.

Příklad: Vypočtěte obsah iontu I^- v g/l, když bylo 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 $Ag^+ + I^- = AgI$ plyne, že $n(AgNO_3) = n(I^-)$.

Z rovnice $Ag^+ + SCN^- = AgSCN$ plyne $n(Ag^+) = n(SCN^-)$ a zároveň $n(SCN^-) = n(I^-)$.

$$n(SCN^-) = 12{,}5.10^{-3} \cdot 0{,}05 = 6{,}25.10^{-4}\ \text{mol}; \qquad n(Ag^+) = 2{,}01.10^{-3}\ \text{mol}$$

Výsledné množství $AgNO_3$, odpovídající množství jodidu, je $n(Ag^+) - n(SCN^-) = 1{,}385.10^{-3}$ mol.

Závěr: Množství jodidu v 1 litru zásobního roztoku je $n(I^-) = 1{,}385.10^{-3} \cdot 40 = 5{,}54.10^{-2}$ mol; $m(I^-) =$ **7,0308 g/l**.

Příklad: Kolik % NaBr obsahuje vzorek technického bromidu, bylo-li na navážku 0,2253 g vzorku po rozpuštění ve vodě a přídavku dichlorofluoresceinu jako indikátoru spotřebováno 18,7 ml roztoku $AgNO_3$ o koncentraci 0,04983 mol/l?

Řešení: $n(AgNO_3) = n(NaBr) = 18{,}7.10^{-3} \cdot 0{,}04983 = 9{,}318.10^{-4}$ mol.

$$m(NaBr) = n \cdot M = 9{,}318.10^{-4} \cdot 102{,}894 = 9{,}587.10^{-2}\ \text{g, tj. } \mathbf{42{,}55\ \%}.$$

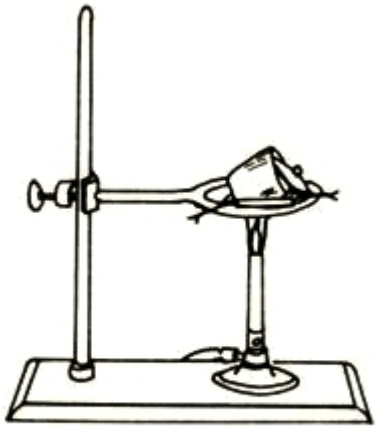
Závěr: Vzorek technického bromidu obsahuje 42,55% NaBr.

5.6 Vážková analýza - gravimetrie

Vážková analýza je aplikace srážecích reakcí.

Sledovaný ion se sráží ve formě čisté a nerozpustné sloučeniny, tzv. **vylučovací (srážecí) formy**. Sraženinu je nutno převést do **vážitelné formy**.

Obrázek 1: separace sraženiny od roztoku filtrací



Obrázek 2: žíhání sraženiny

Provádí se tepelným zpracováním - vysušením nebo vyžíháním do konstantní hmotnosti.

Příklad: stanovení železa srážením iontu Fe^{3+} amoniakem ve formě nestechiometrické sloučeniny přibližného vzorce $Fe(OH)_3$.

- Sraženina $Fe(OH)_3$ je pro vážení nevhodná vzhledem k proměnlivému obsahu vody.
- Žíháním se $Fe(OH)_3$ převede na stabilní oxid Fe_2O_3.
- Vylučovací forma stanovovaného železa není totožná s formou vážitelnou.

Příklad: vylučovací forma je formou vážitelnou, např. $BaSO_4$, AgCl nebo $PbSO_4$ atd.

Popis operací v gravimetrii: například při stanovení síranů

1. Vysrážíme z kyselého prostředí roztokem $BaCl_2$ síran barnatý $BaSO_4$.
2. Izolujeme z reakční směsi filtrací na bezpopelném filtračním papíru, na filtru promyjeme a $BaSO_4$ vysušíme.
3. Předsušená sraženina se vpraví do vyžíhaného a zváženého kelímku a vyžíháme do konstantní hmotnosti při optimální teplotě.
4. Konstantní hmotnost zjistíme opakovaným žíháním a vážením, kterému předchází samovolné chladnutí vyžíhané sraženiny v exikátoru.
5. 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 $M(S)/M(BaSO_4)$ g síry, vypočteme obsah síry v procentech, resp. obsah iontu SO_4^{2-}.

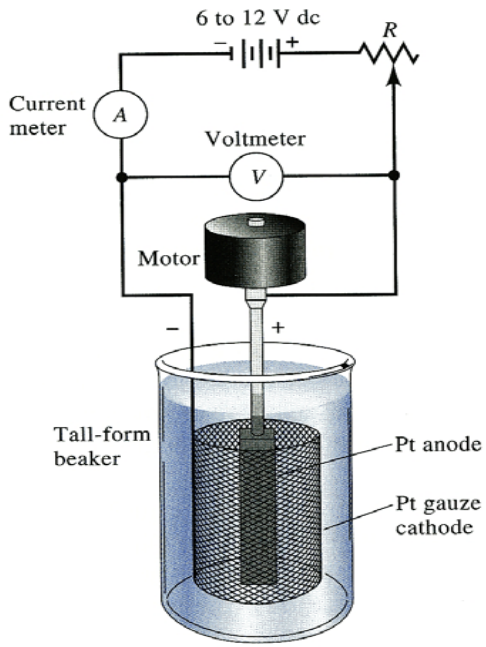
Gravimetrický faktor je poměr molárních hmotností hledané složky a její vážitelné formy (1 g $BaSO_4$ odpovídá $M(S)/M(BaSO_4)$ g síry).

Zásada gravimetrického faktoru: stanovení bude zatíženo tím menší chybou, čím větší molární hmotnost má vážitelná forma, tzn. čím menší je gravimetrický faktor.

Výhodná organická srážedla, vytvářející sraženiny s velkou molekulovou hmotností, např. diacetyldioxim (Čugajevovo činidlo, dimethyglyoxim) na Ni^{2+} se stechiometrií 1 Ni : 2 DMG a gravimetrickým faktorem $M(Ni)/M(DMG_2Ni) = 0{,}2032$.

Varianty gravimetrické analýzy:

a) **Elektrogravimetrie:** stanovovaný ion se váží jako elektrolyticky vyloučený na zvážené platinové elektrodě.



Příklad: stanovení mědi a olova, kdy se Cu^{2+} vylučují na katodě jako měď a olovnaté ionty se vylučují na anodě ve formě PbO_2.

b) **Analýza plynů**, kde se obsah stanovované složky usuzuje ze změny hmotnosti absorbéru naplněného vhodným činidlem, kterým jsme nechali projít určité množství analyzovaného plynu.

Příklad:

- činidlem na zachycení vody je anhydron neboli chloristan hořečnatý,
- činidlem na zachycení oxidu uhličitého se používá askarit (natronový azbest),
- činidlem na zachycení oxidu dusíku lze zachytit oxidem manganičitým, atd.
- obsah prachu či aerosolu na základě změny hmotnosti filtru, při prosávání vzduchu.
-

c) **Krystalové mikrováhy**, tj. rezonanční piezoelektrické senzory sledují 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.

5.6.1 Stanovení kationtů

1. *Stanovení kationtů ve formě hydroxidů*

Fe^{3+}, Al^{3+} a Cr^{3+} se srážejí již při nízkém p*H* jako nestechiometrické polymerní hydratované oxidy (hydroxidy) a po vyžíhání se váží jako oxidy.

Fe^{2+} se zoxiduje krátkým povařením s několika kapkami HNO_3 na Fe^{3+}.

Chrom je přítomen jako chroman, který se zredukuje alkoholem na Cr^{3+} vysráží $Cr(OH)_3$.

Vhodným srážedlem: směs amoniaku a chloridu amonného, odpovídající optimálnímu p*H* pro srážení těchto hydroxidů.

Snadná hydrolyzovatelnost dle $\mathbf{Me^{3+} + 3\ H_2O = M(OH)_3 + 3\ H^{+}}$. se užívá k vylučování jejich hydroxidů, například urotropinem neboli hexamethylentetraminem $(CH_2)_6N_4$, octanem sodným nebo thiosíranem sodným, resp. směsí jodičnan-jodid dle rovnic

$$(CH_2)_6N_4 + 6\ H_2O + 4\ H^+ = 6\ CH_2O + 4\ NH_4^+$$

$$CH_3COO^- + H^+ = CH_3COOH$$

$$S_2O_3^{2-} + 2\ H^+ = S + SO_2 + H_2O$$

$$IO_3^- + 5\ I^- + 6\ H^+ = 3\ I_2 + 3\ H_2O$$

2. *Stanovení kationtů ve formě síranů*

a) Z iontů **Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}** a **Pb^{2+}** se využívá k vylučování síranu pouze $BaSO_4$ a váží se po vyžíhání do konstantní hmotnosti. Rušivý vliv dusičnanu se odstraňuje odkouřením vzorku s kyselinou chlorovodíkovou.

b) **Pb^{2+}**: Ve formě síranu se stanovují olovnaté ionty odkouřením roztoku s koncentrovanou kyselinou sírovou. Přímé srážení $PbSO_4$ je vzhledem k jeho značné rozpustnosti nepoužitelné.

c) **Ca^{2+}**: vylučujeme šťavelan vápenatý, který po izolaci a vyžíhání na oxid převádíme odkouřením s H_2SO_4 na stabilní $CaSO_4$, který je vážitelnou formou vápníku.

d) **Sulfidy kovů na $CdSO_4$, $CoSO_4$, $ZnSO_4$**: převádíme některé sulfidy kovů na nerozpustné sírany a jsou proto vhodnou vylučovací formou řady kovů. Žíháním v proudu kyslíku se kvantitativně převádějí na příslušný síran a váží, např. $CdSO_4$, $CoSO_4$, $ZnSO_4$ a další.

3. *Stanovení kationtů ve formě šťavelanů*

Šťavelan vápenatý je nejen vhodnou vylučovací formou vápníku při jeho stanovování, ale umožňuje oddělování vápenatých a hořečnatých iontů z jejich směsí.

Srážedlem je šťavelan amonný, při srážení čistých roztoků vápenatých iontů se užívá též šťavelan draselný.

Bílá sraženina $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ není vhodnou vážitelnou formou vápníku. Při zahřívání (sušení) do teploty 100°C si zachovává krystalovou vodu a vlhkost. Nad 100°C začíná ztrácet krystalovou vodu a přechází na bezvodou sůl. Odštěpení krystalové vody je ukončeno teprve při 226°C.

Bezvodý šťavelan vápenatý je pak stálý až do teploty 398°C a dalším zvýšením teploty začíná jeho rozklad na $CaCO_3$ a CO v teplotním rozmezí 398 až 420°C.

Uhličitan vápenatý je stabilní až do teploty 660°C, kdy nastává jeho disociace na $CaO + CO_2$, která je ukončena při 840-850°C.

Závěr: Nejčastěji se převádí vyžíhaný oxid vápenatý přebytkem H_2SO_4 na $CaSO_4$ a po odkouření přebytečné kyseliny se váží do konstantní hmotnosti vyžíhaný síran vápenatý.

4. *Stanovení kationtů ve formě sulfidů*

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.

Malé rozpustnost většiny kovových sulfidů, malou stálost na vzduchu.

Po srážení následuje převedení sraženiny na stabilní vážitelnou formu

oxid kovu po vyžíhání sulfidu v atmosféře vzduchu nebo kyslíku,

síran kovu po rozpuštění sulfidu a odkouření s H_2SO_4,

čistý kov po vyžíhání sulfidu v proudu vodíku (Ag, Ni, Co).

Vážitelnou formou může být 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 $(NH_4)_2S$. 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.

5. *Stanovení kationtů ve formě fosforečnanů*

Kationty můžeme rozdělit do dvou skupin:

a) **Jednoduché fosforečnany:** ionty Al^{3+} a Bi^{3+}, jejichž vylučovacími formami jsou $AlPO_4$ a $BiPO_4$, které se nemění ani po vyžíhání.

b) **Podvojné sole:** ionty Mg^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+} a Co^{2+}, které se srážejí hydrogenfosforečnanem amonným v podobě podvojných solí $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$, $NH_4CdPO_4 \cdot H_2O$, $NH_4MnPO_4 \cdot H_2O$, NH_4ZnPO_4 a $NH_4CoPO_4 \cdot H_2O$.

Všechny podvojné fosforečnany se při vážkovém stanovování příslušných kovových iontů převádějí žíháním na stabilní difosforečnany, které jsou vhodnými vážitelnými formami ($Mg_2P_2O_7$, $Cd_2P_2O_7$, $Mn_2P_2O_7$, $Zn_2P_2O_7$ a $Co_2P_2O_7$).

Při srážení $AlPO_4$ je nejvhodnější prostředí kyseliny octové, $BiPO_4$ se obvykle vylučuje z minerálně kyselého prostředí, které zabraňuje jeho hydrolýze.

6. *Stanovení kationtů ve formě chromanů, halogenidů a thiokyanatanů*

Barnaté a olovnaté chromany jsou ve vodě jen nepatrně rozpustné a 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 suší do konstantní hmotnosti při 120°C.

K přímému oddělování iontů Ag^+ od ostatních iontů přes AgCl z dusičnanového, neutrálního nebo slabě kyselého prostředí zředěnou kyselinou chlorovodíkovou. Izolovaná sraženina AgI se 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 redukovadla, 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+}.

7. *Jiné způsoby vážkového stanovení kationtů, resp. kovů*

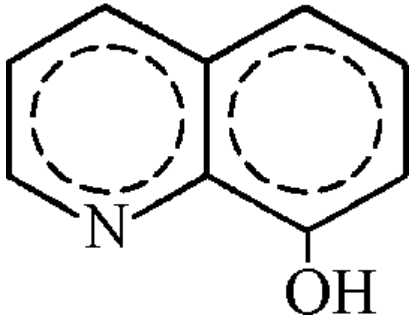
Organické sloučeniny se mineralizují na mokré cestě odkouřením s kyselinou dusičnou nebo směsí kyseliny dusičné a sírové a vyžíháním při 450 až 500°C. Pokud organická látka obsahovala jediný kov, váží se po vyžíhání buď oxid nebo síran stanovovaného kovu.

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 vyžíhá. 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.

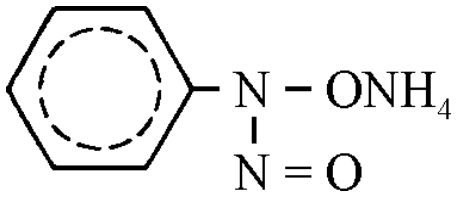
8. *Stanovení kationtů organickými srážedly*



Oxin (8-hydroxychinolin, C_9H_7ON,
symbol **ox** označuje deprotonizovaný oxin C_9H_6ON)
reaguje jako jednovazný ligand.

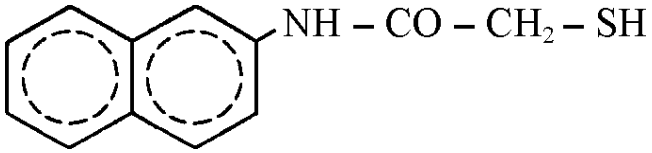
Srážený iont	*Vylučovací forma*	*Vážitelná forma*	*Použití*
Bi^{3+}	$C_9H_7ON.HBiI_4$		Dělení Bi od Cd, Fe, Al, Cr, Mn, Co, Ni
Cu^{2+}	$Cu(ox)_2$	$Cu(ox)_2$	Dělení Cu od Pb, Cd, Mn, Ca
Fe^{3+}	$Fe(ox)_3$	$Fe(ox)_3$	Dělení Fe od Ca, Sr, Ba, Mn
Al^{3+}	$Al(ox)_3$	$Al(ox)_3$	Dělení Al od kationtů IV. a V. třídy a Mn
Pb^{2+}	$Pb(ox)_2$	$Pb(ox)_2$	Vylučování Pb z amoniakálně-octanových roztoků
Cu^{2+}	$Cu(ox)_2$	$Cu(ox)_2$	Vylučování Cu z amminkomplexů
Zn^{2+}	$Zn(ox)_2 \cdot xH_2O$	$Zn(ox)_2$	Vylučování Zn z amminkomplexů
Mg^{2+}	$Mg(ox)_2 \cdot xH_2O$	$Mg(ox)_2$	Dělení Mg od alkálií i v přítomnosti amonných solí a za horka od Ba, Sr a Ca
Bi^{3+}	$Bi(ox)_3 \cdot H_2O$	$Bi(ox)_3$	Mikrogravimetrické stanovení Bi
Cu^{2+}	$Cu(ox)_2$	$Cu(ox)_2$	Dělení Cu od Pb, Bi, Fe, Al, Cr (vínanově-amoniakální prostředí)
Cd^{2+}	$Cd(ox)_2 \cdot 2H_2O$	$Cd(ox)_2$	jako Cu^{2+}
Zn^{2+}	$Zn(ox)_2 \cdot 1{,}5H_2O$	$Zn(ox)_2$	jako Cu^{2+}

Kupferron (amonná sůl nitrosofenylhydroxylaminu, $C_6H_5O_2N_2NH_4$, symbol **ku**) sráží v kyselém prostředí (HCl, H_2SO_4, CH_3COOH) nečisté sraženiny jako jednovazný ligand. Vážitelnými formami jsou vesměs příslušné oxidy po vyžíhání sraženiny.



Srážený iont	*Vylučovací forma*	*Vážitelná forma*	*Použití*
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 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$
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, $C_{12}H_{11}ONS$, symbol **th** značí deprotonizovaný thionalid $C_{12}H_{10}ONS$), který sráží kationty v podobě příslušných thionalátů kovů. Jde opět o jednovazný ligand, vhodný pro kyselé i alkalické prostředí.



Srážený iont	*Vylučovací forma*	*Vážitelná forma*	*Použití*
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+}	$Cu(th)_2 \cdot H_2O$	$Cu(th)_2 \cdot H_2O$	Použití stejné jako u Hg
Bi^{3+}	$Bi(th)_3 \cdot H_2O$	$Bi(th)_3 \cdot H_2O$	Dělení Bi od Pb
alkalické prostředí:			
Pb^{2+}	$Pb(th)_2$	$Pb(th)_2$	Dělení Bi a Pb od řady kovů, které lze stínit vínanem a alkalickým kyanidem
Bi^{3+}	$Bi(th)_3$	$Bi(th)_3$	

5.6.2 Stanovení aniontů

1. *Stanovení křemičitanů*

Stanovení křemičitanů v materiálech jako jsou cementy, vápence, skla, slitiny, a pod.

Převedení do roztoku vyžaduje speciální postupy (tavení, rozklady na mokré cestě) a v roztocích je pak vedle křemičitanu i řada kovových iontů.

Obecný postup: opakované odkuřování vzorku s koncentrovanou HCl, při kterém se vyloučí gel kyseliny křemičité, znečištěný naadsorbovanými cizími ionty.

Obsah čistého SiO_2 se zjišťuje nepřímo: vyžíhaný a zvážený surový oxid křemičitý odkuřuje v platinovém kelímku s kyselinou fluorovodíkovou za přítomnosti koncentrované H_2SO_4, uniká těkavý SiF_4 a v kelímku zvážíme nakonec vyžíhané nečistoty. Úbytek hmotnosti kelímku odpovídá čistému SiO_2.

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 žíhá do konstantní hmotnosti.

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.

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.

Žíháním se převádí na $Mg_2P_2O_7$ jako vážitelnou formu.

Izolovaná žlutá sraženina se po odfiltrování rozpouští v amoniaku a sráží solucí hořečnatou jako přesně definovaný $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ a převede žíháním na vážitelnou formu $Mg_2P_2O_7$.

5.6.3 Dokimastická analýza (prubířství)

Prubířství či **dokimastická analýza** je analýza *na suché cestě* a nejběžnější varianta je **kupelace**, byla používána původně ke stanovení obsahu stříbra a zlata v nerostech a slitinách.

Podstatou kupelace 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.

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. žíháním 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.

Vzorové příklady gravimetrických výpočtů

Příklad: Z roztoku $Al_2(SO_4)_3$ byl vysrážen amoniakem $Al(OH)_3$ a po izolaci vyžíhán na Al_2O_3. Zváženo bylo 0,2563 g Al_2O_3. Kolik g Al^{3+}, resp. $Al_2(SO_4)_3$ obsahuje analyzovaný roztok?

Řešení: $n(Al_2O_3) = n(Al_2(SO_4)_3) = 0{,}2563 / 101{,}96 = 2{,}514.10^{-3}$ mol.

$m(Al^{3+}) = n \cdot M =$ **0,1356 g**; $m(Al_2(SO_4)_3) =$ **0,8600 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. Vypočtěte procentický obsah Na_2O a K_2O, byla-li původní navážka vzorku 0,5863 g.

Řešení: Sestavíme dvě rovnice o dvou neznámých:

$$n(Na) \cdot M(NaCl) + n(K) \cdot M(KCl) = 0{,}1758$$

$$n(Na) \cdot M(AgCl) + n(K) \cdot M(AgCl) = 0{,}4104$$

ze kterých vypočteme $n(Na)$ a $n(K)$ a následně procentický obsah Na_2O a K_2O:

$\%(Na_2O) = n(Na) \cdot ½\, M(Na_2O) \cdot 100 / 0{,}5863 =$ **12,38 % Na_2O**

$\%(K_2O) = n(K) \cdot ½\, M(K_2O) \cdot 100 / 0{,}5863 =$ **4,18 % K_2O**

5.7 Termická analýza

Metody termické analýzy: dehydratace, oxidace, tepelná disociace, tání, sublimace, atd.

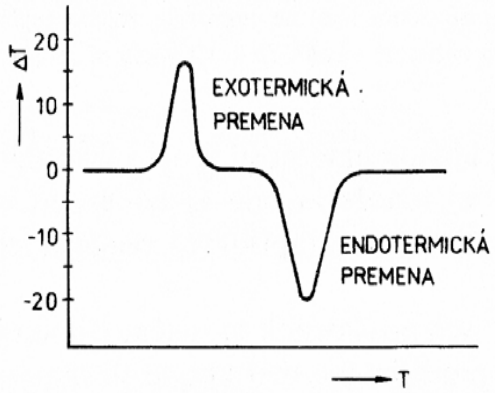
Pochody jsou doprovázeny změnou hmotnosti vzorku, uvolněním nebo přijetím tepla.

Hovoříme o termogravimetrii (TG) nebo její derivativní modifikaci (DTG) a o diferenční termické analýze (DTA).

5.7.1 Termogravimetrie

Sleduje se změna hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě, na kterou je vzorek plynule zahříván.

Registruje se hmotnostní změna (Δm) a výsledkem je **termogravimetrická**, resp. **pyrolytická křivka** $\Delta m = f(T)$.



Krivka DTA

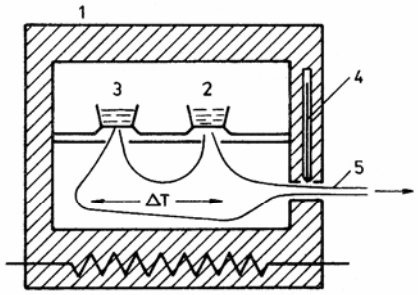


Schéma zariadenia pre diferenčnú termickú analýzu
1 — pec, *2* — vzorka *3* — štandard, *4* — meranie teploty bloku, *5* — zariadenie na meranie rozdielu teplôt vzorky a štandardu

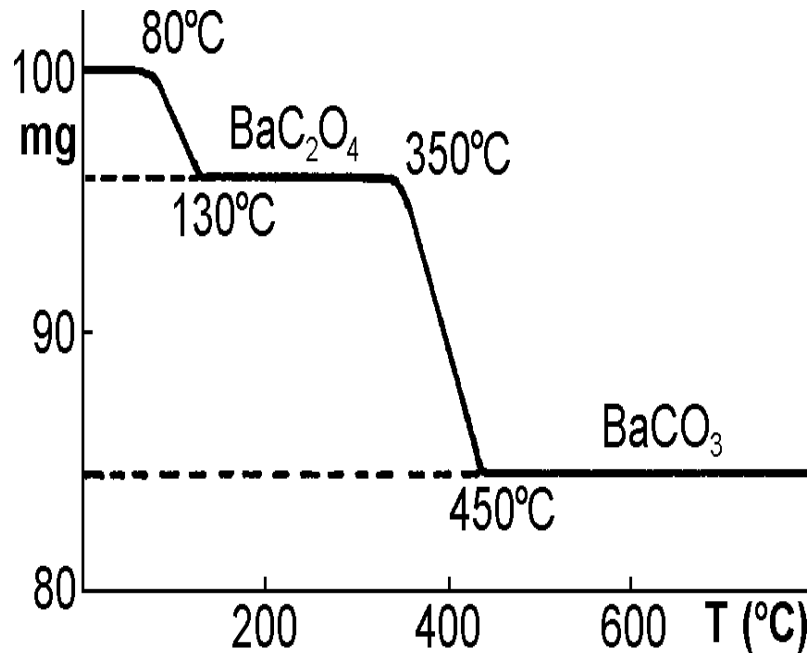
Z hmotnostních úbytků a z teplotního rozmezí, kdy k úbytkům dochází, usuzujeme na složení zkoumané látky, případně určujeme množství některých součástí vzorku.

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.

Při vyšších teplotách mohou probíhat rozklady jinak stálých oxidů (HgO, Ag_2O), což se projeví hmotnostním úbytkem sraženiny.

Podobně podléhá tepelnému rozkladu většina uhličitanů, síranů a dusičnanů.

Příklad: termogravimetrická křivka sraženiny krystalického šťavelanu barnatého $BaC_2O_4 \cdot ½H_2O$.



Už v rozmezí teplot 80 až 130°C ztrácí látka krystalovou vodu a přechází na bezvodý BaC_2O_4, stálý až do 350°C.

Zvyšováním teploty se šťavelan barnatý rozkládá na $BaCO_3$ za současného uvolnění CO.

Nad teplotou 430°C zůstává uhličitan barnatý beze změny, jeho rozklad nastává až při teplotě okolo 1600°C.

Z termogravimetrické křivky můžeme vyčíst, že sušením vysráženého $BaC_2O_4 \cdot ½H_2O$ v rozmezí od 130 do 350°C do konstantní hmotnosti získáme jako vážitelnou formu BaC_2O_4. Žíháním sraženiny do červeného žáru, nejméně však nad teplotu 450°C, obdržíme jako vážitelnou formu $BaCO_3$.

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.

Energetické změny lze zaznamenávat v závislosti na čase nebo na měnící se teplotě.

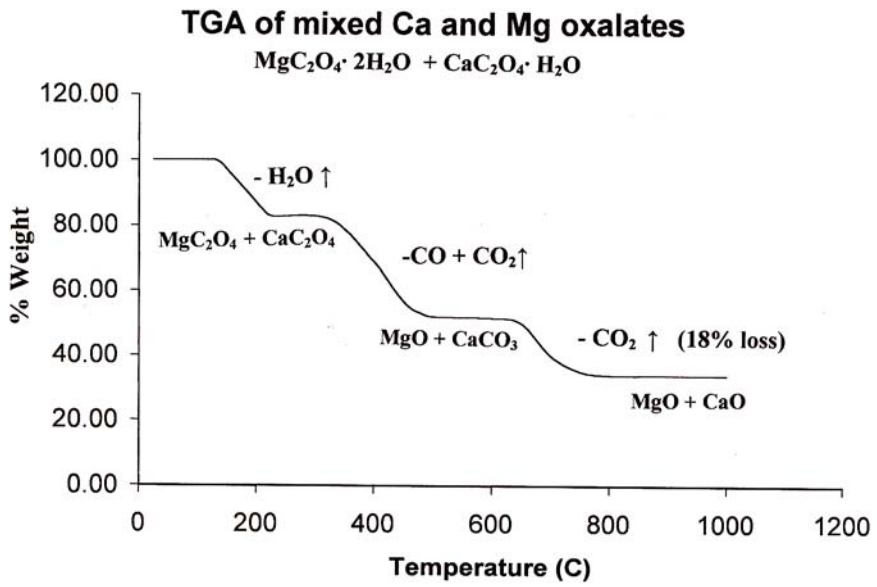


Figure 16.8 TGA thermal curve of a mixture of calcium oxalate monohydrate and magnesium oxalate dihydrate. The last weight loss is due to the loss of CO_2 only from calcium oxalate monohydrate. Therefore, the composition of the mixture can be determined, even though the other steps have combined mass losses from both compounds.

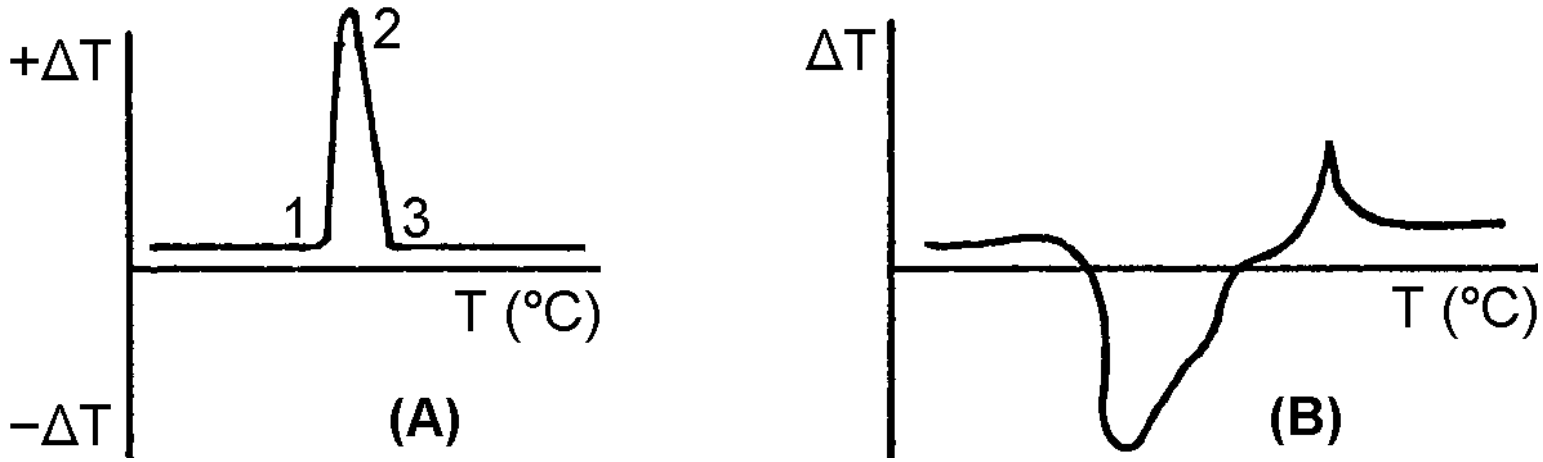
Sleduje se závislost teploty vzorku na teplotě standardu nebo závislost rozdílu teploty standardu a vzorku na teplotě standardu, resp. na čase. Posledně jmenovaná metoda je citlivější.

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, zahřívaného za stejných podmínek jako zkoumaná látka. U standardu předpokládáme, že ve studovaném teplotním rozmezí nedochází k exo- nebo endotermním změnám a pochodům.

Endotermní děj: jeho teplota je nižší než ve standardu (např. ztráta vody nebo rozklad).

Exotermní děj: ve zkoumaném vzorku zvýší jeho teplota v porovnání s teplotou standardu.

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.

Identifikace analyzovaného materiálu: využívá se srovnávání experimentálně získaných křivek s křivkami uvedenými v literatuře. Za identické se považují látky, jejichž extrémy souhlasí v rozmezí 3 až 5°C.

Kvantitativní analýza: proměří se 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

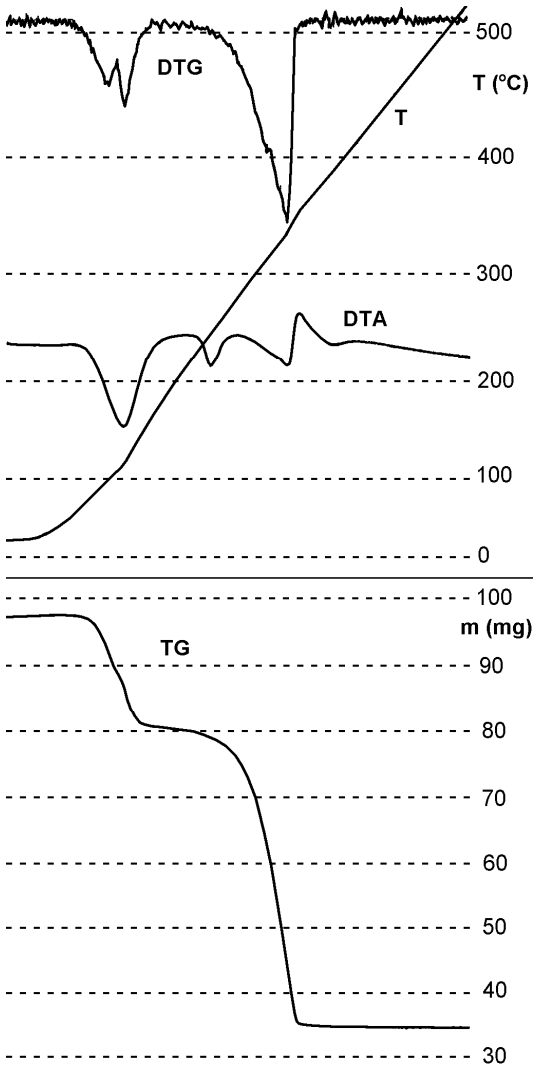
Derivační termogravimetrie (DTG) registrují derivační termováhy proud indukovaný v elektrické cívce, zavěšené na jednom rameni vahadla mezi pólovými nástavci silného trvalého magnetu.

Získaná křivka má charakter derivace TG křivky.

Průběh křivek DTG je podobný průběhu křivek DTA, jejich posun je však způsoben rozdílným principem měření i vlastního zařízení.

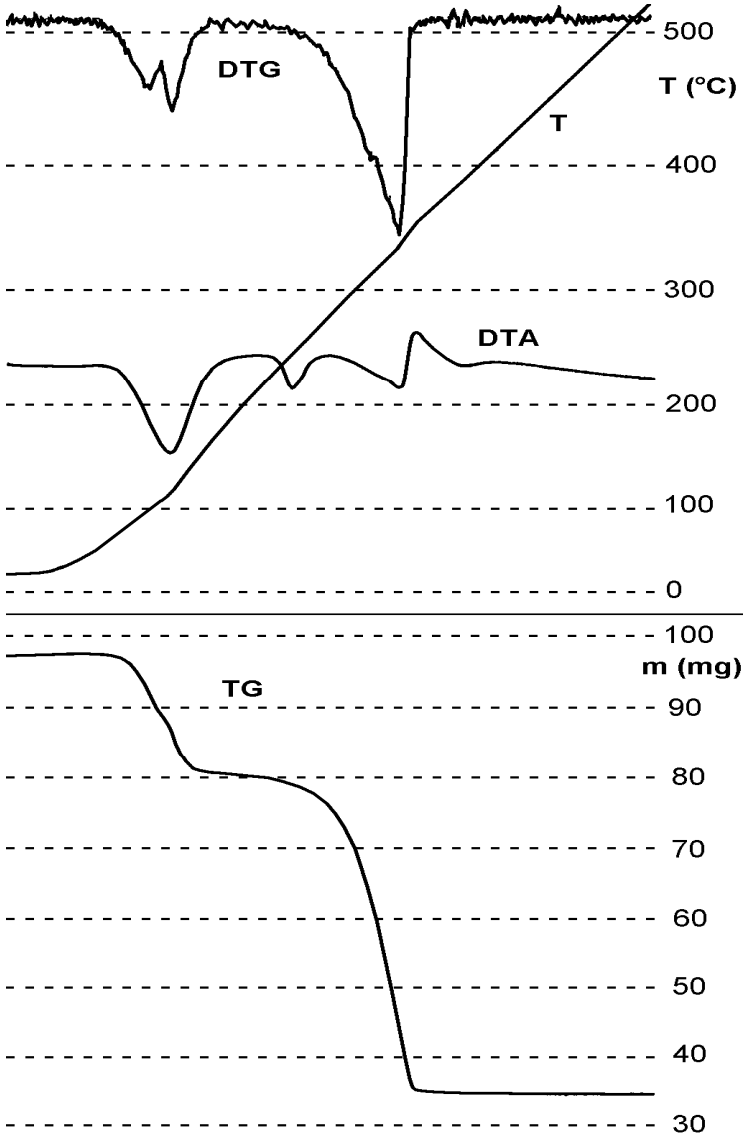
Při termické analýze magnesitu $MgCO_3$, znečištěného dolomitem $CaMg(CO_3)_2$, je na křivce DTA zřetelný endotermní rozklad magnesitu při 680°C, nikoliv však rozklad dolomitického $MgCO_3$, probíhající při teplotě 740°C. Při teplotě 870°C je zřetelný pík, odpovídající rozkladu dolomitického $CaCO_3$. Na křivce DTG nalezneme tři píky, odpovídající úniku CO_2 z magnesitu, 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.

Termoanalytické křivky (TG, DTA a DTG) umožňuje **derivátograf.**



Derivátografický záznam analýzy $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$

Příklad: derivátografický záznam termické analýzy krystalického octanu zinečnatého v množství 100 mg, jehož teplota byla zvyšována rychlostí 10°C za minutu až do 500°C. 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 $Zn(CH_3COO)_2$ na ZnO je ukončen při 350°C.

Hmotnostní úbytky na křivce TG odpovídají přesně odštěpení 2 molů vody i teoretickému hmotnostnímu zbytku vzniklého ZnO. Analyzovaný $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ byl čistou látkou.

Na příkladu analýzy octanu zinečnatého i analýzy směsi dolomitu a magnesitu bylo názorně ukázáno, že termická analýza není jen metodou tepelného zpracování sraženin. DTG představuje samostatnou vážkovou metodu, vhodnou k provádění analýz, které ryze chemickými metodami nelze realizovat.