

ZÁKLADY ANALYTICKÉ CHEMIE

pro studenty Gymnázia v Duchcově

Jiří ROUBAL

Motto:

Chemik je člověk, který ví, z čeho se neskládá nic, ale neví z čeho se skládá všechno. Dovede to tak smíchat dohromady, že kromě něho neví už nikdo nic. Jakmile ti druzí přece něco vědí z toho, co ví on, je to patent, jinak je to emulze.

R. LEMBERK

Předmluva

Skripta zahrnují základní poznatky a postupy pro kvalitativní i kvantitativní analýzu anorganických sloučenin. Jsou určena studentům Gymnázia v Duchcově navštěvujících jednoletý kurs "Seminář a cvičení z chemie". Obsahují jen základní teoretické poznatky nutné pro kvalitativní a kvantitativní odměrnou analýzu jednoduchých anorganických sloučenin. Skripta předpokládají dobré znalosti obecné a anorganické chemie a při praktickém zkoumání látek také velmi dobrou manuální zručnost a znalost běžných laboratorních činností, výpočtů a postupů.

Přeji všem studentům, pro které je chemie koníčkem nebo se stane budoucím povoláním hodně úspěchů ve studiu.

Jiří ROUBAL

Duchcov, červenec 1998

1. Úvod.

1.1. Definice a rozdělení analytické chemie.

Analytická chemie je obor chemie, který **zkoumá složení (= kvalitu) a množství (= kvantitu) látek**. Proto se rozděluje na kvalitativní analytickou chemii a kvantitativní analytickou chemii.

Kvalitativní analytická chemie (= kvalitativní analýza) **zkoumá složení studované látky. Kvalitativní analýzou se dokazuje přítomnost prvků** (v podobě atomů nebo jednoduchých i složených iontů, popř. charakteristických skupin) **ve zkoumané látce. Výsledkem kvalitativní analýzy je zpravidla pojmenování zkoumané látky.**

Kvantitativní analytická chemie (= kvantitativní analýza) **měří množství studované látky. Kvantitativní analýzou se stanovuje látkové množství, hmotnost nebo koncentrace zkoumané látky.**

V technické praxi se analyzují nejrůznější materiály a látky, např. pitná nebo odpadní voda, slitiny, rudy, uhlí, průmyslová hnojiva, stavební materiály (cement, vápno, malta, beton), kaolín, zemědělská půda. Některé analyzované materiály mají v různých částech svého celkového objemu různé složení (např. rudy, uhlí). Proto je nutné ze zkoumaného celku (např. 50 vagónů rudy nebo uhlí) odebrat část, jejíž složení odpovídá průměrnému složení celku. **Základním požadavkem při analýze velkého množství látky je správný odběr menšího množství látky z celku. Toto menší množství látky odebrané z celku se nazývá vzorek. Vzorek musí být stejnorodý a svým složením odpovídat průměrnému složení celku.**

Metody (= způsob práce) kvalitativní i kvantitativní analýzy lze rozdělit podle různých kritérií:

1. Podle způsobu práce se zkoumanou látkou (= vzorkem):

a) metody chemické – jsou založené na chemických reakcích zkoumané látky;

b) metody instrumentální – jsou založené na širokém využití přístrojové a výpočetní techniky.

2. Podle hmotnosti zkoumané látky (= vzorku):

a) metody makroanalytické – hmotnost zkoumané látky je větší než 10^{-1} gramu, popř. více než 10 ml látky nebo jejího roztoku;

b) metody semimikroanalytické – hmotnost zkoumané látky je 10^{-1} až 10^{-2} gramu (100 – 10 mg), popř. 3 až 0,1 ml látky nebo jejího roztoku;

c) metody mikroanalytické – hmotnost zkoumané látky je 10^{-2} až 10^{-3} gramu (10 – 1 mg), popř. 0,1 až 0,01 ml látky nebo jejího roztoku.

2. Kvalitativní chemická makroanalýza anorganických sloučenin.

2.1. Chemické reakce používané v kvalitativní analýze.

Většina anorganických sloučenin má iontovou strukturu. Jsou rozpustné ve vodě a ve vodném roztoku ionizovány. Jsou elektrolyty. Z tohoto důvodu **dokazujeme** v roztoku přítomné **kationty a anionty**. Anionty většinou v roztoku bývají přítomné v nezměněné podobě (tak jak vznikly rozpuštěním látky). Mnoho kationtů d-prvků však v roztoku hydratuje a tvoří komplexní částice, většinou charakteristické barvy. Barva roztoku usnadňuje určení kationtu. V hydratované podobě se kationty také dokazují. Např. Cu^{2+} se ve vodném roztoku dokazuje jako $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$

Chemické reakce využitelné v analytické chemii musí splňovat určité požadavky:

1. Reakce musí být doprovázena na první pohled viditelnou změnou (např. vyloučením sraženiny, úplným rozpuštěním sraženiny, změnou barvy apod.).

2. Reakce musí mít vysokou rovnovážnou konstantu. Musí proběhnout téměř úplně ve směru k produktům.

3. Reakce musí proběhnout velmi rychle (prakticky okamžitě) **již za normální nebo mírně zvýšené teploty.**

4. Reakce musí být pro určitou látku (= ion) nebo skupinu látek (= skupinu iontů) charakteristická.

Chemické reakce, kterými dokazujeme kationty a anionty v roztoku jsou nejčastěji srážecí, komplexotvorné nebo redoxní.

Podle čtvrtého požadavku **rozlišujeme** v analytické chemii **reakce skupinové selektivní a specifické.**

Skupinové reakce jsou reakce, při kterých reaguje s určitým reaktantem (= skupinovým činidlem) **stejným způsobem** (např. vznikem sraženiny stejné barvy) **celá skupina iontů.** Zvolený reaktant se proto nazývá **skupinové činidlo.** **Skupinové reakce umožňují rozdělení desítek kationtů a aniontů do analytických tříd.** Reakce se skupinovými činidly slouží nejen poznání, do které skupiny iontů hledaný (= dokazovaný) ion patří, ale také k postupnému oddělování iontů od sebe v případě analýzy směsi více látek.

Selektivní (= výběrové) reakce jsou reakce, při kterých s určitým reaktantem (= selektivním [výběrovým] činidlem) reaguje stejným způsobem jen několik iontů téže analytické třídy.

Specifické reakce jsou reakce, při kterých se specifickým činidlem reaguje charakteristickým způsobem jen jediný ion vedle řady dalších přítomných iontů.

2.2. Obecné zásady kvalitativní analýzy.

Látky určené k analýze mohou mít skupenství pevné, kapalné nebo plynné. Protože analýza plyných látek vyžaduje použití mnohdy velmi složitých a drahých přístrojů, jsou tyto obecné zásady věnované pouze rozboru látek pevného skupenství, popř. jejich vodných roztoků. Při analýze je vhodné dodržovat tyto obecné zásady:

1. Nikdy k analýze nepoužít všechen vzorek. Část vzorku je nutné uschovat pro případ opakování některého důkazu a pro ověření správnosti analýzy.

2. Podle množství vzorku (po odečtení části podle bodu 1) **zvolit vhodnou pracovní metodu** (makroanalytická nebo semimikroanalytická).

3. Všechna pozorování pečlivě zaznamenávat, nespolehat se na paměť.

4. Před vlastní analýzou provést popis vzorku a potom s malým množstvím vzorku předběžné (= orientační) zkoušky a pozorování.

5. Teprve po provedení předběžných zkoušek pracovat s roztokem vzorku a provést nejprve důkaz kationtů a potom aniontů.

6. Úzkostlivě dbát na čistotu používaného nádobí a chemikálií používaných jako činidla (označení p.a.). Používat zásadně jen destilovanou vodu.

2.3. Popis vzorku.

Zaznamenáváme vzhled, barvu, zápach, rozpustnost několika krystalků ve vodě, popř. v jiných rozpouštědlech, pH vodného roztoku.

2.4. Předběžné zkoušky.

Předběžné zkoušky se provádějí s malou částí vzorku pevného skupenství. Proto se nazývají **zkoušky (= reakce) "na suché cestě"**. Tyto zkoušky základní informace o charakteru a přibližném složení zkoumaného vzorku. Nejdůležitější reakce "na suché cestě" jsou: zkouška v plameni, žihání na dřevném uhlí, zkouška zředěnou kyselinou sírovou, zkouška koncentrovanou kyselinou sírovou a zkouška rozpustnosti.

2.4.1. Zkouška v plameni.

Pro tuto zkoušku je nutné zhotovit lopatičku roztepáním měděného nebo železného drátu. Některé zkoušky se provádějí v očku platinového drátku.

Na lopatičku položíme několik krystalků vzorku, zvolna přibližujeme k oxidačnímu plameni a pozorujeme, jak se vysušuje, odpařuje, zda těká, taje nebo se rozkládá. Odhadujeme, zda tyto změny nastávají při teplotách nízkých nebo vysokých. Potom vzorek dáme přímo do oxidačního plamene a pozorujeme všechny změny vzorku. Především si všímáme, zda vedle běžného zbarvení plamene nezpozorujeme v některém okamžiku alespoň záblesk jiného zbarvení. Z pozorovaných změn lze získat první informace o vzorku:

a) látka praská (= dekrepituje) – vzorek obsahuje **látky s krystalovou vodou**, barevný hydrát přitom zpravidla zbledá, např. $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ – modrý, CuSO_4 bezvodý – bílý;

b) látka vybuchuje – jsou přítomné **dusičnany, dusitany, chlorečnany** nebo **chloristany** (zpravidla alkalických kovů);

c) látka těká (= sublimuje) – často je tento jev doprovázen vznikem bílého dýmu. Nejčastěji se jedná o **amonné sloučeniny**;

d) látka se taví a po zchladnutí tavenina ztuhne ve sklovinu – jsou přítomné **boritany** nebo **fosforečnany** (nejčastěji alkalických kovů);

e) látka hoří – jedná se o **organické sloučeniny**;

f) látka barví plamen – zejména **kationty alkalických kovů a kovů alkalických zemin** barví oxidační plamen charakteristickou barvou. Tato zkouška se provádí s platinovým drátkem do jehož očka se nabere několik krystalků zkoumané látky a vloží do povrchové oblasti oxidačního plamene v jeho spodní části. Před každou zkouškou je nutné drátek důkladně očistit v kyselině chlorovodíkové a následně vyžít tak, aby nezbarvoval plamen. Platinový drátek se nikdy nesmí vkládat do redukčního plamene, protože by se po čase rozpadl!

Li^{1+}	karmínově červená
Na^{1+}	intenzívně žlutá
K^{1+}	fialová
Ca^{2+}	oranžová
Sr^{2+}	karmínově červená
Ba^{2+}	zelená
Cu^{2+}	modrozelená

Pro tyto zkoušky jsou nejvhodnější chloridy kovů, které snadno těkají. Proto je vhodné vzorek ovlhčit konc. kyselinou chlorovodíkovou.

S výjimkou bodu **f)** lze uvedené změny pozorovat i při zahřívání několika krystalků vzorku v mikrozkoumavce.

2.4.2. Žihání na dřevném uhlí.

Při této zkoušce se několik krystalků vzorku vloží do důlku vyhloubeném v kousku

dřevného uhlí. Žihá se plamenem upraveným dmuchavkou.

Oxidačním plamenem (vytvořeným z vnější části oxidačního plamene kahanu) **vzniknou na povrchu dřevného uhlí** (po okrajích důlku) **barevné nálety oxidů** (ZnO – za tepla žlutý, po vychladnutí bílý nálet, CaO – bílý nálet, CdO – žlutohnědý nálet na okraji nabíhající duhovými barvami [tzv. paví oko]).

Redukčním plamenem (vytvořeným z vnitřní části oxidačního plamene kahanu) **dojde k vyredukování kovů**, nejčastěji v podobě kuličky (Cu – červená barva, nejčastěji však vzniká houbovitá hmota a to jen silným žiháním; Pb – šedá barva, kulička je lesklá, píše na papír a je rozpustná ve zředěné kyselině dusičné; Ag – stříbrolesklá barva, kulička je rozpustná ve zředěné kyselině dusičné; Sn – bílá barva; Fe – šedočerná barva, vzniká v podobě magnetického prachu rozpustného ve zředěné kyselině chlorovodíkové nebo sírové). Rozfoukání vzorku plamenem lze zamezit navlhčením vodou.

2.4.3. Zkouška zředěnou kyselinou sírovou.

Provádí se v mikrozkušovací trubce působením 1M kyseliny sírové na několik krystalků látky. Všíme si hlavně uvolňovaných plynů a rozpustnosti látky v kyselině. Tato zkouška slouží k poznání aniontů ve vzorku.

unikající plyn	zkoumaná látka	důkaz plynu
oxid uhličitý	uhličitan	kapka roztoku Ba(OH) ₂ na tyčince se zakalí vyloučeným bílým BaCO ₃
oxid siřičitý	siřičitan	charakteristický zápach, kyselá reakce navlhčeného indikátorového papírku
sírovodík	sulfid	charakteristický zápach, navlhčený papírek octanem olovnatým zčerná
fluorovodík	fluorid	dráždivý zápach
chlorovodík	chlorid	charakteristický zápach, kapka roztoku AgNO ₃ na tyčince se zakalí vyloučeným bílým AgCl
bromovodík	bromid	kapka roztoku AgNO ₃ na tyčince se zakalí vyloučeným nažloutlým AgBr
jodovodík	jodid	kapka roztoku AgNO ₃ na tyčince se zakalí vyloučeným žlutým AgI
oxid dusičitý	dusitan	dusivý červenohnědý plyn

tabulka 1

2.4.4. Zkouška koncentrovanou kyselinou sírovou.

Z bezpečnostních důvodů se tato zkouška smí provádět pouze na hodinovém skle, porcelánové misce, nejlépe však na kapkovací destičce. Nezbytná je ochrana zraku! Pracovat se smí jen s několika krystalky vzorku a jedinou kapkou koncentrované kyseliny sírové. Důvodem těchto opatření je možná exploze v případě, že zkoumanou látkou je chlorečnan nebo některé organické sloučeniny.

Působení koncentrované kyseliny sírové je prudké a výrazné. Vzorek se současně silně zahřívá. Reakcí se uvolňují stejné plynné produkty jako při použití zředěné kyseliny sírové, ale protože **koncentrovaná kyselina sírová** je oxidovadlo, **oxiduje bromovodík na hnědý a dráždivý brom, jodovodík na fialové páry jodu.**

Chlorečnany oxiduje koncentrovaná kyselina sírová na hnědý, velmi explozivní

oxid chloričitý.

2.4.5. Zkouška rozpustnosti.

U vzorků anorganických látek zkusíme postupně rozpuštění vzorku v těchto rozpouštědlech:

voda → zřed. HCl → zřed. HNO₃ → konc. HCl → konc. HNO₃.

Při rozpouštění vzorku se snažíme, aby roztok měl co největší objem při zachování dostatečné koncentrace zkoumané látky. Objem rozpouštědla tedy závisí na hmotnosti vzorku, který je k dispozici. Obvykle platí:

0,1 g vzorku	=	10 ml roztoku
0,5 g vzorku	=	max. 50 ml roztoku
1 g vzorku	=	max. 100 ml roztoku

Převedením pevného vzorku do roztoku začíná druhá etapa zkoumání reakcemi "na mokré cestě", které vedou k rozdělení iontů do skupin pomocí skupinových činidel a k následnému důkazu iontů v jednotlivých skupinách selektivními a specifickými činidly.

Připravený roztok zkoumané látky je nutné rozdělit na tři části:

a) pro důkaz kationtů (skupinové, selektivní a specifické reakce)

b) pro důkaz aniontů (skupinové, selektivní a specifické reakce)

c) rezerva (pro případ opakování některých reakcí a provedení zkoušky).

2.5. Dělení a důkaz kationtů.

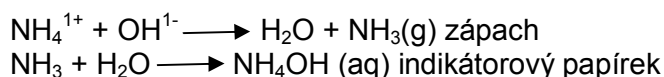
Důkazem kationtů vždy začíná kvalitativní analýza vzorku. Jako první vždy hledáme a dokazujeme již v původním roztoku vzorku přítomnost amonného kationtu. To proto, že některá analytická činidla amonný kation obsahují. Po zjištění přítomnosti (nebo nepřítomnosti) amonného kationtu se pokračuje v hledání a důkazu ostatních kationtů.

2.5.1. Důkaz amonného kationtu.

Amonný kation lze dokázat v zásadě dvěma reakcemi.

1. Reakce s alkalickými hydroxidy.

Provedení: K několika ml původního roztoku vzorku v malé kádince přidejte několik ml 20% roztoku KOH nebo NaOH a kádinku zakryjte hodinovým sklem s přichyceným indikátorovým papírkem navlhčeným destilovanou vodou. Obsah kádinky mírně zahřejte. Probíhají reakce:



2. Reakce s NESSLEROVÝM činidlem.

Nesslerovo činidlo je tetrajodortuřnatan draselný K₂[HgI₄].

Provedení: K malému množství původního roztoku vzorku v mikrozkušavce přidejte několik kapek činidla a alkalického hydroxidu. Vznik žlutého zabarvení až hnědé sraženiny (podle koncentrace amonných kationtů) je důkazem přítomnosti NH₄¹⁺. Reakce je velice citlivá.

2.5.2. Dělení kationtů do skupin.

Nejčastěji se vyskytujícími kationty, na které lze při analýze roztoku vzorku narazit, jsou: Na^{1+} , K^{1+} , Ag^{1+} , NH_4^{1+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} .

Analyzovaný vzorek může být buď směsí neznámých látek nebo obsahovat jen jednu neznámou látku. Důkaz kationtů v jejich libovolné směsi bez předchozího oddělení od sebe do menších skupin, pouze za použití specifických činidel, je prakticky nemožný. **Je nezbytné rozdělit kationty skupinovými reakcemi do větších či menších skupin zvaných analytické třídy** a jednotlivé skupiny kationtů oddělit od sebe. Toto **rozdělení provádíme skupinovými činidly**. Teprve v jednotlivých skupinách (= analytických třídách) lze jednotlivé kationty dokazovat selektivními nebo specifickými činidly. Nejčastěji při analýze zkoumáme jen jednu látku. Přesto **je nezbytné i jediný kationt obsažený ve zkoumané látce nejprve zařadit do příslušné analytické třídy (= skupiny) reakcí se skupinovými činidly**.

Bylo vypracováno mnoho postupů dělení kationtů do analytických tříd, využívajících především srážecí reakce. Stále je však **nejpoužívanější** klasický způsob vypracovaný německým chemikem FRESNIEM (1841) a zdokonalený německým chemikem BÖTTGEREM (1925) zvaný **sirovodíkový způsob**.

2.5.2.1. Sirovodíkový způsob dělení kationtů.

Tento způsob **rozděluje kationty do pěti analytických tříd za použití čtyř skupinových činidel**. Je založen na postupné tvorbě nerozpustných chloridů, sulfidů a uhličitánů a postupném oddělování jejich sraženin od zbývajících roztoku.

Třída	Skup. činidlo	Kationty	Sraženina
I.	zředěná HCl	Ag^{1+} , Pb^{2+}	AgCl , PbCl_2
II.	H_2S v kyselém prostř.	Cu^{2+}	CuS
III.	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ v neutrálním prostředí	Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	$\text{Al}(\text{OH})_3$, FeS , Fe_2S_3 , CoS , NiS
IV.	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3
V.	nemá	Mg^{2+} , Na^{1+} , K^{1+} , (NH_4^{1+})	žádná

tabulka 2

Dělení těmito skupinovými činidly je již součástí dokazování jednotlivých iontů. Proto **pořadí použití skupinových činidel nelze měnit**. Nelze např. srážet uhličitánem amonným kationty IV. třídy, aniž bychom předtím z roztoku oddělili kationty I. – III. třídy, protože s uhličitánem amonným rovněž vytvářejí nerozpustné uhličitany

2.5.3. Důkaz kationtů selektivními a specifickými činidly.

1. Kationty I. třídy.

Ag^{1+}

činidlo: K_2CrO_4

reakce (pozorovaná změna): temně červená sraženina Ag_2CrO_4 snadno rozpustná ve zřed. HNO_3 i v NH_3 (aq).

Pb^{2+}

činidlo: K_2CrO_4

reakce (pozorovaná změna): žlutá sraženina PbCrO_4 .

2. Kationty II. třídy.

Cu²⁺

čínidlo: K₄[Fe(CN)₆]

reakce (pozorovaná změna): v neutrálním nebo slabě kyselém prostředí vzniká červenohnědá sraženina.

čínidlo: kupron

reakce (pozorovaná změna): ve slabě kyselém prostředí vzniká zelená sraženina, nerozpustná ve zředěném amoniaku.

3. Kationty III. třídy.

Al³⁺

čínidlo: alizarin

reakce (pozorovaná změna): cihlově červený lak. Ke kapce roztoku na filtračním papíře přidat kapku čínidla a ovanout parami amoniaku.

čínidlo: alizarinsulfonan sodný

reakce (pozorovaná změna): cihlově červený lak. Ke kapce roztoku na filtračním papíře přidat kapku čínidla a ovanout parami amoniaku.

Fe³⁺

čínidlo: K₄[Fe(CN)₆]

reakce (pozorovaná změna): ve slabě kyselém prostředí vzniká intenzívně modrá sraženina berlínské modři.

čínidlo: KCNS

reakce (pozorovaná změna): ve slabě kyselém prostředí vzniká intenzívně červený roztok, zbarvení lze vytřepat do etheru.

čínidlo: kyselina salicylová

reakce (pozorovaná změna): ve slabě kyselém prostředí vzniká intenzívně červenofialový roztok.

čínidlo: kyselina chromotropová

reakce (pozorovaná změna): v přítomnosti octanu sodného vzniká intenzívně hnědý roztok.

Fe²⁺

čínidlo: K₃[Fe(CN)₆]

reakce (pozorovaná změna): modrá sraženina berlínské modři.

čínidlo: K₄[Fe(CN)₆]

reakce (pozorovaná změna): bílá sraženina, která na vzduchu postupně modrá až do barvy berlínské modři. (Často modrá ihned.)

čínidlo: dimethylglyoxim

reakce (pozorovaná změna): v amoniakálním prostředí vzniká intenzívně červený roztok. K 1 ml vzorku přidat 1 ml čínidla a potom po kapkách konc. amoniak.

Co²⁺

čínidlo: thiosíran sodný

reakce (pozorovaná změna): na filtračním papíru rozdrčený krystalek thiosíranu pokropit kapkou vzorku. Krystalová drť se zbarví jasně modře.

čínidlo: dusitan draselný

reakce (pozorovaná změna): v přebytku dusitanu vznikne žlutá sraženina K₃[Co(NO₂)₆].

Ni²⁺

čínidlo: dimethylglyoxim (Čugajevovo čínidlo)

reakce (pozorovaná změna): ve slabě zásaditém prostředí vzniká červená krystalická sraženina.

4. Kationty IV. třídy.

Ca²⁺

čínidlo: plamenová zkouška

čínidlo: kyselina šťavelová (šťavelan amonný)

reakce (pozorovaná změna): bílá sraženina šťavelanu vápenatého.

Sr²⁺

čínidlo: plamenová zkouška

čínidlo: K₂CrO₄

reakce (pozorovaná změna): světle žlutá sraženina SrCrO₄ rozpustná v kyselině octové.

Ba²⁺

čínidlo: K₂CrO₄

reakce (pozorovaná změna): žlutá sraženina BaCrO₄ nerozpustná v kyselině octové.

čínidlo: plamenová zkouška.

5. Kationty V. třídy.

Mg²⁺

čínidlo: fosforečnan amonný

reakce (pozorovaná změna): bílá sraženina NH₄MgPO₄.

čínidlo: 8-hydroxychinolin

reakce (pozorovaná změna): světle žlutá krystalická sraženina vznikající přidáním 1 kapky 1% ethanolového roztoku čínidla ke 2 – 3 kapkám vzorku s kapkou amoniaku.

Na¹⁺

čínidlo: plamenová zkouška

K¹⁺

čínidlo: dipikrylamin sodný (kalion)

reakce (pozorovaná změna): ve slabě alkalickém prostředí vzniká oranžovočerveně zbarvená sraženina.

čínidlo: tetrafenylboritan sodný

reakce (pozorovaná změna): k 1ml roztoku vzorku slabě okyseleném kys. octovou přidat 1 ml čínidla. Vznikne bílá krystalická sraženina.

čínidlo: plamenová zkouška

2.6. Rozdělení a důkaz aniontů.

Důkaz aniontů ve vzorku se provádí vždy až po provedeném zjištění kationtů. Jestliže je vzorek rozpustný ve vodě, potom přítomnost některých kationtů vylučují přítomnost některých aniontů.

Např. je-li ve vzorku dokázána přítomnost Ca²⁺, nemůže být v roztoku vzorku síran

nebo uhličitán. Podobně, je-li prokázána v roztoku vzorku přítomnost Ag^{1+} , nemůže být vzorek chlorid, bromid, jodid, fosforečnan, siřičitan, chroman, uhličitán.

V případě, že vzorek neobsahuje barevné kationty, lze podle zbarvení roztoku usoudit na přítomnost některých aniontů. Bezbarvé roztoky vzorků nemohou tyto anionty obsahovat:

CrO_4^{2-}	žluté zbarvení
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	oranžové zbarvení
MnO_4^{1-}	fialové zbarvení.

Pro analytické účely se anionty rozdělují do tří tříd. (V následujícím rozdělení jsou uvedeny jen nejčastěji se vyskytující anionty.)

I. třída aniontů: SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} .

Skupinovými činidly jsou vodné roztoky $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ nebo BaCl_2 a AgNO_3 . (Vlastními činidly jsou Ba^{2+} a Ag^{1+} , které s uvedenými anionty reagují za vzniku nerozpustných solí, s výjimkou Ag_2SO_4 a AgF , které jsou ve vodě rozpustné). **Dále se zkoumá rozpustnost sraženin barnatých solí ve zředěné kyselině chlorovodíkové ($\text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2$) a chování sraženin stříbrných solí po zahřátí.**

Ba^{2+}	Ag^{1+}	reakce sraženiny barnaté soli se zřed. HCl	reakce sraženiny stříbrné soli po zahřátí
$\text{BaSO}_4(\text{s})$ bílá	$\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{aq})$	nerozpustná	sraženina nevzniká
$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$ bílá	$\text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{s})$ žlutá	rozpustná	nemění se
$\text{BaCO}_3(\text{s})$ bílá	$\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s})$ žlutá	rozpustná (uniká CO_2)	zčerná vyloučeným Ag_2O
$\text{BaCrO}_4(\text{s})$ žlutá	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ červenohnědá	rozpustná	nemění se

tabulka 3

II. třída aniontů: Cl^{1-} , Br^{1-} , I^{1-} .

Skupinovým činidlem je vodný roztok AgNO_3 (resp. Ag^{1+} , který s uvedenými anionty reaguje za vzniku nerozpustných -idů. Dále se zkoumá rozpustnost vzniklých sraženin v konc. vodném roztoku amoniaku.

Ag^{1+}	barva	rozpustnost sraženiny v konc. roztoku NH_3
AgCl	bílá	rozpouští se za vzniku $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$
AgBr	nažloutlá	rozpouští se za vzniku $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$
AgI	žlutá	nerozpouští se

tabulka 4

III. třída aniontů: NO_2^{1-} , NO_3^{1-} , MnO_4^{1-} .

Nesrážejí se žádným činidlem. Jejich důkaz je nutné provést specifickými nebo selektivními činidly.

K důkazu aniontů I. a II. třídy často stačí provést jen reakce se skupinovými činidly. Přesto je vhodné (k provedení 100% důkazu) přesvědčit se o přítomnosti zjištěného aniontu i jeho reakcí se specifickým nebo selektivním činidlem.

2.6.1. Důkaz aniontů selektivními a specifickými činidly.

1. Anionty I. třídy.

Důkaz SO_4^{2-}

Síranový anion se dokazuje jako BaSO_4 .

Důkaz PO_4^{3-}

Molybdenová soluce sráží žlutou sraženinu molybdátofosforečnanu amonného. Koncentrované roztoky fosforečnanů poskytují sraženinu již za studena, zředěnější při zahřátí na 40 °C, velmi zředěné teprve po několika hodinách. Molybdátofosforečnan oxiduje benzidin na benzidinovou modř a sám se redukuje na molybdenovou modř (dvojitě modré zbarvení).

Důkaz CO_3^{2-}

Vodný roztok chloridu rtuťnatého sráží bílou sraženinu HgCO_3 .

Důkaz CrO_4^{2-}

Kyselina chromotropová vytváří po přidání kapky konc. HNO_3 ke vzorku fialově červený roztok. Difenyلكarbazid nebo difenyلكarbazon po okyselení vzorku zřed. H_2SO_4 fialově červené zbarvení vytřepatelné do amylalkoholu.

2. Anionty II. třídy.

Důkaz Cl^{-}

Provádí se dusičnanem stříbrným. Vzniklá sraženina AgCl se rozpouští již ve zředěném amoniaku.

Důkaz Br^{-}

Konc. kyselina sírová rozkládá bromidy za vývoje bromovodíku a hnědých par bromu. Podobně konc. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{MnO}_2$ vyvíjejí za tepla červenohnědý brom.

Důkaz I^{-}

Konc. kyselina sírová již za studena oxiduje jodidy, vznikají fialové páry jodu. Podobně i konc. kys. dusičná.

3. Anionty III. třídy.

Důkaz NO_2^{-}

Rhodanid draselný vytváří v okyselených roztocích dusitanů červené zbarvení. Brucin v prostředí zředěné kyseliny sírové se barví červeně.

Důkaz NO_3^{-}

Difenyلكamin v konc. kyselině sírové se barví roztoky dusičnanů intenzívně modře. Brucin se v prostředí konc. kyseliny sírové barví červeně (zbarvení přechází v oranžové a žluté)

Důkaz MnO_4^{-}

Na filtrační papír dáme kapku roztoku manganistanu. Ve vláknině papíru nastane redukce na MnO_2 . Po přidání kapky benzidinu v kyselině octové, vznikne modrá skvrna.

2.7. Otázky a úkoly.

1. Co znamená důkaz látky a stanovení látky.
2. Co je analytický vzorek a jaké požadavky na něj klademe?
3. Které požadavky musí splňovat chemické reakce používané v analytické chemii?
4. Co jsou skupinové, selektivní a specifické reakce?
5. Co jsou skupinová, selektivní a specifická činidla?
6. Co jsou analytické třídy?
7. Podle čeho se rozdělují kationty do analytických tříd?
8. Podle čeho se rozdělují anionty do analytických tříd?
9. Čím se liší reakce "na suché cestě" od reakcí "na mokré cestě"?
10. Kterou zkouškou na suché cestě dokážete přítomnost: K^{1+} , Ca^{2+} , ClO_3^{1-} , PO_4^{3-} , hydrátu, organické sloučeniny, CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , Br^{1-} , I^{1-} . Jaké jsou pozorované změny při těchto zkouškách?
11. Vysvětlíte způsoby důkazu NH_4^{1+} .
12. Kterými organickými činidly lze dokázat: Al^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , K^{1+} ?
13. Vodný roztok draselné soli má oranžovou barvu. O jakou látku se jedná?
14. Vodný roztok dusičnanu má modrou barvu. O jakou látku se jedná?
15. Roztok vzorku tvoří s Ba^{2+} bílou sraženinu, která se po přidání zřed. HCl rozpustí za vzniku CO_2 . Krystalek této látky barví oxidační plamen fialově. O jakou látku se jedná?
16. Roztok vzorku tvoří s Čugajevovým činidlem červenou sraženinu a difenylamin v konc. H_2SO_4 zbarví modře. O jakou látku se jedná?
17. Roztok vzorku tvoří s kyselinou chromotropovou v přítomnosti octanu sodného zelený roztok a reakcí s Ag^{1+} vzniká bílá sraženina rozpustná v koncentrovaném roztoku amoniaku. O jakou látku se jedná?

3. Kvantitativní chemická makroanalýza anorganických sloučenin.

Kvantitativní chemickou analýzou se stanovuje obsah jednotlivých látek ve vzorku. Kvantitativní chemická analýza je založena na acidobazických, srážecích, redoxních a komplexotvorných přeměnách stanovovaných látek ve vzorku.

Nejčastější metody (= způsoby práce) používané v kvantitativní chemické analýze jsou:

1. odměrné stanovení (= titrace, volumetrie)
2. vážkové stanovení (= gravimetrie).

Vážkové stanovení je založené na srážecích přeměnách vzorku. Při vážkovém stanovení přidáváme ke vzorku nadbytek činidla a stanovovaná látka se v podobě sraženiny oddělí od ostatních látek. Z hmotnosti vyloučené a vody zbavené sraženiny vypočítáme obsah (= hmotnost nebo hmotnostní zlomek) stanovované látky.

Odměrné stanovení využívá všechny chemické přeměny vzorku. Při odměrném stanovení přidáváme k roztoku vzorku odměrný roztok činidla pouze do skončení chemické reakce (do bodu ekvivalence) a ze spotřeby odměrného činidla a jeho známé koncentrace vypočítáme obsah (= hmotnost nebo koncentraci) stanovované látky.

Protože vážkové stanovení vyžaduje dokonalé vysušení sraženiny v elektrické sušárně nebo pícce a přesné změření její hmotnosti (nejméně na 4 desetinná místa), je její praktické provádění časově a přístrojově náročné. Odměrné stanovení je naopak rychlé a nevyžaduje žádné přístrojové vybavení.

3.1. Odměrná (= titrační) analýza.

3.1.1. Měření hmotnosti a objemu v odměrné analýze.

Měření hmotnosti a objemu jsou nejdůležitější činnosti v provádění odměrné analýzy. Hmotnost pevných látek musí být měřena na analytických vahách s přesností $\pm 0,0002$ gramu. Objem kapalných látek se měří s přesností $\pm 0,1$ ml.

3.1.1.1. Měření hmotnosti na analytických vahách.

Práce s analytickými vahami – viz skripta *Laboratorní cvičení pro studenty Gymnázia v Duchcově*. Jsou dva způsoby přesného navážení požadované hmotnosti pevné látky:

1. přímý způsob (= přímé vážení)
2. diferenční způsob (= diferenční vážení).

Při přímém vážení se nejprve zváží prázdná váženka a potom se na ní přidává látka do požadované hmotnosti. Přímý způsob je poměrně zdlouhavý, a proto málo používaný.

Při diferenčním vážení se na laboratorních předvážkách nejprve zjistí přibližná hmotnost váženky. Na ní se nasype požadovaná přibližná hmotnost látky. Na analytických vahách potom přesně změříme hmotnost váženky s látkou a posléze přesně změříme hmotnost prázdné váženky (popř. i se zbytky látky, pokud několik krystalků ulpělo na její stěně). Z rozdílu přesných hmotností "plné" váženky a "prázdné" váženky vypočítáme hmotnost látky. Diferenční způsob měření hmotnosti bývá v pracovním návodu vyjádřen ustáleným slovním spojením, např.: "navážte **asi 0,5 g látky přesně**". **Diferenční způsob měření hmotnosti je rychlejší, a proto používanější.**

3.1.1.2. Měření objemu.

K měření objemu kapalin používáme výlučně odměrné nádoby. Protože kapaliny při zahřívání svůj objem zvětšují a při ochlazení zmenšují, je nutné při některých obzvlášť přesných měřeních objemu měřit i teplotu kapaliny a změřený objem korigovat. **Na odměrných nádobách je proto vyznačena také teplota, při které jsou kalibrovány. Obvykle to bývá 20 °C.**

Odměrné nádoby jsou v zásadě dvojího druhu. Nádoby kalibrované na dolítí se označují **In**. Znamená to, že jestliže se taková nádoba naplní po značku, obsahuje přesně ten objem kapaliny, který je na ní uvedený. Odměrné nádoby kalibrované na vylití se označují **Ex**. Znamená to, že objem označený na nádobě získáme vylitím kapaliny z této nádoby naplněné po danou značku. Nejpřesnější **odměrné nádoby jsou odměrné baňky, pipety a byřety.**

Odměrné baňky jsou kuželové baňky s plochým dnem. Mají úzké hrdlo se značkou (= ryskou) po celém obvodu hrdla. **Používají se** k přesnému měření objemů **při přípravě roztoků. Jsou kalibrované na dolítí** a je jimi možné měřit pouze objem, který je na baňce uvedený (nejčastěji 50, 100, 200, 250, 500, 1 000 a 2 000 ml). Kapaliny v baňce má být tolik, aby se meniskus hladiny svým spodním okrajem dotýkal rysky, přičemž ryska musí být pozorována ve výšce očí.

Pipety se používají k přesnému odměřování malého objemu kapalin (ve výjimečných případech může pipetu nahradit méně přesná odměrná zkumavka). Pipety jsou skleněné trubičky, na obou koncích zúžené. **Jsou nedělené a dělené.**

Nedělené pipety jsou kalibrované pouze na jeden objem, který je uveden na jejich rozšířené střední části (nejčastěji 2, 5, 10, 20, 25, 50 a 100 ml).

Dělené pipety jsou opatřené stupnicí rozdělenou na desetiny, popř. setiny ml. **Číslování** označující objem **začíná zdola**.

Pipetu ponořujeme do kapaliny jen spodní částí a kapalinu nasáváme ústy poněkud nad značku. Mírným uvolněním ukazováčku necháme přebytečnou kapalinu vytéci zpět do nádoby, až je meniskus v rovině požadované značky. Takto naplněnou pipetu potom přeneseme opatrně nad nádobu, do které chceme odměřený objem nalít a kapalinu necháme volně vytékat. **Výtok kapaliny z pipety nikdy neurychlujeme**, např. vyfukováním. Protože **pipety jsou kalibrovány na vylití, poslední kapka**, která ulpí ve výtokovém otvoru, **již není součástí určeného objemu. Jedovaté a žíravé látky nikdy nenasáváme do pipety ústy, ale pouze speciálním balónkem!**

Byrety jsou dlouhé skleněné trubice, dole zúžené a uzavřené zábrusovým kohoutem. **Číslování** označující objem **začíná shora**. **Byrety se používají k přesnému odměřování malých objemů** a především **ke zjišťování spotřeby činidla při titraci**. Jsou různých objemů (nejčastěji 10, 25 a 50 ml). Při měření objemu musí být byrety připevněné svisle ke stojanu. Objem bezbarvých kapalin zjišťujeme podle polohy nejnižšího bodu menisku, objem neprůhledných kapalin podle horního okraje menisku. Oči přitom musí být ve výšce hladiny. Při přípravě byrety k provozu je nutné zaplnit kapalinou i část pod výpustným kohoutem a přebytečnou kapku otřít filtračním papírem. **Byrety jsou kalibrovány na vylití**. V analytických laboratořích se často používají automatické byrety. Při jejich plnění pomocí balónku se meniskus automaticky ustálí v nulové poloze.

3.1.2. Princip titrace.

Titrace je metoda kvantitativní analytické chemie, **kteřou se stanovuje neznámá molární koncentrace nebo hmotnost látky v roztoku, reakcí s roztokem jiné látky o známé molární koncentraci**.

Roztok obsahující látku o neznámé molární koncentraci nebo hmotnosti se nazývá **vzorek**. Látko, jejíž množství (molární koncentraci nebo hmotnost) ve vzorku stanovujeme se nazývá **stanovovaná složka (ss)**. Roztok látky se známou molární koncentrací, kterým se stanovení provádí se nazývá **odměrné činidlo (= odměrný roztok) (č)**.

Podstatou titrace je postupné přidávání činidla k přesně změřenému objemu vzorku, až přidané množství (= objem) činidla právě beze zbytku zreaguje se stanovovanou látkou. To znamená, až ve výsledné směsi jsou pouze produkty reakce. Ze změřeného objemu spotřebovaného činidla **lze spočítat hmotnost i molární koncentraci stanovované složky**:

$$m(ss) = V(\check{c}) \cdot c(\check{c}) \cdot M(ss) \cdot F_t$$

$$c(ss) = \frac{V(\check{c}) \cdot c(\check{c}) \cdot F_t}{V(ss)}$$

$$F_t = \frac{v(ss)}{v(\check{c})}$$

Kromě hmotnosti a látkové koncentrace stanovované složky, lze ze změřeného objemu činidla vypočítat i hmotnostní zlomek nebo látkové množství stanovované složky:

$$w(ss) = \frac{V(\check{c}) \cdot c(\check{c}) \cdot M(ss) \cdot F_t}{m(\text{navážky})}$$

$$n(ss) = V(\check{c}) \cdot c(\check{c}) \cdot F_t$$

Z principu titrace vyplývá, že **při každé titraci je důležité, aby prováděná chemická reakce proběhla jednoznačně a kvantitativně.** To znamená úplně ve směru k produktům (rovnovážná konstanta prováděné reakce musí být značně vysoká. Rovněž je nezbytné, **aby prováděná reakce proběhla velmi rychle, prakticky okamžitě.** Reakce probíhající mezi činidlem a stanovovanou látkou může být acidobazická, redoxní, komplexotvorná nebo srážecí. Podle druhu reakce (a dalších kritérií se titrace rozdělují):

Metoda	Typ reakce	Činidlo	Název stanovení	Stanovované látky
TITRACE	acidobazická	kyselina	acidimetrie	zásady
		zásada	alkalimetrie	kyseliny
	redoxní	KMnO ₄	manganometrie	redukovadla
		K ₂ Cr ₂ O ₇	bichromatometrie	redukovadla
	srážecí	AgNO ₃	argentometrie	Cl ¹⁻ , Br ¹⁻ , I ¹⁻
		KCNS		Ag ¹⁺
	komplexotvorná	chelaton III	chelatometrie	kationty kovů (<i>tabulka 9</i>)

tabulka 5

Při každé titraci je rozhodující přesně zjistit, zda všechno (po kapkách) přidávané činidlo právě a beze zbytku zreagovalo s veškerou stanovovanou látkou ve vzorku. Je nezbytné **zjistit bod ekvivalence. Bod ekvivalence je stav soustavy, kdy veškerá stanovovaná látka ve vzorku právě beze zbytku zreagovala s přidávaným odměrným činidlem.** To znamená, že reagující složky – stanovovaná složka a odměrné činidlo – jsou v soustavě obsažené právě ve stechiometrických poměrech odpovídajících stechiometrickým koeficientům chemické rovnice prováděné chemické reakce.

Při acidobazických titracích se ke zjištění bodu ekvivalence používají acidobazické indikátory, při redoxních titracích redoxní indikátory, při komplexotvorných titracích metalochromní indikátory. Při srážecích titracích se ke zjištění bodu ekvivalence používají tři typy indikátorů: srážecí (v bodě ekvivalence utvoří reakcí s činidlem sraženinu odlišné barvy než je sraženina produktu titrace – např. K₂CrO₄), barevné (v bodě ekvivalence utvoří s činidlem barevnou sloučeninu – např. síran železnatoamonný) a adsorpční (v bodě ekvivalence se adsorbují na sraženině za současné změny barvy – např. žlutozelený fluorescein v bodě ekvivalence mění barvu na růžovofialovou).

Nejpoužívanější acidobazické indikátory:

Acidobazický indikátor	Mez přechodu	Zbarvení K/Z	Příprava
Červeň fenolová	6,8-8,4	žlutá-červená	0,1% v 20% eth.
Červeň kresolová	7,2-8,8	žlutá-červená	0,1% v 20% eth.
Červeň methylová	4,4-6,2	červená-žlutá	0,1% v 60% eth.
Červeň neutrální	6,8-8,0	červená-žlutá	0,1% v 60% eth.
Fenolftalein	8,2-10,0	bezbarvý-červenofialový	0,1% v 60% eth.
Kongočerveň	3,0-5,2	modrofialová-červená	0,1% ve vodě
Lakmus		červený-modrý	vodný roztok
Modř bromthymolová	6,0-7,6	žlutá-modrá	0,1% v 20% eth.
Modř thymolová	1,2-2,8-8,0-9,6	červená-žlutá-modrá	0,1% v 20% eth.
Oranž methylová	3,1-4,4	červenooranžová-žlutá	0,1% v 20% eth.
Thymoftalein	9,3-10,5	bezbarvá-modrá	0,1% v 90% eth.

tabulka 6

Podrobnosti o dalších indikátorech jsou uvedené v kapitolách věnovaných jednotlivým skupinám titrací.

3.1.3. Příprava odměrných roztoků.

Koncentrace odměrného činidla musí být co známa co nejpřesněji. **Chemikálie používané k přípravě odměrných roztoků však nejsou vždy dostatečně chemicky čisté** (obsahují příměsi jiných látek). **Proto je nutné přesnou koncentraci činidla dodatečně stanovit pomocí tzv. základní látky (= standardu).** Základní látky jsou chemikálie čistoty alespoň 99,99 %. Označují se p.a. (= pro analýzu). Musí být stále na vzduchu a nesmějí být hygroskopické. Ze základních látek lze (při jejich navážení s přesností $\pm 0,0002$ g) připravit roztoky o přesně známé a stále koncentraci. **Přesná koncentrace odměrného činidla se stanovuje titrací odměrného činidla se základní látkou.**

Název stanovení	Činidlo	Základní látka
Acidimetrie	0,1M HCl 0,2M HCl 1,0M HCl	NaHCO ₃ , KHCO ₃ , bezvodý Na ₂ CO ₃ , Na ₂ B ₄ O ₇ .10 H ₂ O
Alkalimetrie	0,1M NaOH 0,2M NaOH 1,0M NaOH	(COOH) ₂ .2H ₂ O
Manganometrie	0,02M KMnO ₄	(COOH) ₂ .2H ₂ O, šťavelan sodný
Bichromatometrie	0,017M K ₂ Cr ₂ O ₇ 0,02M K ₂ Cr ₂ O ₇	je základní látkou
Argentometrie	0,05M AgNO ₃ 0,1M AgNO ₃	NaCl
	0,05M NaCl 0,1M NaCl 0,1M KCNS	je základní látkou AgNO ₃
Chelatometrie	0,05M chelaton III	je základní látkou

tabulka 7

Koncentrace odměrného činidla se nemusí dodatečně kontrolovat pokud je roztok připraven z tzv. normanalu. Normanaly se dodávají v podobě roztoku nebo přesné hmotnosti tuhé látky. Po rozpuštění a doplnění destilovanou vodou na předepsaný objem vznikne roztok s koncentrací uvedenou na obalu normanalu.

Titrací se základní látkou **přesně stanovená koncentrace odměrného činidla se** buď **přímo zapisuje do veličinové rovnice** pro výpočet stanovované složky **nebo se vyjadřuje faktorem odměrného činidla F_c , který se do čitatele veličinové rovnice zapíše jako další člen.** Faktor odměrného činidla je číslo, které je podílem skutečné a teoretické koncentrace činidla a teoretické koncentrace:

$$F_c = \frac{c_{skutečná}}{c_{teoretická}}$$

Zpravidla se pohybuje kolem jednotky. Je větší než jedna, je-li koncentrace roztoku činidla větší než jsme původně připravovali a menší, je-li koncentrace roztoku činidla menší než původně zamýšlená koncentrace. Je vhodné faktor činidla zapsat i na zásobní láhev s činidlem.

3.1.4. Příklady odměrných stanovení.

3.1.4.1. Acidimetrie.

Acidimetrií lze stanovit např. koncentraci hydroxidů nebo uhličitánů nebo hydrogenuhlíčanů alkalických kovů. Nepřímou titrací lze stanovit i nerozpustné uhličitany kovů alkalických zemin. Při stanovení se jako indikátory nejčastěji používají methylová oranž nebo methylová červeň.

Stanovení koncentrace roztoku alkalického hydroxidu a stanovení hmotnostního zlomku hydroxidu v látce technické čistoty:

Rovnice:



Pomůcky:

pomůcky pro titraci (= titrační baňka, byreta, stojan, držák, stojan, křížová svorka), pipeta, kádinka, odměrný válec.

Chemikálie:

roztok hydroxidu sodného nebo draselného o neznámé koncentraci, kyselina chlorovodíková ($c = 0,1 \text{ M}$), destilovaná voda, acidobazický indikátor methyloranž nebo methylčerveň.

Postup:

1. Sestavte aparaturu pro titraci.
2. Naplňte byretu k nulové značce odměrným činidlem, včetně prostoru pod výpustným kohoutem.
3. Odměřte přesně 10,00 ml vzorku, nalijte do titrační baňky a zředte destilovanou vodou asi na 50 ml.
4. Ke vzorku v titrační baňce přidejte 3 – 4 kapky acidobazického indikátoru.
5. Titrujte odměrným činidlem do dosažení bodu ekvivalence (výsledná barva indikátoru oranžově červená).

Titraci proveďte nejméně čtyřikrát. Při první – orientační – titraci zjistíte přibližnou spotřebu činidla k dosažení bodu ekvivalence. V dalších nejméně třech již přesných titracích se spotřeba odměrného činidla v jednotlivých měřeních nesmí od sebe lišit o více než 0,2 ml. Ze tří přesných titrací spočítejte průměrnou spotřebu odměrného činidla, dosadte tuto hodnotu do veličinové rovnice a vypočítejte molární koncentraci stanovované složky.

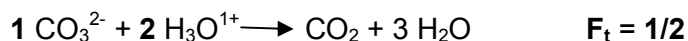
Výsledky:

Zapište objemy činidla spotřebovaného k dosažení bodu ekvivalence v jednotlivých měřeních, proveďte výpočet molární koncentrace stanovované složky a zapište ji.

Při **stanovení hmotnostního zlomku hydroxidu alkalického kovu v látce technické čistoty** je nutné nejprve vypočítat hmotnost látky potřebnou pro přípravu 100 ml 0,1M zásobního roztoku, navážit přibližnou vypočítanou hmotnost s přesností na 0,1 mg, v odměrné baňce připravit 100 ml zásobního roztoku a titrovat 10,00 ml ze zásobního roztoku. Při výpočtu hmotnostního zlomku nezapomenout, že je titrována pouze desetina navážené hmotnosti.

Stanovení hmotnostního zlomku uhličitanu nebo hydrogenuhličitanu alkalického kovu v chemikálii technické čistoty:

Vodné roztoky uhličitánů alkalických kovů jsou v důsledku hydrolyzy zásadité a chovají se jako dvojsytné zásady. Jejich stanovení odměrným roztokem 0,1M HCl lze zapsat chemickou rovnicí:



Vodné roztoky hydrogenuhličitánů alkalických kovů jsou v důsledku hydrolyzy zásadité a chovají se jako jednosytné zásady. Jejich stanovení odměrným roztokem 0,1M HCl lze zapsat chemickou rovnicí:



Asi 0,5 uhličitanu nebo 1 g hydrogenuhličitanu naváženého přesně rozpustíte asi v 50 ml destilované vody. Roztok nalijte do odměrné baňky a připravte 100 ml zásobního roztoku, který obsahuje navážené množství uhličitanu nebo hydrogenuhličitanu. Z něho odebírejte pro jednotlivé titrace 10 ml do titrační baňky. K 10 ml vzorku v titrační baňce přidejte asi 20 ml destilované vody a několik kapek methylové červeně nebo methylové oranže. Titrujte do červeného zbarvení roztoku. Potom je nutné roztok krátce povařit pro odstranění CO₂, který v roztoku vytváří H₂CO₃. Její přítomnost je příčinou pomalé změny zbarvení indikátoru v bodě ekvivalence. Po odstranění H₂CO₃ a vychladnutí roztoku se zbarvení indikátoru opět změní z červeného na žluté. Potom se dále titruje do červeného zbarvení indikátoru. Po zjištění přibližné spotřeby odměrného činidla je vhodné v dalších titracích povaření a ochlazení roztoku provést již těsně před dosažením bodu ekvivalence.

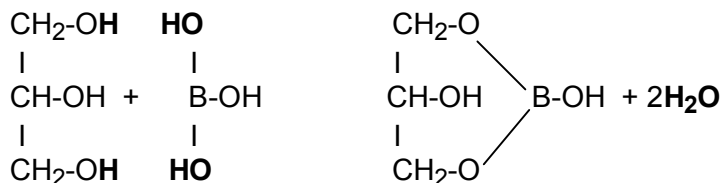
Při výpočtu nezapomeňte, že titrujete vždy pouze 0,1 z celkového objemu zásobního roztoku, a tedy stanovujete pouze 0,1 z celkové hmotnosti rozpuštěné látky.

1 ml 0,1M HCl odpovídá	3,6946 mg Li ₂ CO ₃
	6,9103 mg K ₂ CO ₃
	10,012 mg KHCO ₃
	5,2994 mg Na ₂ CO ₃ bezv.
	7,1010 mg Na ₂ CO ₃ · 2 H ₂ O
	14,307 mg Na ₂ CO ₃ · 10 H ₂ O
	8,4007 mg NaHCO ₃

3.1.4.2. Alkalimetrie.

Alkalimetrií lze stanovit koncentraci anorganických i organických kyselin. Při stanovení koncentrace silných kyselin se jako indikátory používají zpravidla methylová oranž nebo methylová červeně. Při stanovení slabých kyselin (kdy roztok vzniklé soli je v důsledku hydrolyzy zásaditý) se jako indikátor používá fenolftalein (nebo jiný s barevným přechodem v zásaditém pH). Při stanovení velmi slabých kyselin, např. kyseliny trihydrogenborité, je nutné nejprve jejich schopnost odštěpovat kationty vodíku zesílit. Kyselina trihydrogenboritá je

velmi slabá kyselina, která se vodných roztocích chová jako jednosytná. Její disociační konstanta je velmi malá ($K_{HA} = 5,8 \cdot 10^{-10}$) a proto její přímá titrace hydroxidem je neuskutečnitelná. Pro stanovení této kyseliny se využívá její schopnosti tvořit s vícesytnými alkoholy nebo monosacharidy silnější komplexní kyseliny, které lze titrovat na fenolftalein jako indikátor. Např. s glycerolem vzniká kyselina o složení:

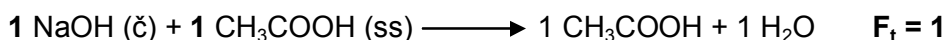


Navážené množství kyseliny borité (asi 0,5 – 0,7 g přesně) rozpustíte asi v 50 ml destilované vody. Roztok nalijte do odměrné baňky a připravte 100 ml zásobního roztoku kyseliny borité, který obsahuje navážené množství kyseliny borité. Z něho odebírejte pro jednotlivé titrace 10 ml do titrační baňky. K 10 ml vzorku v titrační baňce přidejte asi 10 ml glycerolu a několik kapek fenolftaleinu. Titrujte do světle fialového zbarvení roztoku. Při výpočtu nezapomeňte, že titrujete vždy pouze 0,1 z celkového objemu zásobního roztoku, a tedy stanovujete pouze 0,1 z celkové hmotnosti rozpuštěné látky.

1 ml 0,1M NaOH (nebo KOH) odpovídá 6,1833 mg H_3BO_3

Alkalimetrické stanovení kyseliny octové v octě:

Rovnice:



Pomůcky

pomůcky pro titraci (= titrační baňka, byreta, stojan, držák, stojan, křížová svorka), odměrná baňka, pipeta, odměrná zkumavka, kádinka, laboratorní předvážky, analytické váhy, váženka.

Chemikálie:

NaOH (c = 0,1 M), fenolftalein, ocet, destilovaná voda

Postup:

1. Z údaje výrobce o obsahu kyseliny octové v obchodním octě (4 nebo 8 %) vypočítejte objem octa potřebný na přípravu 100 ml zásobního roztoku $c \approx 0,1$ M.
2. Vypočítaný objem octa odměřte odměrnou zkumavkou, přelijte do zvážené váženky a zvažte s přesností na 0,1 mg.
3. Navážený vzorek přelijte a kvantitativně spláchněte do odměrné baňky 100 ml a dolijte destilovanou vodou po značku. Tak vznikne zásobní roztok obsahující naváženou hmotnost kyseliny octové.
4. Sestavte aparaturu pro titraci.
5. Ze zásobního roztoku odpipetujte 10 ml do titrační baňky a přidejte 3 – 4 kapky fenolftaleinu.
6. Titrujte odměrným roztokem NaOH, až se bezbarvý roztok právě zbarví trvale slabě červenofialově.

Titraci provedte nejméně čtyřikrát. Při první – orientační – titraci zjistíte přibližnou spotřebu činidla k dosažení bodu ekvivalence. V dalších nejméně třech již přesných titracích se spotřeba odměrného činidla v jednotlivých měřeních nesmí od sebe lišit o více než 0,2 ml. Ze tří přesných titrací spočítejte průměrnou spotřebu odměrného činidla, dosadte tuto hodnotu do veličinových rovnic a vypočítejte hmotnostní zlomek stanovované složky. Při vý-

počtu nezapomeňte, že titrujete vždy pouze 0,1 z celkového objemu zásobního roztoku, a tedy stanovujete pouze 0,1 z celkové hmotnosti rozpuštěné látky.

Výsledky:

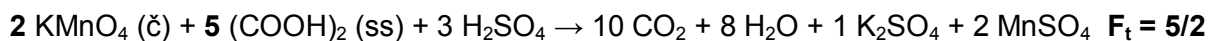
Zapište objemy činidla spotřebovaného k dosažení bodu ekvivalence v jednotlivých měřeních, proveďte výpočet hmotnostního zlomku stanovované složky a zapište ji.

3.1.4.3. Manganometrie.

Manganometrií lze stanovit koncentraci např. kyseliny šťavelové, koncentraci železnatých solí nebo koncentraci peroxidu vodíku, které se provádí stejně jako stanovení koncentrace roztoku kyseliny šťavelové.

Stanovení molární koncentrace roztoku kyseliny šťavelové:

Rovnice:



Pomůcky:

pomůcky pro titraci (= titrační baňka, byreta, stojan, držák, stojan, křížová svorka), nebo pipeta, kádinka, odměrný válec.

Chemikálie:

roztok kyseliny šťavelové o neznámé koncentraci, kyselina sírová ($w = 20 \%$), roztok manganistanu draselného ($c = 0,02 \text{ M}$).

Postup:

1. Sestavte aparaturu pro titraci.
2. Naplňte byretu k nulové značce odměrným činidlem, včetně prostoru pod výpustným kohoutem.
3. Odměřte přesně 10,00 ml vzorku, nalijte do titrační baňky a přidejte asi 30 ml roztoku kyseliny sírové.
4. Titrujte odměrným činidlem do dosažení bodu ekvivalence (= vzniku slabě růžového zbarvení obsahu titrační baňky, které je trvalé i po protřepání).

Titraci proveďte nejméně čtyřikrát. Při první – orientační – titraci zjistíte přibližnou spotřebu činidla k dosažení bodu ekvivalence. V dalších nejméně třech již přesných titracích se spotřeba odměrného činidla v jednotlivých měřeních nesmí od sebe lišit o více než 0,2 ml.

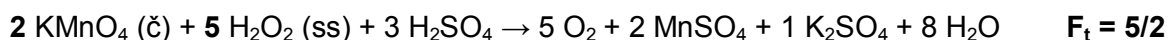
5. Ze tří přesných titrací spočítejte průměrnou spotřebu odměrného činidla, dosadte tuto hodnotu do veličinové rovnice a vypočítejte molární koncentraci stanovované složky.

Výsledky:

Zapište objemy činidla spotřebovaného k dosažení bodu ekvivalence v jednotlivých měřeních, proveďte výpočet molární koncentrace stanovované složky a zapište ji.

Stanovení molární koncentrace roztoku peroxidu vodíku:

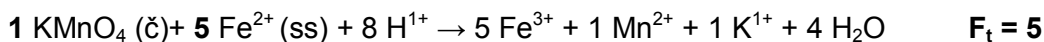
Rovnice:



K 1 ml roztoku peroxidu vodíku přidejte 20 ml 20% kyseliny sírové a titrujte 0,02M roztokem manganistanu draselného do slabě růžového zbarvení, které je trvalé.

Stanovení hmotnosti a hmotnostního zlomku železa v FeSO₄·7H₂O:

Rovnice:



Pomůcky

pomůcky pro titraci (= titrační baňka, byreta, stojan, držák, stojan, křížová svorka), odměrná baňka, pipeta, odměrný válec, kádinka, laboratorní předvážky, analytické váhy, lodička na vážení.

Chemikálie:

manganistan draselný (c = 0,02 M), kyselina sírová (konc.), kyselina sírová (w = 20 %), kyselina trihydrogenfosforečná (ρ = 1,7 g/ml), destilovaná voda.

Postup:

1. Do navažovací nádoby navažte asi 2,78 g heptahydrátu síranu železnatého přesně.
2. Do odměrné baňky 100 ml odměřte odměrným válcem 40 ml 20% kyseliny sírové.
3. Síran železnatý rozpustíte v kádince asi ve 40 ml destilované vody a roztok nalijte ke kyselině sírové v odměrné baňce.
4. Doplníte 20% kyselinou sírovou po rysku. Tak vznikne zásobní roztok obsahující ve 100 ml naváženou hmotnost síranu železnatého.
5. Sestavte aparaturu pro titraci.
6. K 10 nebo 5 ml vzorku v titrační baňce přidejte asi 30 ml destilované vody, 5 ml koncentrované kyseliny sírové a 5 ml koncentrované kyseliny trihydrogenfosforečné. (Kyselina trihydrogenfosforečná váže Fe³⁺ do bezbarvého komplexu a tím se zvýrazní barevný přechod v bodě ekvivalence.)
7. Titrujte, až se bezbarvý roztok právě zbarví trvale růžově.

Titraci provedte nejméně čtyřikrát. Při první – orientační – titraci zjistíte přibližnou spotřebu činidla k dosažení bodu ekvivalence. V dalších nejméně třech již přesných titracích se spotřeba odměrného činidla v jednotlivých měřeních nesmí od sebe lišit o více než 0,2 ml. 9. Ze tří přesných titrací spočítejte průměrnou spotřebu odměrného činidla, dosadte tuto hodnotu do veličinových rovnic a vypočítejte hmotnost a hmotnostní zlomek stanovované složky. Při výpočtu nezapomeňte, že titrujete vždy pouze 0,1 nebo 0,05 (1/20) z celkového objemu zásobního roztoku, a tedy stanovujete pouze 0,1 nebo 0,05 (1/20) z celkové hmotnosti rozpuštěné látky.

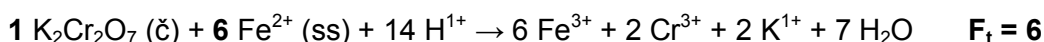
Výsledky:

Zapište objemy činidla spotřebovaného k dosažení bodu ekvivalence v jednotlivých měřeních, provedte výpočet hmotnosti a hmotnostního zlomku stanovované složky a zapište je.

3.1.4.4. Bichromatometrie.

Bichromatometrií lze stanovit např. koncentraci železnatých solí:

Rovnice:



Stanovení hmotnosti a hmotnostního zlomku železa v FeSO₄·7H₂O:

Do odměrné baňky 100 ml odměřte odměrným válcem 40 ml 20% kyseliny sírové. Síran železnatý (asi 2,78 g přesně) rozpustíte v kádince asi ve 40 ml 20% kyseliny sírové. Roztok nalijte ke kyselině sírové v odměrné baňce a doplňte destilovanou vodu po rysku. Tak vznikne zásobní roztok obsahující ve 100 ml naváženou hmotnost síranu železnatého. K 10 nebo 5 ml vzorku v titrační baňce přidejte asi 30 ml destilované vody, 5 ml koncentrované kyseliny sírové, 5 ml koncentrované kyseliny trihydrogenfosforečné a 3 kapky difenylaminu.

(Kyselina trihydrogenfosforečná váže Fe^{3+} do bezbarvého komplexu a tím se zvýrazní barevný přechod indikátoru v bodě ekvivalence.)

Titrujte, až se bezbarvý roztok právě zbarví trvale modrofialově. Při výpočtu nezapomeňte, že titrujete vždy pouze 0,1 nebo 0,05 (1/20) celkového objemu zásobního roztoku, a tedy stanovujete pouze 0,1 nebo 0,05 (1/20) z celkové hmotnosti rozpuštěné látky.

3.1.4.5. Argentometrie.

Argentometrií lze stanovit koncentraci halogenidů i koncentraci stříbrných sloučenin (viz tabulka 8). Stanovení halogenidů je příkladem srážecí reakce. **Při srážecích titracích se často ke zjištění bodu ekvivalence používají srážecí indikátory.** Příkladem je stanovení chloridů ve vzorku podle MOHRA. Srážecím indikátorem je v tomto případě chroman draselný. Nejdříve se při tomto stanovení sráží méně rozpustný bílý chlorid stříbrný a až po jeho kvantitativním vyloučení v bodu ekvivalence se začne srážet rozpustnější červenohnědý chroman stříbrný.

Stanovení chloridů v minerální vodě podle MOHRA:

Rovnice:



Pomůcky:

pomůcky pro titraci (= titrační baňka, byreta, stojan, držák, stojan, křížová svorka), odměrná zkumavka, pipeta, kádinka.

Chemikálie:

minerální voda obsahující chloridy, roztok dusičnanu stříbrného ($c = 0,1 \text{ M}$), roztok chromanu draselného ($w = 5 \%$), destilovaná voda.

Postup:

1. Sestavte aparaturu pro titraci.
2. Naplňte byretu k nulové značce odměrným činidlem, včetně prostoru pod výpustným kohoutem.
3. Odměřte přesně přiměřený objem vzorku (podle údaje o množství chloridů uvedeném na štítku), nalijte do titrační baňky a přidejte 1,0 ml roztoku chromanu draselného. Případně přidejte destilovanou vodu, aby obsah titrační baňky byl nejméně 10 ml.
4. Titrujte odměrným činidlem do dosažení bodu ekvivalence (= vzniku slabě hnědočerveného zbarvení obsahu titrační baňky, které je trvalé i po protřepání.

Titraci proveďte nejméně čtyřikrát. Při první – orientační – titraci zjistíte přibližnou spotřebu činidla k dosažení bodu ekvivalence. V dalších nejméně třech již přesných titracích se spotřeba odměrného činidla v jednotlivých měřeních nesmí od sebe lišit o více než 0,2 ml.

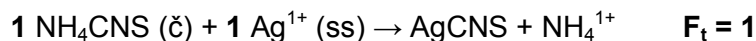
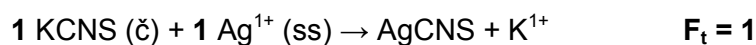
5. Ze tří přesných titrací spočítejte průměrnou spotřebu odměrného činidla, dosadte tuto hodnotu do veličinové rovnice a vypočítejte molární koncentraci stanovované složky a potom hmotnost chloridů ve stanovovaném objemu vzorku. Vypočítejte hmotnost chloridů v 1 litru minerální vody a porovnejte s údajem výrobce na láhvi.

Výsledky:

Zapište objemy činidla spotřebovaného k dosažení bodu ekvivalence v jednotlivých měřeních, proveďte výpočet molární koncentrace stanovované složky a zapište ji.

Při **stanovení stříbrných sloučenin** rhodanidem draselným nebo amonným (0,1M) se ke vzorku přidá 5 ml 6M HNO_3 a 2 ml nasyceného roztoku $\text{NH}_4^+ \text{Fe}^{III} (\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ jako indikátoru. Titruje se tak dlouho, až přechodně vznikající červenohnědé zbarvení v mlékovitě zabarveném roztoku mizí jen pomalu. Od tohoto okamžiku, kdy zpravidla také dochází k

vyvločkování sraženiny, se titruje jen po kapkách, až se roztok viditelně zbarví červeně a zabarvení nezmizí ani po důkladném protřepání. Principem zjištění bodu ekvivalence je reakce nadbytečné kapky CNS^{1-} s Fe^{3+} indikátoru za vzniku intenzivně červeného $\text{Fe}(\text{CNS})_3$.



Příklady argentometrických stanovení

Stanovovaný ion	Činidlo	Indikátor	Prostředí
Cl^{1-}	0,1M AgNO_3	K_2CrO_4	neutrální
	0,1M AgNO_3	fluorescein	neutrální
Br^{1-}	0,1M AgNO_3	K_2CrO_4	neutrální
	0,1M AgNO_3	fluorescein	neutrální
I^{1-}	0,1M AgNO_3	eosin	slabě okyselené kyselinou octovou
	0,1M AgNO_3	fluorescein	neutrální
Ag^{1+}	0,1M KCNS	Fe^{3+}	zředěná HNO_3

tabulka 8

3.1.4.6. Chelatometrie.

Chelatometrií lze stanovit koncentrací kationtů většiny d-prvků. Používá se např. při analýze pitné vody nebo minerálních vod (stanovení tvrdosti nebo celkového složení). **V chelatometrických titracích je faktor titrace vždy roven jedné.** Příklady chelatometrických titrací viz **tabulka 9**.

Tvrdość vody je způsobena rozpuštěnými sloučeninami vápníku a hořčíku (nejčastěji $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, CaSO_4 , MgSO_4). Vysoký obsah těchto látek má především voda pramenitá pocházející z větších hloubek pod zemským povrchem, především vody minerální. **Tvrdość vody je přechodná a trvalá.**

Přechodná tvrdość je způsobena rozpuštěnými hydrogenuhličitaný vápníku a hořčíku. Varem se tyto látky přeměňují na nerozpustné uhličitaný, které se usazují na stěnách nádob, kotlů a potrubí (tzv. kotelní kámen):

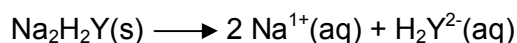


$\text{M} = \text{Ca}, \text{Mg}$

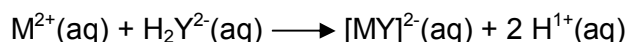
Trvalá tvrdość je způsobena rozpuštěnými síraný vápníku a hořčíku. Varem ji nelze odstranit.

Celkový obsah hydrogenuhličitanů a síranů vápníku a hořčíku udává celkovou tvrdość vody. Vyjadřuje se v mmol/l.

Tvrdość vody se nejčastěji stanovuje titrací chelatonem 3. Chelaton 3 je dvojsodná sůl kyseliny ethylendiamintetraoctové $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$. Chelaton 3 je sůl, a proto jako silný elektrolyt ve vodné roztoku disociuje.



Strukturní jednotka H_2Y^{2-} vystupuje jako ligand vůči kationtům Ca^{2+} a Mg^{2+} . Tyto kationty tvoří centrální část vzniklé komplexní částice:



Tvorbou komplexu $[MY]^{2-}(aq)$ přidáváním roztoku chelatonu 3 jsou z vody postupně odstraňovány volné vápenaté a hořečnaté ionty a převáděny do komplexních částic.

Stav, kdy přidávaný chelaton 3 všechny vápenaté a hořečnaté kationty ve zkoumaném vzorku převedl do komplexních částic je bod ekvivalence.

Při komplexotvorných titracích se k zjištění bodu ekvivalence používají metalochromní indikátory. Metalochromní indikátory jsou organické sloučeniny vytvářející s kationty kovů barevné komplexní sloučeniny, jejichž barva je odlišná od barvy samotného indikátoru. Tyto komplexy jsou méně pevné než komplexy kovů s chelatonem, a proto v bodě ekvivalence, kdy je již veškerý stanovovaný kov převeden do komplexu s chelatonem, se objeví zbarvení volného indikátoru. Zbarvení metalochromních indikátorů většinou závisí na pH zkoumaného vzorku.

K zjištění bodu ekvivalence při stanovení celkové tvrdosti vody se jako indikátor používá eriochromová čern T. Volnými vápenatými a hořečnatými kationty se tento indikátor v zásaditém prostředí zbarví fialově. Při dosažení bodu ekvivalence se barva indikátoru změní na čistě modrou.

Ze spotřeby odměrného činidla lze vypočítat celkovou molární koncentraci vápenatých a hořečnatých kationtů ve vzorku řešením veličinové rovnice:

$$c(Ca^{2+} + Mg^{2+}) = \frac{10^3 \cdot V(\check{c}) \cdot c(\check{c})}{V(\text{vzorku})}$$

Násobením členem 10^3 vyjde molární koncentrace vápenatých a hořečnatých iontů v jednotce **mmol/l**.

Reakce mezi chelatonem 3 a vápenatými a hořečnatými ionty nejlépe probíhá v zásaditém prostředí při $pH = 10$. Proto se ke zkoumanému vzorku vody přidává látka upravující pH na potřebnou hodnotu – tzv. ústojný roztok (pufr).

Pomůcky:

pomůcky pro titraci (= titrační baňka, byreta, stojan, držák, stojan, křížová svorka), odměrná zkumavka, pipeta, kádinka.

Chemikálie:

chelaton 3 ($c = 0,05 \text{ M}$), zkoumaný vzorek – pitná nebo minerální voda, eriochromová čern T (směs eriochromové černě a NaCl v poměru 1 : 100), pufr o $pH = 10$.

Postup:

1. Sestavte aparaturu pro titraci.
2. Naplňte byretu k nulové značce odměrným činidlem, včetně prostoru pod výpustným kohoutem.
3. Odměřte přesně 100,00 ml vzorku (popř. použijte mnohem menší objem vzorku – podle obsahu Ca^{2+} a Mg^{2+}), nalijte do titrační baňky a přidejte 5 ml roztoku pufru a několik krystalků eriochromové černi T. Indikátor v roztoku dokonale rozpustěte! Barva roztoku musí být fialová!
4. Titrujte odměrným činidlem do dosažení bodu ekvivalence (= vzniku čistě modrého zbarvení obsahu titrační baňky, které je trvalé i po protřepání a bez fialového odstínu.

Titraci proveďte nejméně čtyřikrát. Při první – orientační – titraci zjistíte přibližnou spotřebu činidla k dosažení bodu ekvivalence. V dalších nejméně třech již přesných titracích se spotřeba odměrného činidla v jednotlivých měřeních nesmí od sebe lišit o více než 0,2 ml.

5. Ze tří přesných titrací spočítejte průměrnou spotřebu odměrného činidla, dosadte tuto hodnotu do veličinové rovnice a vypočítejte molární koncentraci stanovované složky.

Výsledky:

Zapište objemy činidla spotřebovaného k dosažení bodu ekvivalence v jednotlivých měřeních, proveďte výpočet molární koncentrace stanovované složky a zapište ji.

Při zkoumání minerální vody s vysokým obsahem chloridů, vápníku a hořčíku (viz údaje na štítku) použijte k titraci přiměřeně malý objem vzorku (někdy i jen 1 ml), aby spotřeba činidla k dosažení bodu ekvivalence nebyla příliš vysoká (maximálně 10 ml).

Chelatometrické stanovení vápníku ve vodě se provádí v zásaditém prostředí (pH 12). Jako indikátor se používá murexid (směs murexidu a NaCl v poměru 1 : 100). K vytvoření zásaditého prostředí se používá 2M roztok NaOH. Ca^{2+} s murexidem zbarvují titrovaný roztok červeně. V bodě ekvivalence, kdy se chelatonem 3 váže do komplexu chelaton- Ca^{2+} veškeré Ca^{2+} , uvolněný murexid zbarví titrovaný roztok fialově.

K přiměřenému objemu zkoumaného vzorku v titrační baňce se přidá na špičku nože murexid a dobře rozpustí. Potom je nutné ke vzorku přidat tolik 2M roztoku NaOH, aby měl roztok červenou barvu. Roztok se potom titruje chelatonem 3 až se červená barva právě změní na fialovou. Při stanovení vápníku v minerální vodě je nutné vypočítat hmotnost vápníku v 1 litru minerální vody a porovnat výsledek s údajem výrobce na láhvi.

Stanovení hořčíku v minerální vodě, kde je přítomný spolu s vápníkem, se provádí stejně jako stanovení celkové tvrdosti (Ca^{2+} a Mg^{2+}) – indikátor eriochromová čerň T, amoniakální pufr. Aby bylo možné stanovit látkovou koncentraci pouze Mg^{2+} , je nutné nejprve stanovit celkovou tvrdost (Ca^{2+} a Mg^{2+} dohromady) a potom látkovou koncentraci samotného vápníku (murexid, pH 12). Z rozdílu naměřených hodnot lze vypočítat látkovou koncentraci Mg^{2+} a z ní potom hmotnost Mg^{2+} v 1 litru minerální vody a porovnat výsledek s údajem výrobce na láhvi.

Při stanovení Mg^{2+} nebo Zn^{2+} se roztok vzorku zředí destilovanou vodou na 100 ml, přidá se 10 ml amoniakálního pufru, eriochromová čerň na špičku nože a titruje se z červenofialového zbarvení do modrého.

1 ml 0,05M chelatonu 3 odpovídá 1,215 mg Mg^{2+}
 3,269 mg Zn^{2+}

Při stanovení Cu^{2+} se roztok vzorku zředí destilovanou vodou na 100 ml, přidá murexid na špičku nože a titruje do prvního červenofialového zbarvení. Potom se přidává po kapkách zřed. amoniak (1:1), až roztok právě zežloutne a dotitruje se do zářivě fialové.

1 ml 0,05M chelatonu 3 odpovídá 3,177 mg Cu^{2+} .

Při stanovení směsi Bi^{3+} a Pb^{2+} na xylenolovou oranž se roztok zředí destilovanou vodou na 100 ml, přidá 5 kapek konc. HNO_3 a xylenolová oranž na špičku nože. Roztok se zbarví červenofialově. Bi^{3+} se titruje z červenofialového zbarvení do citronově žlutého. Potom se do ztitrovaného roztoku přidají asi 3 g tuhého hexamethylentetraaminu (= urotropinu) pro úpravu pH na 5 až 6. Roztok se opět zbarví červenofialově a Pb^{2+} se stanoví další titrací do citronově žlutého zbarvení.

1 ml 0,05M chelatonu 3 odpovídá 10,45 mg Bi^{3+}
 10,36 mg Pb^{2+}

Při stanovení samotných Bi^{3+} je nutné ke 100 ml vzorku přidat asi 5 kapek koncentrované kyseliny dusičné, na špičku nože xylenolovou oranž a titrovat z červenofialového zbarvení do citronově žlutého.

Při stanovení samotných Pb^{2+} je nutné ke 100 ml vzorku přidat asi 3 gramy urotropinu, na špičku nože xylenolovou oranž a titrovat z červenofialového zbarvení do citronově žlutého.

Při stanovení Cd^{2+} na eriochromovou čerň je nutné ke 100 ml vzorku přidat 10 ml amoniakálního pufru k dosažení pH 10 a titrovat z červenofialového zbarvení do modrého.

Pokud Cd^{2+} stanovujeme na xylenolovou oranž, je nutné ke 100 ml vzorku přidat asi 3 gramy urotropinu k dosažení pH 5,5 a titrovat z fialového zbarvení do žlutého.

Při stanovení Hg^{2+} na xylenolovou oranž, přidá se ke 100 ml vzorku asi 3 gramy urotropinu k dosažení pH 6 a titruje z fialového zbarvení do žlutého.

Stanovení hmotnosti a hmotnostního zlomku niklu v $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Jako indikátor při chelatometrickém stanovení niklu se používá murexid v amoniakálním prostředí. Ni^{2+} s murexidem barví titrovaný roztok žlutě. V bodě ekvivalence, kdy se veškeré Ni^{2+} vážou do komplexu s chelatonem, zbarví uvolněný murexid titrovaný roztok modrofialově.

Pomůcky:

pomůcky pro titraci (= titrační baňka, byreta, stojan, držák, stojan, křížová svorka), odměrná baňka, pipeta, odměrný válec, kádinka, laboratorní předvážky, analytické váhy, lodička na vážení.

Chemikálie:

Chelaton 3 ($c = 0,05 \text{ M}$), murexid (směs murexidu s NaCl v poměru 1 : 100), amoniak (1 : 1), chlorid amonný, destilovaná voda.

Postup:

1. Vypočítejte hmotnost $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ potřebnou pro přípravu 50 ml zásobního roztoku ($c \approx 0,1 \text{ M}$).
2. Vypočtenou hmotnost navažte přesně na analytických vahách (asi 1,4 g přesně).
3. Navážku kvantitativně spláchněte do odměrné baňky 50 ml, rozpustě a po rozpuštění a doplňte destilovanou vodou po značku. Tak vznikne zásobní roztok, který v 50 ml obsahuje naváženou hmotnost síranu nikelnatého.
4. Sestavte aparaturu pro titraci.
5. Ze zásobního roztoku odpipetujte 1,00 ml do titrační baňky a přidejte na špičku nože murexidu.
6. K roztoku v titrační baňce přilijte 2 ml amoniaku (1 : 1), aby roztok měl žlutou barvu a přidejte nepatrné množství (na špičku lžičky – jen několik krystalků) chloridu amonného.
7. Titrujte roztokem chelatonu 3, až se žlutý roztok právě zbarví do modrofialova.

Titraci proveďte nejméně čtyřikrát. Při první – orientační – titraci zjistíte přibližnou spotřebu činidla k dosažení bodu ekvivalence. V dalších nejméně třech již přesných titracích se spotřeba odměrného činidla v jednotlivých měřeních nesmí od sebe lišit o více než 0,2 ml.

8. Ze tří přesných titrací spočítejte průměrnou spotřebu odměrného činidla, dosadte tuto hodnotu do veličinové rovnice a vypočítejte hmotnost a hmotnostní zlomek stanovované složky. Při výpočtu nezapomeňte, že titrujete vždy pouze 1/50 z celkového objemu zásobního roztoku, a tedy stanovujete pouze 1/50 z celkové hmotnosti rozpuštěné látky.

Výsledky:

Zapište objemy činidla spotřebovaného k dosažení bodu ekvivalence v jednotlivých měřeních, proveďte výpočet hmotnosti a hmotnostního zlomku stanovované složky a zapište ji.

Příklady chelatometrických stanovení:

Stanovovaný ion	Indikátor	Prostředí
Ca ²⁺	murexid	pH 12
Ca ²⁺ + Mg ²⁺	eriochromová čerň T	amoniakální pufr
Mg ²⁺	eriochromová čerň T	amoniakální pufr
Sr ²⁺	thymoftalexon	amoniakální pufr
Cd ²⁺	eriochromová čerň T pyrokatechinová violeť oranž xylenolová	pH 10 amoniakální pufr pH 5 – 5,5 urotropin
Bi ³⁺	pyrokatechinová violeť oranž xylenolová	pH 2 – 3 pH 1
Pb ²⁺	oranž xylenolová pyrokatechinová violeť	0,1M HNO ₃ až do pH 5,5 urotropin
Cu ²⁺	pyrokatechinová violeť murexid	amoniakální pufr pH 8, NH ₃
Hg ²⁺	oranž xylenolová	pH 6, urotropin
Co ²⁺	pyrokatechinová violeť murexid	amoniakální pufr pH 8, NH ₃
Ni ²⁺	pyrokatechinová violeť murexid	amoniakální pufr 1M NH ₄ OH
Mn ²⁺	thymoftalexon	amoniakální pufr
Zn ²⁺	eriochromová čerň T pyrokatechinová violeť oranž xylenolová	amoniakální pufr amoniakální pufr 0,1M HNO ₃ až do pH 5,6

tabulka 9

3.2. Otázky a úkoly.

1. Uvedte druhy titrace podle:

- typu prováděné reakce
- použitého činidla

charakterizujte jednotlivé druhy titrací a uveďte příklady jejich použití.

2. Spotřeba činidla HCl (c = 0,1 M) při titraci 10,00 ml hydroxidu sodného byla 9,99ml. Zapište chemickou rovnici reakce a vypočítejte:

- hmotnost stanovované látky
- molární koncentraci stanovované látky.

3. Vysvětlete, kterou metodou odměrné analýzy stanovíte hmotnostní zlomek železa v roztoku síranu železnatém. Zapište veličinové rovnice pro výpočet:

- hmotnosti železa (v podobě Fe²⁺) ve stanovovaném vzorku
- hmotnostního zlomku železa v síranu železnatém.

4. Spotřeba činidla HCl (c = 0,1 M) při titraci 10,00 ml roztoku hydroxidu draselného byla 15,01 ml. Zapište chemickou rovnici prováděné reakce a vypočítejte:

- hmotnost stanovované látky
- molární koncentraci stanovované látky.

5. Vysvětlete, jak stanovíte koncentraci kyseliny sírové ve zkoumaném roztoku?

6. Spotřeba činidla AgNO₃ (c = 0,1 M) při titraci 10,00 ml vzorku podle Mohra byla 12,83 ml. Která látka byla titrací stanovena, napište iontovou chemickou rovnici a vypočítejte molární koncentraci stanovované látky.

7. Vysvětlete princip titrace a její využití.

8. Spotřeba činidla NaOH (c = 0,1 M) při titraci 10,00 ml roztoku kyseliny sírové byla 10,01 ml. Zapište chemickou rovnici a vypočítejte:

- a) hmotnost stanovované látky
 - b) molární koncentraci stanovované látky.
9. Vysvětlete, jak stanovíte koncentraci halogenidů v roztoku vzorku. Prováděnou reakci запиšte iontovou rovnicí.
10. Spotřeba činidla $K_2Cr_2O_7$ ($c = 1/60$ M) při titraci v kyselém prostředí roztoku obsahujícím 0,151 g síranu železnatého byla 9,92 ml. Zapište reakci iontovou chemickou rovnicí a vypočítejte hmotnostní zlomek železa v síranu železnatém.
11. Vysvětlete, jak stanovíte celkovou tvrdost vody.
12. Spotřeba činidla $KMnO_4$ ($c = 0,02$ M) při titraci v kyselém prostředí 100 ml roztoku síranu železnatého byla 19,35 ml. Zapište chemickou reakci iontovou chemickou rovnicí a vypočítejte molární koncentraci Fe^{2+} v roztoku.
13. Nakreslete schéma titrační aparatury a pojmenujte jednotlivé části.
14. Spotřeba činidla chelaton 3 ($c = 0,05$ M) při titraci 100 ml vody obsahující společně Ca^{2+} a Mg^{2+} byla 5,01 ml. Faktor titrace = 1. Vypočítejte celkovou tvrdost vody a vyjádřete ji v mmol/l.
15. Vysvětlete, co je bod ekvivalence a způsoby jeho zjištění.
16. Spotřeba $KMnO_4$ ($c = 0,02$ M) při titraci 10,00 ml roztoku kyseliny šťavelové v prostředí kyseliny sírové byla 19,99 ml. Zapište chemickou rovnici a vypočítejte:
- a) hmotnost stanovované látky
 - b) molární koncentraci stanovované látky.
17. Na jakém principu je založené odměrné a vážkové stanovení?
18. Popište postup při přímém a diferenčním vážení. Jaké jsou klady a nedostatky obou způsobů?
19. Co znamenají údaje E_x a I_n na odměrných nádobách?
20. Co jsou normanaly?
21. Co je faktor titrace a faktor činidla? Proč je nutné oba faktory znát a uvádět ve veličinových rovnicích?
22. Co jsou základní látky?
23. Vyjmenujte čtyři acidobazické indikátory a jejich zbarvení K/Z.
24. Vyjmenujte dva metalochromní indikátory a jejich barvy.

4. Přílohy.

4.1. Příprava specifických a selektivních činidel pro kvalitativní a kvantitativní chemickou analýzu anorganických sloučenin.

Činidlo	Koncentrace	Příprava
alizarin	1%	v ethanolu
alizarinsulfonan sodný	0,2%	ve vodě
aluminon	0,1%	ve vodě, čerstvý!
amoniak	konc. 24% 13M	
amoniak	zřed. 10% 6M	450 ml konc. doplnit na 1 l
amoniak	zřed. 3,5% 2M	150 ml konc. doplnit na 1 l
amoniakální pufr		54 g NH ₄ Cl rozpustit ve 200 ml vody, přidat 350 ml 25% NH ₃ a doplnit vodou na 1 l.
anilin	2%	ve vodě
benzidin		0,5 g rozpustit v 10 ml ledové kys. octové a zředit vodou do 100 ml
bromová voda		nasyčený roztok bromu
brucin	0,2%	v koncentrované kyselině sírové
černě eriochromová T		černě : NaCl = 1 : 100
difenylamin-činidlo	0,1%	v koncentrované kyselině sírové
difenylamin-indikátor	1%	v 50% kyselině sírové
difenylkarbazon	1%	v ethanolu
difenylkarbazon	0,5%	v acetonu
difenylkarbazid	1%	v ethanolu
dimethylglyoxim	1%	v ethanolu
dipikrylaminan sodný		0,2 g rozpustit ve 2 ml 0,05M Na ₂ CO ₃ a přidat 20 ml vody
dipyridyl	0,2%	v 0,1M HCl
dusičnan barnatý	0,1M	26,1 g/1 l roztoku
dusičnan barnatý	5%	
dusičnan stříbrný	1%	
eosin	0,2%	v 70% ethanolu
fenanthrolin-činidlo	0,2%	v 0,1M HCl
fenanthrolin-indikátor		1,5 g fenanthrolinu a 0,69 g FeSO ₄ .7H ₂ O rozpustit ve 100 ml vody
fluorescein	0,2%	v 70% ethanolu
hexakynoželezitan draselný	0,033M	10,8 g/1 l roztoku
hexakynoželezitan draselný	0,1M	32,9 g/1 l roztoku
hexakynoželezitan draselný	5%	
hexakynoželezitan draselný	0,1M	42,2 g trihydrátu/1 l roztoku
hexakynoželezitan draselný	0,025M	10,6 g trihydrátu/1 l roztoku
hexakynoželezitan draselný	5%	
hořečnatá soluce		12 g MgCl ₂ rozpustit v 25 ml vody, přidat roztok

		16,6 g NH ₄ Cl v 25 ml vody a přidat 26 ml konc. rozt. NH ₃ . Promíchat a doplnit vodou do 100 ml.
hydrogenfosforečnan sodný	0,1M	14,2 g bezvodého/1 l roztoku
hydrogenfosforečnan sodný	0,1M	17,8 g dihydrátu/1 l roztoku
hydroxid draselný	10%	
hydroxid draselný	20%	
hydroxid sodný	0,1M	4 g/1 l roztoku
hydroxid sodný	10%	
hydroxid sodný	20%	
hydroxychinolin-8		1 g rozpustit ve 100 ml ethanolu
hydroxychinolin-8	5%	v ethanolu
chlorid amonný	2M	107 g/1 l roztoku
chlorid barnatý . 2H ₂ O	0,05M	12,2 g/1 l roztoku
chlorid barnatý . 2H ₂ O	0,1M	24,4 g/1 l roztoku
chlorid rtuťnatý	0,1M	27,1 g/1 l roztoku
chlorid vápenatý . 6H ₂ O	0,05M	11 g/1 l roztoku
chlorid vápenatý . 6H ₂ O	0,1M	22 g/1 l roztoku
chlorid železitý . 6H ₂ O	0,05M	13,5 g/1 l roztoku, ve kterém je několik kapek zřed. HCl pro odstranění zákalu
chlorid železitý . 6H ₂ O	0,1M	27 g/1 roztoku, ve kterém je několik kapek zřed. HCl pro odstranění zákalu
chroman draselný	0,1M	19,4 g/1l roztoku
chroman draselný	10%	
chroman draselný	30%	
jod		1,3 g jodu a 4 g KI rozpustit ve 100 ml H ₂ O
jodid draselný	0,1M	16,6 g/1 l roztoku
jodid draselný	5%	
jodid draselný	10%	
kupron	5%	ve vodě
kyselina dusičná-konc.	66% 15M	
kyselina dusičná-zřed.	11,8% 2M	128 ml konc. kyseliny doplnit vodou na 1 l
kyselina dusičná-zřed-	33% 6M	385 ml konc. kyseliny doplnit vodou na 1 l
kyselina chlorovodíková koncentrovaná	37% 12M	
kyselina chlorovodíková zředěná	20% 6M	
kyselina chlorovodíková zředěná.	7% 2M	164 ml konc. kyseliny doplnit vodou na 1 l
kyselina chromotropová	2%	ve vodě
kyselina octová zředěná	2M	131 ml konc. kyseliny doplnit vodou na 1 l
kyselina salicylová	1%	ve 40% ethanolu
kyselina sírová konc.	96% 18M	
kyselina sírová zředěná	40%	
kyselina sírová zředěná	20%	
kyselina sírová zředěná	17,5% 2M	112 ml konc. kyseliny doplnit vodou na 1 l
kyselina sírová zředěná	1% 0,1M	
kyselina sulfanilová	1%	ve 2M HNO ₃
kyselina sulfosalicylová	5%	ve vodě
kyselina šťavelová	0,5M	63 g dihydrátu/1 l roztoku
manganistan draselný	0,02M	3,2 g/1 l roztoku
modř methylenová	0,05%	ve vodě

molybdenová soluce		7,5 g molybdenanu amonného za tepla rozpustit v 50 ml vody, roztok nalít do 50 ml 33% HNO ₃
murexid		murexid : NaCl = 1 : 100
NESSLEROVO činidlo		
nitroprussid sodný	1%	ve vodě, čerstvý!
octan olovnatý . 3H ₂ O	0,5M	94 g /1 l roztoku
oranž xylenolová		oranž : NaCl = 1 : 100
peroxid vodíku	3%	
pyrokatechinová violet	0,1%	ve vodě
škrobový maz	2%	stabilizovat 1 g KF nebo zrnkem HgI ₂
šřavelan amonný . H ₂ O	0,05M	7,1 g/1 l roztoku
tetrafenylboritan sodný	3%	ve vodě, slabě alkalizovat
thiokyanid amonný	0,1M	7,612 g/1 l roztoku
thiokyanid draselný	0,1M	9,7 g/1 l roztoku
thymoftalexon		thymoftalexon : NaCl = 1 : 100
tiron	2%	ve vodě
uhličitan sodný-bezvod.	1M	105,99 g/1 l roztoku
uhličitan sodný . 10H ₂ O	0,05M	143 g/1 l roztoku
žluť titanová	0,05M	v ethanolu