

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
Katedra analytické chemie



ANALYTICKÁ CHEMIE I.

(ELEKTRONICKÁ BETA-VERZE)

FRANTIŠEK RENGGER, JAROMÍR KALOUS

Název: Analytická chemie I.

Autoři: Ing. František Renger, CSc., Ing. Jaromír Kalous, CSc.

Elektronickou verzi připravil: Ing. Martin Bartoš, CSc.

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

Práce neprošla jazykovou úpravou a bude dále upravována.

PARDUBICE 2004

Předmluva

Učební text ANALYTICKÁ CHEMIE I. podává náplň přednášek o teoretických základech chemických metod analytické chemie, doplněných o praktické aplikace.

Autoři tohoto učebního textu, určeného pro studium základů analytické chemie jako základního předmětu, zvolili netradiční uspořádání celé problematiky. Místo obvyklého členění na hlavní kapitoly z hlediska metod chemické analýzy (kvalitativní analýza, odměrná analýza, gravimetrie), doplněné o kapitoly teoretických základů, organické analýzy, příp. zpracování analytických výsledků, respektovali zásadu návaznosti analytické chemie na chemii anorganickou v tom smyslu, že uvádějí jednotlivé analytické metody jako konkrétní aplikaci chemických reakcí v roztocích, které jsou základem chemické analýzy. Pro získání komplexního pohledu na využití hlavních typů reakcí (protolytické, komplexotvorné, oxidačně redukční a srážecí), jsou v rámci hlavních kapitol, nazvaných příslušným typem reakce, uvedeny jejich teoretické základy i praktické aplikace v jednotlivých oblastech chemické analýzy.

Proto čtenář nalezne titrační aplikace u všech typů reakcí, aplikaci vážkové analýzy a s ní související metody termogravimetrické v kapitole o reakcích srážecích (což odpovídá základnímu principu této metody), reakce organických činidel z hlediska jejich funkčně analytických skupin, spojené s tvorbou komplexních sloučenin, jsou zařazeny logicky do kapitoly o reakcích komplexotvorných.

Samostatnou kapitolu si však vyžádala kvalitativní analýza, založená na využití všech typů reakcí, což umožnilo v minulosti vypracovat systémy pro dělení složitých směsí kationtů a aniontů a jejich specifické důkazy. V závěru této kapitoly jsou zařazeny důkazy nejdůležitějších prvků v organických látkách.

František Renger, Jaromír Kalous

1. ÚVOD

1.1 Základní pojmy

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

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

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

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

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

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

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

Poslání analytické chemie a metod chemické analýzy je v současné době významné a v řadě vědních oborů a aplikovaných výzkumných či výrobních odvětvích nezastupitelné. Proto dochází k neustálému

progresivnímu rozvoji analytické chemie, aby mohla plnit úkoly, vyplývající ze všeobecného vědeckotechnického pokroku. Ten je spojen s maximálním uplatňováním poznatků vědy a techniky v praxi. Neustálé zdokonalování a zkvalitňování výroby předpokládá zavádění nových, bezodpadových technologií (zejména v chemii), kde jedním ze základních požadavků je např. potřebná čistota surovin, což současně předpokládá i důkladnou analytickou kontrolu nejen surovin, ale celého technologického procesu, ale i meziproduktů a finálních výrobků.

Metody chemické analýzy však nelze v současné době pokládat za pouhé prostředky kontroly, ale za nedílnou součást výzkumné a průmyslové výrobní činnosti. Z tohoto hlediska je třeba hodnotit význam analytické chemie pro celé naše národní hospodářství.

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

1.2 Rozdělení analytických metod

Význam analytické chemie je v současné době jiný než v dobách, kdy věda začínala podrobně zkoumat a popisovat přírodu. Jak kvalitativní, tak kvantitativní analýza prošla řadou změn. Ryze chemické metody byly doplněny nebo nahrazeny novými, modernějšími a rychlejšími metodami, založenými na využití instrumentální techniky, vhodné pro automatizaci jednotlivých operací analytického rozboru, včetně vyhodnocení výsledků a jejich automatického zápisu.

Toto rozdělení analytických metod na **metody chemické**, označované často jako metody klasické, a **metody instrumentální** může vést k názoru, že vývoj historicky starších chemických metod je uzavřený, nebo že chemické metody představují překonaný úsek analytické chemie.

Chemické metody jsou především **metodami přímými**, jejichž základem jsou stechiometricky probíhající chemické reakce. Tyto metody jsou většinou nenáročné na materiálové vybavení, jsou spolehlivé, jednoduché a vhodné pro určování vysokých obsahů složek. Jsou často metodami standardními.

Metody instrumentální naproti tomu využívají fyzikálních a fyzikálně chemických vlastností analyzovaného materiálu, které nelze registrovat subjektivně. Jsou **metodami nepřímými**, kdy analytik usuzuje např. na složení vzorku zprostředkovaně. Používají srovnávacích měření a kalibračních závislostí. K měřením fyzikálním nebo fyzikálně chemickým, která jsou ve známém vztahu ke kvalitativnímu nebo kvantitativnímu složení vzorku, využívají stále se vyvíjející přístrojovou techniku se složitými elektronickými, optickými a mechanickými částmi. Jsou většinou metodami rychlými, jsou vysoce selektivní a mohou být použity často i za podmínek, kdy klasické chemické metody selhávají. Splňují stále více zdůrazňované kritérium možnosti určování stopových koncentrací sledovaných látek. V neposlední řadě snižují vliv obsluhy (lidského faktoru) na průběh a výsledky analýzy.

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

Vysoké ekonomické náklady na vybavení moderních pracovišť, představující vedle nepřímého charakteru jediný nedostatek, jsou však vyváženy již zmíněnými přednostmi těchto progresivních metod.

Rozdělení analytických metod na chemické a instrumentální představuje rozdělení z jednoho hlediska.

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

1.3 Chemické reakce v analytické chemii

V analytické chemii nacházejí uplatnění různé typy chemických reakcí, známé jako reakce protolytické, komplexotvorné, oxidačně redukční nebo srážecí. Pro možnost širokého výběru analytických reakcí má zásadní význam existence látek ve velmi reaktivní formě, kterou představují zejména roztoky látek ve vhodných rozpouštědlech. Proto převádíme před vlastní analýzou do roztoku jak analyzovanou látku, tak látku představující tzv. **analytické činidlo**.

Anorganické látky se nejčastěji rozpouštějí ve vodě za tvorby iontů a mají charakter **elektrolytů**, tzn. že

mají schopnost vodit elektrický proud. Opakem elektrolytů jsou **neelektrolyty** tvořící elektricky nevodivé roztoky.

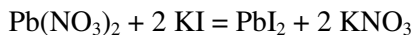
Mezi elektrolyty patří velké množství anorganických sloučenin, jakož i mnoho organických kyselin, zásad a solí.

Tak zvané silné elektrolyty jsou někdy tvořeny i v krystalickém stavu ionty navzájem pevně poutanými elektrostatickými vazbami. Jsou to zvláště soli, hydroxidy alkalických kovů a některé další sloučeniny. Rozpuštěním ve vodě se ionty hydratují, snižuje se jejich vzájemná přitažlivost a dochází k jejich rozptýlu do roztoku. Tomuto fyzikálnímu ději, při němž se od sebe odpoutávají existující ionty, říkáme disociace.

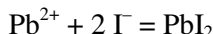
Molekuly polárních kovalentních sloučenin se účinkem rozpouštědla ionizují (při rozpouštění se ionty teprve tvoří a působením vody disociují) a podle ionizace se chovají buď jako silné elektrolyty (minimálně 90 původních molekul přešlo na ionty), nebo jako slabé elektrolyty (v rovnováze je směs molekul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

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

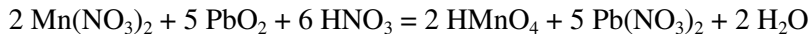
Typickým příkladem výrazné analytické reakce je důkaz olovnatých iontů ve formě žluté sraženiny jodidu olovnatého, vznikající reakcí jodidu draselného s dusičnanem olovnatým ve smyslu molekulové reakce:



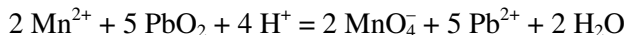
Ve skutečnosti popisuje uvedená rovnice reakci dvou silných elektrolytů, obsahujících v roztoku převážně příslušné ionty Pb^{2+} , NO_3^- , K^+ a I^- . Protože ionty NO_3^- a K^+ zůstávají nezměněny a žlutá sraženina vznikla reakcí iontů Pb^{2+} s I^- , vystihuje správněji probíhající děj rovnice iontová:



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



vystihuje přesněji iontová rovnice:

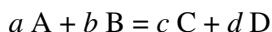


I když chemické reakce v roztocích představují jen malý výsek ze všech možných reakcí analyzované látky, je teorie roztoků a ustavování chemických rovnováh pro analytickou chemii otázkou základní. Proto bude v dalších kapitolách tohoto učebního textu věnována pozornost především chemickým rovnováhám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

1.4 Chemické rovnováhy v roztocích

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

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



Reakční rychlost zleva doprava v_1 je definována vztahem:

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

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

Analogicky definujeme rychlost zpětné reakce produktů C a D:

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

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

$$v_1 = v_2$$

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

Po úpravě získáme vztah, vyjadřující rovnovážnou konstantu reakce:

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

Symbolsy v hranatých závorkách znamenají rovnovážné koncentrace složek A, B, C, D, písmeny a , b , c a d jsou vyjádřeny absolutní stechiometrické koeficienty reakce. Konstanta K_c má pak význam tzv. **koncentrační rovnovážné konstanty** reakce, definované pro určitou teplotu a tlak.

Rovnice je vyjádřením Guldberg-Waagova zákona a znamená, že součin molárních (látkových) koncentrací (přesněji aktivit - viz dále) reakčních produktů, dělený součinem molárních koncentrací výchozích látek vratné chemické reakce při konstantní teplotě je v rovnovážném stavu konstantní.

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

1.4.1 Koncentrace, aktivita, aktivitní koeficient

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

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

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

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

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

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

Např. v roztoku	0,001 M NaCl	je	$a = 0,00096$ M
	0,01 M NaCl		$a = 0,0089$ M
	1 M NaCl		$a = 0,68$ M

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

$$K_a = \frac{a^c(C) \cdot a^d(D)}{a^a(A) \cdot a^b(B)}$$

Vztah mezi koncentrační a termodynamickou konstantou vystihuje vztah:

$$K_a = K_c \frac{\gamma^c(C) \cdot \gamma^d(D)}{\gamma^a(A) \cdot \gamma^b(B)}$$

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

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

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

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

Náhradou z_i^2 za $[z_+ \cdot z_-]$ lze vypočítat **střední aktivitní koeficient** γ_{\pm} :

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{0,5 \cdot [z_+ \cdot z_-] \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

Hodnotu iontové síly můžeme vypočítat podle vztahu:

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

kde c_i je látková koncentrace iontu i .

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

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{1}{2} [z_+ \cdot z_-] \cdot \sqrt{I}$$

Např. pro roztok 0,002 M AlCl₃ platí: $I = 0,5 \cdot (0,002 \cdot 3^2 + 0,006 \cdot 1^2) = 0,012$; $\gamma_{\pm} = 0,685$;

$$a(\text{AlCl}_3) = 0,685 \cdot 0,002 = \mathbf{0,00137 \text{ mol.l}^{-1}}$$

1.5 Vyjadřování koncentrace roztoků

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

Obvykle ji vyjadřujeme jako **látkovou koncentraci** c . Rozumíme jí **látkové množství** n v molech přesně definované látky v jednotkovém objemu roztoku, obvykle v 1000 ml. Rozměr látkové koncentrace je proto **mol.l⁻¹**.

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

Mol látky je charakterizován molovou (molární) hmotností M , která má rozměr kg.mol⁻¹. V analytické chemii je častěji užívána jednotka g.mol⁻¹. Číselně se molová hmotnost shoduje s relativní molekulovou, resp. atomovou hmotností.

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

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

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

$$M_A = \frac{m_A}{n_A} [\text{g.mol}^{-1}]$$

Látková koncentrace roztoku c_A je definovaná vztahem:

$$c_A = \frac{n_A}{V} = \frac{m_A}{M_A \cdot V} [\text{mol.l}^{-1}]$$

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

$$c(\text{NaOH}) = 0,05 \text{ mol.l}^{-1}, \text{ resp. } c(\text{NaOH}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}.$$

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

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

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

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

$$c(H_3PO_4) = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$$

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

$$[H^+] = [ClO_4^-] = c(HClO_4) = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}.$$

(Jiná dříve často používaná varianta vyjadřování látkové koncentrace byla založena na tzv. chemických ekvivalentech. Lze se s ní běžně setkat ve starší literatuře a normách, dnes už ale její používání není dovoleno. Základní jednotkou koncentrace byl val/dm^3 . Roztoky byly často značovány písmenem N za číslem vyjadřujícím koncentraci - např. $1 N HCl$ („jednonormální roztok kyseliny chlorovodíkové“). Jeden chemický ekvivalent jedné látky reagoval právě s jedním chemickým ekvivalentem druhé látky. To znamená, že roztoky o stejné koncentraci spolu reagovaly v poměru 1:1. Koncentrace 1 val/dm^3 označuje roztok schopný poskytnout při spotřebě 1 dm^3 právě 1 mol iontů H^+ resp. elektronů. Proto normalita roztoků jednosytných kyselin je totožná s jejich molaritou, $0,1 N H_2SO_4$ je současně $0,05 M$ a $1 M H_3PO_4$ je $3 N$. Obdobně $0,1 N Fe^{2+}$ (přecházející při redoxní reakci na Fe^{3+}) je $0,1 M$ a $0,02 M KMnO_4$ (přecházející o 5 elektronů na Mn^{2+}) je $0,1 N$.

Ve starší literatuře se vyskytuje v souvislosti s koncentrací odměrných roztoků pojem *faktor*. Vyjadřuje odchylku koncentrace reálného roztoku od jeho jmenovité koncentrace. Je to číslo, kterým musíme vynásobit jmenovitou koncentraci, abychom dostali skutečnou koncentraci roztoku. Např. pokud jsme měli připravit roztok o koncentraci $0,1 \text{ mol/dm}^3$ a připravený roztok má koncentraci $0,1034 \text{ mol/dm}^3$, pak faktor tohoto roztoku je $1,034$.

I když se v chemii nejčastěji používá látková koncentrace (mol/l), pro většinu lidí je jednotka mol zcela nesrozumitelná. Proto výsledky analýz jsou uváděny jako **relativní hmotnost** stanovované látky (příp. u analýzy plynů jako relativní objem nebo smíšeně jako hmotnost v jednotce objemu). Nejběžnějšími jednotkami tohoto typu jsou **hmotnostní procenta** pro vyšší koncentrace a **mg/kg** (příp. mg/dm^3) resp. **μg/kg** (příp. μg/dm^3) pro stopové a ultrastopové obsahy. Dalšími často používanými jednotkami jsou **ppm** (pars per milion) a **ppb** (pars per bilion), což je jen jiné označení jednotek mg/kg a μg/kg .

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

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

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

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

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

Příklad: Kolik gramů $NaOH$ a vody je třeba navážít na přípravu $750 \text{ g } 15 \%$ roztoku $NaOH$?

Řešení: $m(NaOH) = m(\text{roztoku}) \cdot w(NaOH) = 750 \cdot 0,15 = 112,5 \text{ g NaOH}$; $m(H_2O) = 637,5 \text{ g}$.

Užívaným způsobem vyjadřování složení roztoků je rovněž hmotnostní koncentrace látky, definovaná jako podíl hmotnosti m_A a objemu V roztoku. Označuje se symbolem ρ a v rozměru g.cm^{-3} je známa jako hustota kapalin. Platí:

$$\rho_A = \frac{m_A}{V} = \frac{n_A \cdot m_A}{V} [\text{g.cm}^{-3}]$$

Příklad: Při 20°C obsahuje nasycený roztok chloridu draselného $34,35 \text{ g KCl}$ ve 100 gramech vody.

Hustota tohoto roztoku je $\rho = 1,174 \text{ g.cm}^{-3}$. Jaká je látková koncentrace $c(\text{KCl})$ v tomto roztoku, je-li molová hmotnost $M(\text{KCl}) = 74,55 \text{ mol.l}^{-1}$?

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

$$\rho_A = \frac{m_A}{V} = \frac{n_A \cdot m_A}{V} [\text{g.cm}^{-3}]$$

$$c(\text{KCl}) = n(\text{KCl}) / V = m(\text{KCl}) / (M(\text{KCl}) \cdot V) = 34,5 / (74,55 \cdot 114,44 \cdot 10^{-3}); c(\text{KCl}) = \mathbf{4,03 \text{ mol.l}^{-1}}$$

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

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

$$n_{\text{titr.čin.}} = V_{\text{titr.čin.}} \cdot c_{\text{titr.čin.}}$$

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

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

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

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

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

$$n_{A,\text{vysl.}} = n_{1,A} + n_{2,A} + \dots + n_{i,A} = V_1 \cdot c_1 + V_2 \cdot c_2 + \dots + V_i \cdot c_i = \Sigma(V_i \cdot c_i)$$

Pro konečnou látkovou koncentraci látky A ve výsledném roztoku plyne:

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

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

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

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

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

Několika způsoby se vyjadřovala (a vyjadřuje) tvrdost vody, která se stanovuje jako obsah iontů Ca^{2+} a Mg^{2+} . Stále se můžeme setkat se *stupněm německým $^{\circ}\text{N}$, miliváľ/l* a *milimoly/l*, přičemž $1^{\circ}\text{N} = 10 \text{ mg CaO}$ a $1 \text{ mmol/l} = 2 \text{ mval/l} = 5,6^{\circ}\text{N}$.

Vzorové příklady ředění a mísení roztoků

Příklad: Kolik ml H_2O je třeba přidat k 1000 ml 0,125 M roztoku H_2SO_4 , aby vznikl roztok o látkové koncentraci 0,100 mol.l^{-1} ?

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

K 1000 ml roztoku H_2SO_4 o látkové koncentraci 0,125 mol.l^{-1} je třeba přidat 250 ml vody, aby výsledný roztok obsahoval 0,100 mol.l^{-1} H_2SO_4 .

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

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

Výsledná látková koncentrace kyseliny sírové v roztoku je 0,900 mol.l⁻¹.

Příklad: K 750 ml roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o látkové koncentraci 0,01 mol.l⁻¹ bylo přilito 30 ml HCl o látkové koncentraci 0,5 mol.l⁻¹. Vypočítejte, zda oba roztoky byly smíchány ve stechiometrickém poměru či nikoli a jaká je látková koncentrace vzniklého chloridu vápenatého.

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

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

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

$$c(\text{CaCl}_2) = 0,750 \cdot 0,01 / 0,780 = 9,615 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

Oba roztoky byly smíchány ve stechiometrickém poměru, tzn. že nepřebývá žádná složka. Látková koncentrace vzniklého CaCl_2 je $9,615 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

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

Řešení: Obě látky reagují podle rovnice: $\text{BrO}_3^- + 3 \text{Sb}^{3+} + 6 \text{H}^+ = \text{Br}^- + 3 \text{Sb}^{5+} + 3 \text{H}_2\text{O}$

Pro poměr reagujících látkových množství obou látek platí: $n(\text{BrO}_3^-) = \frac{1}{3} n(\text{Sb}^{3+})$

Smícháno bylo: $0,060 \cdot 0,1 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol Sb}^{3+}$ a $0,040 \cdot 0,1 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol KBrO}_3$.

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

$$c(\text{BrO}_3^-) = \frac{V(\text{BrO}_3^-) \cdot c(\text{BrO}_3^-) - V(\text{Sb}^{3+}) \cdot c(\text{Sb}^{3+}) / 3}{V(\text{BrO}_3^-) + V(\text{Sb}^{3+})}; \quad c(\text{BrO}_3^-) = 0,02 \text{ mol.l}^{-1}$$

Roztok antimonité soli byl zoxidován úplně a v reakčním roztoku zůstal přebytek $0,02 \text{ mol.l}^{-1} \text{ KBrO}_3$.

Příklady pro seminární cvičení a opakování při samostudiu

1) Výpočty látkových koncentrací

Vypočítejte látkovou koncentraci následujících roztoků kyselin a zásad:

a) 20,0 % NH_3	$\rho = 0,923 \text{ g.cm}^{-3}$	[10,858 mol.l ⁻¹]
b) 8,16 % HCl	$\rho = 1,040 \text{ g.cm}^{-3}$	[2,327 mol.l ⁻¹]
c) 85,6 % H_3PO_4	$\rho = 1,700 \text{ g.cm}^{-3}$	[14,848 mol.l ⁻¹]
d) 44,9 % KOH	$\rho = 1,49 \text{ g.cm}^{-3}$	[11,93 mol.l ⁻¹]
e) 99,5 % CH_3COOH	$\rho = 1,053 \text{ g.cm}^{-3}$	[17,46 mol.l ⁻¹]
f) 50,7 % NaOH	$\rho = 1,526 \text{ g.cm}^{-3}$	[19,34 mol.l ⁻¹]
g) čisté vody	$\rho = 1,000 \text{ g.cm}^{-3}$	[55,55 mol.l ⁻¹]

2) Příprava roztoků příslušné látkové koncentrace

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

a) 3000 ml 0,2 M HCl z 34 % HCl o hustotě $1,1691 \text{ g.cm}^{-3}$	[55,02 ml]
b) 2500 ml 0,1 M H_2SO_4 z 80 % H_2SO_4 o hustotě $1,7272 \text{ g.cm}^{-3}$	[17,74 ml]
c) 1000 ml 0,1250 M NaOH z 50 % o hustotě $1,5253 \text{ g.cm}^{-3}$	[6,55 ml]
d) 250 ml 0,1 M NH_4OH z 26 % NH_3 o hustotě $0,904 \text{ g.cm}^{-3}$	[1,808 ml]
e) 500 ml 0,1 M NaHCO_3 z pevného NaHCO_3	[4,2 g]

1.6 Základní principy chemické analýzy

Správnost kvalitativní i kvantitativní analýzy závisí na mnoha faktorech. Nejdůležitějším je správný odběr vzorku. Tento úkon by si měl každý analytik provádět sám, zvláště tehdy, nejde-li o vzorek na první pohled homogenní. Vzorek by měl být obecně odebrán tak, aby jeho množství bylo skutečným

průměrným reprezentantem třeba i velkého množství k analýze určené nehomogenní látky. Pro tyto účely slouží řada zařízení, umožňujících odběr látek pevných, kapalných nebo plyných.

Odebraný **reprezentativní** či **průměrný vzorek** je dále před vlastní analýzou upravován mletím hrubých kusů, následujícím roztíráním a kvartací jemně rozetřeného materiálu. **Kvartace** je operace, při níž vzorek rozdělíme na čtvrtiny, dvě protilehlé čtvrtiny spojíme a homogenizujeme. Pak každou část opět rozdělíme na čtvrtiny a v této činnosti pokračujeme, až získáme takové množství vzorku, které postačí ke kvalitativnímu i kvantitativnímu rozboru.

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

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

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

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

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

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

Rozklady probíhají jednak na **cestě mokré** (kyselinami nebo zásadami), jednak na **cestě suché (tavením)**.

Rozklady na mokré cestě - činidla:

HCl zředěná nebo koncentrovaná je vhodná pro rozklady uhličitánových rud nebo hornin, některých oxidických rud, případně křemičitanů (cementy, zeolit), neušlechtilých kovů, slitin železa atd. Není vhodná pro bauxit, korund, spinely.

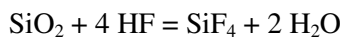
HNO₃ zředěná nebo koncentrovaná se užívá hlavně k rozkladům barevných slitin, technických kovů (Bi, Cd, Cu, Pb, Fe-Mn) a některých rud (Cu, Mo, Co, Ni). **Dýmavá nebo koncentrovaná HNO₃** se užívá k rozkladům organických látek.

HCl + HNO₃, někdy za přidávky jiných oxidovadel (např. Br₂, KClO₃) je vhodná pro rozklad ferroslitin nebo sulfidických rud. Větší přídavek Br₂ umožňuje rozklad pyritů (při stanovení síry). Směs HCl + HNO₃ v poměru 3 : 1 označujeme jako **lučavku královskou**, v poměru obráceném jako **Lefortovu lučavku**, jejíž účinnou složkou je NOCl. Lučavka královská se užívá k rozkladům slitin obsahujících platinové kovy nebo zlato. Při rozkladu sulfidických rud za účelem stanovení síry vzniká H₂SO₄, fosfidy se oxidují na H₃PO₄ a arsenidy na H₃AsO₄.

H₂SO₄ zředěná rozkládá slitiny a řadu technických kovů (Zn). **Koncentrovaná H₂SO₄** má i oxidační vlastnosti, užívá se hlavně k rozkladům organických látek metodou Kjeldahlovou, při níž se některé dusíkaté skupiny (aminy, iminy) převádějí na amonnou sůl (síran amonný).

HCIO₄ se používá často ve směsi s jinými kyselinami (HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄ nebo HF). Její předností je tvorba solí, které nepodléhají hydrolýze. Ve směsi s HNO₃ představuje velmi účinné činidlo k rozkladu organických látek, kovových karbidů nebo legovaných ocelí.

HF ve směsi s H₂SO₄ rozkládá křemičitany a křemičitanové rudy. Při těchto rozkladech, prováděných obvykle za vyšších teplot (až do dýmů H₂SO₄), probíhá reakce:



kde H₂SO₄ váže vodu a vznikající SiF₄, který je těkavý, z roztoku uniká.

NaOH slouží k rozkladům lehkých slitin (i s větším obsahem Si), např. Al, Zn. Za přítomnosti H_2O_2 rozkládá hydroxid některé sulfidy As, Sb a Sn.

Rozklad na suché cestě - tavení

Neuspějeme-li s rozkladem na mokré cestě, přistoupíme k tavení, kterým převedeme analyzovaný materiál na sloučeniny rozpustné ve vodě nebo ve zředěných kyselinách.

Podle použitého tavidla dělíme **tavení** na **kyselé** a **alkalická**. Kyselým tavením převedeme do roztoku bazické složky (kovové oxidy), alkalickým tavením složky kyselé (sírany, křemičitany). Prakticky se analyzovaný materiál převrství v kelímku z vhodného materiálu 6 až 10 násobným přebytkem tavidla a taví se při vhodné teplotě.

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

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

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

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

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

2. KVALITATIVNÍ CHEMICKÁ ANALÝZA

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

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

Při větším množství vzorku můžeme pracovat s většími objemy ve zkumavkách. V tomto případě hovoříme o **zkumavkových reakcích**. Při nedostatku vzorku pracujeme kapkovací technikou na tečkovací desce nebo na filtračním papíře. Pak mluvíme o **reakcích kapkových**.

Chemické reakce některého činidla mají charakter reakcí skupinových, reaguje-li činidlo s celou skupinou iontů. Takové **činidlo** pak označujeme jako **skupinové**. Analogicky budou **selektivní činidla** reagovat

selektivně pouze s určitými ionty. V ideálním případě reaguje **specifické činidlo** zcela specificky s jediným iontem, i když se nachází ve směsi s jinými ionty. Činidla tohoto typu jsou velmi vyhledávaná, v analytické praxi však téměř neexistují. Vhodnou úpravou experimentu se mnohá selektivní činidla stávají téměř specifickými. Jejich využití pak záleží na znalostech a zkušenostech pracovníka a jeho schopnosti aplikovat je případ od případu pro konkrétní příklady.

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

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

$$D = \frac{P \cdot 10^{-6}}{V} \quad [\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}; \mu\text{g}; \text{ml}]$$

kde V značí objem, v němž je reakce uskutečněna.

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

Příklad: Hodnota pD při důkazu určitého iontu je 4,7. Pracujeme-li v makrozkumavce, tzn. v objemu 5 ml, pak obdržíme: $pD = 4,7$; $D = 2 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$; $P = D \cdot 10^6 \cdot V$; $P = 2 \cdot 10^{-5} \cdot 10^6 \cdot 5 = 100 \mu\text{g}$

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

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

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

Obečným pravidlem analytických postupů proto bývá zaznamenání vzhledu vzorku a orientačně zjištěných vlastností před vlastním systematickým rozbořem.

Při analytickém požadavku důkazů kationtů i aniontů v určitém vzorku přikročíme k izolaci obou skupin pomocí tzv. **sodového výluhu**. Vzorek, převedený do roztoku, např. rozpuštěný za studena ve vodě, povaříme asi 10 minut s dostatečným množstvím Na_2CO_3 , čímž se některé kationty vysrážejí v podobě hydroxidů, jiné jako uhličitany nebo hydrolytické produkty. Filtrací reakční směsi získáme sraženinu, kterou použijeme k důkazům kationtů po rozpuštění ve zředěné HNO_3 . Ve filtrátu po odfiltrování sraženiny hydroxidů a uhličitánů kovů pátráme po aniontech.

Protože při přípravě sodového výluhu zaneseme do vzorku ionty Na^+ a CO_3^{2-} , musíme po obou iontech pátrat již před touto operací v původním materiálu.

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

2.1 Kvalitativní analýza kationtů

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

2.1.1 Skupinové reakce vybraných kationtů a jejich význam

Pomocí skupinových reakcí se orientujeme ve složení roztoku. Zjišťujeme jimi přítomnost celých skupin iontů. Jsou základem dělení iontů do analytických skupin a eliminujeme jimi přítomnost těch skupin, jejichž reakce jsou vysloveně negativní. Čím více skupinových reakcí použijeme, tím dokonaleji se

orientujeme ve složení analyzovaného roztoku. Výsledky reakcí je v některých případech vhodné porovnat s reakcemi srovnávacích roztoků (standardů) a s reakcemi v příslušné literatuře.

Nejčastěji používanými skupinovými činidly pro důkazy kationtů jsou: **kyselina chlorovodíková** pro skupinu kationtů, které se srážejí jako nerozpustné chloridy (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}); **uhličitan sodný a amonný** pro kationty těžkých kovů, **sulfid amonný** pro kationty těžkých kovů, **zředěná kyselina sírová** pro kationty tvořící nerozpustné sírany, **sulfánová voda** (nasycený roztok sulfanu ve vodě) pro skupinu kationtů, jejichž sulfidy jsou nerozpustné v kyselinách, **alkalický hydroxid** pro ionty neamfoterních hydroxidů, **amoniak** pro skupinu zásaditých solí a nerozpustných amosolí, **kyselina šťávelová** (oxalová) pro srážení iontů vápenatých a vzácné zeminy. Ve speciálních případech lze užít reakce chromanu draselného, fosforečnanu sodného, jodidu draselného nebo octanu sodného.

Reakce zředěné kyseliny chlorovodíkové

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

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

PbCl₂ je bílá krystalická sraženina, snadno rozpustná v horké vodě (tím lze oddělit PbCl_2 od ostatních nerozpustných chloridů - s výjimkou TlCl), alkalických hydroxidech, konc. HCl a konc. chloridech (na komplexní iont $[\text{PbCl}_4]^{2-}$) a thiosíranu (na $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$); nerozpustná v amoniaku a alkoholu. Zředěné roztoky Pb^{2+} se HCl nesrážejí.

Hg₂Cl₂ je bílá amorfni sraženina, která působením amoniaku zčerná (přechází mj. na elementární rtuť):



Vedle vzniklého bílého chlorid-amidu rtuťnatého působí vyloučená kovová rtuť zčernání sraženiny.

TlCl je bílá sraženina rozpustná v horké vodě, nerozpustná v amoniaku (a thiosíranu - rozdíl od PbCl_2).

Reakce sulfanu

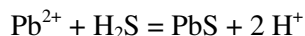
Nasycený roztok sulfanu ve vodě (sulfánová voda) sráží z kyselého prostředí řadu kovových iontů jako nerozpustné sulfidy, které jsou s výjimkou sulfidu rtuti rozpustné v horké zředěné HNO_3 podle rovnice:



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

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

Pb²⁺ se sráží jako černý PbS jen z mírně kyselého prostředí v důsledku vratné reakce:



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

Tl⁺ dává ze slabě kyselého prostředí (octanový pufr) černou sraženinu Tl_2S , rozpustnou v kyselinách, nerozpustnou v amoniaku a alkalickém sulfidu.

Hg₂²⁺ se vylučuje jako směs $\text{Hg}_2\text{S} + \text{Hg}$. Působením lučavky nebo bromem v HCl za varu se sraženina rozpouští. Působením Na_2S a Na_2S_2 přechází sraženina na HgS a dále až na thiortuťnat $\text{Na}_2[\text{HgS}_2]$, který je rozpustný.

Hg²⁺ poskytuje působením H_2S v silně kyselých roztocích sraženinu, která přechází postupně přes bílou, hnědou až na černou sedimentu HgS . Přechodné světlé zbarvení sraženiny je přisuzováno tvorbě podvojných sloučenin rtuti proměnlivého složení. Na rozdíl od jiných sulfidů se HgS nerozpouští ve zředěné HNO_3 . Snadno se rozpouští v lučavce královské a v Na_2S za vzniku thiosoli $\text{Na}_2[\text{HgS}_2]$, která zředěním

hydrolyzuje podle rovnice:



Cu²⁺ se sráží jako černá sraženina směsí CuS, Cu₂S + S, snadno rozpustná za tepla ve zředěné HNO₃ a konc. HCl. Rozpustná též v KCN.

Bi³⁺ tvoří hnědočernou sraženinu Bi₂S₃, rozpustnou za tepla ve zředěné HNO₃ i v konc. HCl. Nerozpouští se v polysulfidu amonném, ani alkalickém.

Ni²⁺ a **Co²⁺** se srážejí v slabě kyselém prostředí (pufrovaném) jako černé sulfidy NiS a CoS. Pro srážení je vhodné prostředí octanové nebo amoniakální. Oba sulfidy se rozpouštějí v silných minerálních kyselinách.

Cd²⁺ se sráží jako žlutý CdS nerozpustný v (NH₄)₂S_x (rozdíl od žlutých sulfidů arsenu) a kyanidu (rozdíl od CuS). CdS je za tepla rozp. ve zřed. miner. kyselinách; nesráží se ze silně kyselých roztoků.

As^{III} a **As^V** tvoří žlutý As₂S₃ (As^V se nejdříve redukuje sulfanem na As^{III}; výjimečně lze srážet směs As₂S₃ + As₂S₅ + S), rozpustný v (NH₄)₂S_x, amoniaku, uhličitanu amonném a alkalických hydroxidech, nerozpustný v horké zř. HCl (rozdíl od sulfidů Cd, Sn, Sb), konc. HNO₃ jej oxiduje na H₃AsO₄ + H₂SO₄.

Sb^{III} a **Sb^V** se chová podobně jako As^{III} a As^V. Se sulfanem vzniká oranžově červená sraženina Sb₂S₃ rozpustná mj. v (NH₄)₂S amoniaku a hličitanu amonném, konc. HNO₃ jej oxiduje na bílou sraženinu kyseliny antimonické.

Sn²⁺ a **Sn^V** tvoří černohnědý SnS a špinavěžlutý SnS₂ jen z mírně kyselého prostředí. Sulfidy jsou rozpustné v (NH₄)₂S_x, s konc. HNO₃ vzniká bílá sraženina kyseliny cíničitě.

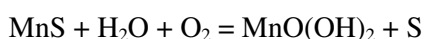
Reakce sulfidu amonného

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

Sulfid amonný je srážedlem kationtů III. analytické třídy.

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

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



Sraženina MnS je rozpustná v kyselinách, nerozpustná v hydroxidech.

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

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

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

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

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

Reakce amoniaku

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

Ag⁺ se sráží jako černohnědý Ag_2O , rozpustný v nadbytku amoniaku na bezbarvý komplex $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Stáním těchto roztoků se vylučuje tzv. třaskavé stříbro.

Pb²⁺ poskytuje bílou sraženinu zásadité soli, nerozpustné v nadbytku NH_3 .

Hg₂²⁺ tvoří v důsledku disproportionace černou sraženinu směsi Hg + tzv. bílé precipitáty.

Hg²⁺ tvoří bílou sraženinu tzv. bílých precipitátů.

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

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

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

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

Fe³⁺ tvoří rezavěhnědou sraženinu hydroxidu, nerozpustnou v přebytku činidla.

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

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

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

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

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

Mn²⁺ tvoří přechodně bílou sraženinu zásaditých solí, která oxidací vzdušným kyslíkem hnědne. Za přítomnosti amonných solí bílá sraženina nevzniká.

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

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

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

Reakce hydroxidu alkalického

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

Některé hydroxidy se snadno rozpouštějí v nadbytku louhu za vzniku příslušných hydroxokomplexů, jiné přecházejí na hydroxokomplexy teprve tavením s NaOH či KOH . Podle toho rozdělujeme hydroxidy na **amfoterní** (tvoří hydroxokomplexy do pH 14) a na **neamfoterní** (vyžadují na rozpuštění vyšší alkalitu).

Ag⁺ nejdříve tvoří nestálý hydroxid $\text{Ag}(\text{OH})$, který přechází dehydratací na hnědou sraženinu Ag_2O , nerozpustnou v nadbytku hydroxidu, ale snadno rozpustnou v amoniaku a ve zředěné HNO_3 . Z amoniakálního roztoku se časem vylučuje třaskavá sůl stříbra $(\text{NH}_3)_2\text{O}(\text{Ag})_2$. Při srážení z roztoku obsahujícího Pb^{2+} vzniká žlutá sraženina.

Pb²⁺ reaguje za vzniku bílé amfoterní sraženiny $\text{Pb}(\text{OH})_2$, která je rozpustná v nadbytku hydroxidu a v

minerálních kyselinách.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Cr³⁺ dává reakci s louhy špinavě zelenou sraženinu Cr(OH)₃, rozpustnou v přebytku činidla na zelený roztok [Cr(OH)₆]³⁻, který se varem rozkládá na původní hydroxid chromitý. Za přítomnosti H₂O₂ a nadbytku louhu přechází Cr(OH)₃ varem na žlutý roztok chromanu CrO₄²⁻.

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

Ni²⁺ poskytuje světlezelenou sraženinu, nerozpustnou v nadbytku činidla.

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

Mn²⁺ tvoří bílou sraženinu Mn(OH)₂, pomalu přecházející oxidací vzdušným kyslíkem na hnědou sraženinu Mn(OH)₃ až MnO₂·xH₂O. Amoniak a soli amonné rozpouštějí pouze Mn(OH)₂. Oxidace Mn(OH)₂ se urychlí přítomností H₂O₂.

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

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

Ca²⁺, **Sr²⁺** a **Ba²⁺** neposkytují s hydroxidem sraženinu, pokud tento neobsahuje uhličitan. Při vysoké koncentraci iontu Ca²⁺ se vylučuje Ca(OH)₂.

Reakce uhličitanu sodného

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

Ag⁺ vzniká bílá sraženina Ag₂CO₃, která je zbarvena oxidem stříbrným žlutě. Povařením se tvoří temně hnědý Ag₂O.

Pb²⁺ za studena vzniká bílá sraženina PbCO₃, za tepla zásaditý uhličitán.

Hg₂²⁺ nejdříve vzniká špinavě žlutá sraženina, která postupně černá vyloučenou rtutí.

Hg²⁺ červenohnědá sraženina zásaditých uhličitánů.

Cu²⁺ zelenomodrá sraženina zásaditých solí, která varem černá.

Co²⁺ nahnědlá až načernalá sraženina zásaditých solí.

Ni²⁺ nazelenalá sraženina uhličitanu nikelnatého, rozpustná v amonných solích.

Mn²⁺ bílá, postupně hnědnoucí sraženina uhličitanu.

Fe²⁺ bílá sraženina uhličitanu, která se snadno oxiduje a hydrolyzuje na rezavý hydroxid Fe(OH)₃.

Fe³⁺ hnědá sraženina, obsahující převážně hydroxid železitý.

Cr³⁺ šedozeleňá sraženina, v níž převládá Cr(OH)₃.

UO₂²⁺ červenohnědá sraženina, rozpustná v nadbytku činidla.

Li⁺ bílá sraženina, sráží se z koncentrovanějších roztoků.

Sraženiny téměř všech dalších kationtů jsou bílé.

Reakce uhličitanu amonného

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

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

Reakce kyseliny sírové

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

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

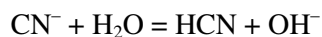
Srážením směsi iontů Ba²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺ a Pb²⁺ nasyceným roztokem CaSO₄ (sádrová voda) se vylučují BaSO₄ a PbSO₄ okamžitě, SrSO₄ až po čase. Při vysoké koncentraci iontů Ca²⁺ se vylučuje po delší době (15 minut) také CaSO₄.

Reakce octanu sodného

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

Reakce kyanidu draselného

Při reakci kyanidu draselného se uplatňují jednak komplexotvorné schopnosti kyanidového ligandu, jednak alkalická reakce roztoku v důsledku hydrolyzy kyanidového iontu ve smyslu protolytické reakce:



Ag⁺ bílá sraženina AgCN, rozpustná v přebytku činidla na bezbarvý komplexní iont [Ag(CN)₂]⁻.

Pb²⁺ bílá sraženina zásadité soli, částečně rozpustná na [Pb(OH)₃]⁻.

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

Hg²⁺ viditelně nereaguje. Vzniká nedisociovaný rozpustný $\text{Hg}[\text{Hg}(\text{CN})_4]$.

Cu²⁺ nestálá žlutozelená sraženina kyanidu měďnatého, která se v přebytku činidla rozkládá na komplexní iont $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ a dikyan.

Bi³⁺ bílá sraženina zásaditých solí.

Cd²⁺ tvoří bílou sraženinu rozpustnou v nadbytku činidla na bezbarvý roztok kyanokademnatanu $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$, ze kterého lze srážet sulfanem žlutý CdS.

Fe²⁺ světlehnědá sraženina $\text{Fe}(\text{CN})_2$, rozpustná v přebytku na $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Fe³⁺ rezavěhnědá sraženina $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ve zředěném roztoku činidla nerozpustná.

Cr³⁺ špinavě zelená sraženina $\text{Cr}(\text{OH})_3$, rozpustná částečně v přebytku činidla na žlutý $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Al³⁺ tvoří bílou sraženinu $\text{Al}(\text{OH})_3$, ve zředěném roztoku činidla nerozpustnou.

Co²⁺ nahnědlá sraženina $\text{Co}(\text{CN})_2$, rozpustná v přebytku na hnědý roztok komplexního iontu $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Ni²⁺ světlezelená sraženina $\text{Ni}(\text{CN})_2$, v přebytku činidla rozpustná na nažloutlý komplexní $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, který se bromnanem nebo chlornanem rozkládá za vzniku černé sraženiny $\text{Ni}(\text{OH})_3$.

Mn²⁺ nahnědlá sraženina $\text{Mn}(\text{CN})_2$, v přebytku činidla rozpustná na žlutý roztok komplexního hexakyanomangananu, který se varem rozkládá za vzniku zelené sraženiny.

Zn²⁺ tvoří bílou sraženinu rozpustnou v nadbytku činidla na bezbarvý kyanozinečnatan $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, ze kterého lze srážet sulfanem bílý ZnS.

Reakce alkalických fosforečnanů

Většina kationtů vytváří ve vodě nerozpustné fosforečnany, pouze alkalické kovy se ve formě fosforečnanů nesrážejí (s výjimkou Li_3PO_4 , který je málo rozpustný). Většina fosforečnanů je rozpustná ve zředěných minerálních kyselinách.

Ve zředěné kyselině octové (pH 3) jsou nerozpustné fosforečnany iontů Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{IV} , Sb^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} .

Ve zředěné kyselině chlorovodíkové jsou špatně rozpustné fosforečnany Bi^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{IV} .

V koncentrovaném amoniaku se rozpouštějí fosforečnany kationtů, které tvoří snadno amminkomplexy. Patří sem ionty Ag^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} .

V koncentrovaných roztocích alkalických hydroxidů se rozpouštějí fosforečnany amfoterních hydroxidů, např. Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{IV} , Sb^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} .

V koncentrovaném roztoku činidla jsou rozpustné fosforečnany Fe^{3+} a Al^{3+} na příslušné fosfátokomplexy.

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

Barevné sraženiny dávají:

Ag⁺ žlutou sraženinu Ag_3PO_4 , rozpustnou v kyselině octové i amoniaku.

Hg₂²⁺ bílou sraženinu, která působením amoniaku zčerná.

Cu²⁺ modrozelenou sraženinu $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, rozpustnou v kyselinách i konc. amoniaku. Vlivem zředěného amoniaku nebo srážením v přítomnosti amonných iontů přechází na světlemodrou sraženinu $\text{NH}_4\text{CuPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Fe²⁺ bílou sraženinu $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, přecházející na modrozelenou barvu.

Fe³⁺ žlutavou sraženinu FePO_4 , rozpustnou v minerálních kyselinách, nerozpustnou v kyselině octové, s alkalickým hydroxidem přechází na $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Cr³⁺ zelenou sraženinu CrPO_4 , rozpustnou v kyselinách i hydroxidech.

Co²⁺ modrofialovou sraženinu $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, rozpustnou v amoniaku (roztok časem hnědne).

V přítomnosti amonných solí vzniká růžová sraženina $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Ni^{2+} žlutozelenou sraženinu $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, rozpustnou v kyselině octové, nebo krystalickou sraženinu $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (v přítomnosti amonných solí).

Reakce chromanu draselného

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

Okyselením roztoku dojde v přítomnosti kationtů Sn^{2+} , Sb^{3+} , Fe^{3+} (a celé řady aniontů, např. H_2AsO_3^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) k redukci žlutého chromanu na zelený roztok chromité soli.

Výraznost většiny reakcí se zvýší při užití kapkové techniky na kapkovací desce nebo na filtračním papíře.

V kyselém prostředí se projevují zároveň oxidační vlastnosti chromanu, spojené s jeho redukcí na zelenou chromitou sůl. Je proto vhodné reakce chromanu provádět v prostředí neutrálním.

Ag^+ červenohnědá sraženina Ag_2CrO_4 , snadno rozpustná v kyselině dusičné i v amoniaku.

Pb^{2+} žlutá sraženina, rozpustná v HNO_3 a v alkalických hydroxidech, nerozpustná v kyselině octové a amoniaku.

Ti^+ žlutá sraženina Ti_2CrO_4 , ve zředěných kyselinách za studena nerozpustná, za tepla rozpustná.

Hg_2^{2+} červenohnědá amorfni sraženina, nerozpustná ve velmi zředěné HNO_3 . Povařením zčervená v důsledku tvorby Hg_2CrO_4 , s amoniakem zčerná.

Hg^{2+} červenohnědá sraženina HgCrO_4 , s amoniakem zbělá.

Cu^{2+} žlutohnědá sraženina, rozpustná ve zředěných kyselinách a v amoniaku.

Bi^{3+} oranžověžlutá sraženina $(\text{BiO})_2\text{CrO}_4$, nerozpustná v alkalických hydroxidech a amoniaku, rozpustná v kyselinách.

Cd^{2+} žlutavá sraženina rozpustná ve zředěných kyselinách a amoniaku.

Sn^{2+} žlutavá sraženina, zvolna redukující chroman na zelený roztok Cr^{3+} .

Sn^{IV} žlutavá sraženina rozpustná v alk. hydroxidech.

Sb^{3+} hnědožlutá sraženina, ve větších koncentracích redukující chroman na zelený roztok Cr^{3+} .

Fe^{2+} žlutohnědá sraženina, v kyselém prostředí redukující chroman na zelený Cr^{3+} .

Fe^{3+} hnědá sraženina rozpustná ve zředěných kyselinách, nerozpustná v NH_3 a alk. hydroxidech.

Cr^{3+} žlutá hnědnoucí sraženina, rozpustná v kyselině, v alk. hydroxidech zelená a rozpouští se.

Al^{3+} žlutá rosolovitá sraženina rozpustná v kyselině octové a alk. hydroxidech.

Co^{2+} červenohnědá sraženina zásaditého chromanu, rozpustná v amoniaku.

Ni^{2+} čokoládově hnědá sraženina, snadno rozpustná v kyselinách i v amoniaku.

Mn^{2+} hnědá sraženina oxidů manganu.

Zn^{2+} žlutá sraženina zásaditého chromanu, rozpustná ve zředěných kyselinách, amoniaku a alk. hydroxidech.

Ba^{2+} žlutá sraženina, snadno rozpustná v minerálních kyselinách, špatně v kyselině octové.

Sr^{2+} světle žlutá sraženina, která vzniká nejlépe v amoniakálním prostředí. Je snadno rozpustná v kyselině octové.

Ionty Ca^{2+} a V. třídy kationtů se nesrážejí.

Reakce jodidu draselného

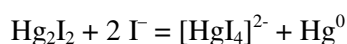
Většina jodidů je ve vodě nebo v přebytku jodidu rozpustná. Pouze jodid stříbrný a jodid měďný s nadbytkem jodidu draselného nereagují.

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

Ag⁺ žlutá sraženina AgI, nerozpustná ve zředěných kyselinách a amoniaku. Rozpouští se v thiosíranu sodném nebo KCN na příslušné komplexy.

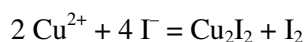
Pb²⁺ žlutá sraženina, rozpustná v konc. roztoku KI za tvorby komplexního tetrajodolovnatu [PbI₄]²⁻. PbI₂ se snadno rozpouští v horké vodě a po ochlazení se vylučuje zpět v podobě lesklých šupinek, nazývaných *zlatý déšť*.

Hg₂²⁺ žlutozelená sraženina Hg₂I₂, rozkládající se za vylučování šedé elementární rtuti. V přebytku činidla se rozpouští na bezbarvý tetrajodortuťnatan:



Hg²⁺ červenooranžová sraženina HgI₂. V přebytku činidla se rozpouští na bezbarvý tetrajodortuťnatan, který je podstatou Nesslerova činidla k důkazu amoniaku a amonných solí.

Cu²⁺ bílá sraženina Cu₂I₂, zbarvená vyloučeným jodem v důsledku reakce:



Uvedená reakce je základem jodometrického stanovení iontů Cu²⁺.

Bi³⁺ černohnědá sraženina BiI₃, hydrolyzující na červenohnědý oxidojodid BiOI. V přebytku činidla se rozpouští oba produkty na intenzivně žlutý roztok komplexního tetrajodobizmutitanu [BiI₄]⁻.

Sb³⁺ ze slabě kyselého prostředí se sráží žlutá sraženina SbI₃, rozpustná ve zředěné HCl.

Sb^V oxiduje v prostředí HCl jodid na jod.

Fe³⁺ v kyselém prostředí oxiduje jodid na jod.

Reakce šťavelanového (oxalátového) iontu

Anion šťavelanový sráží v neutrálním nebo slabě zásaditém prostředí řadu kationtů. Sraženiny jsou však v mnoha případech v nadbytku činidla rozpustné, přičemž se tvoří příslušné šťavelanové komplexy. Šťavelan amonný je skupinovým činidlem především pro ionty kovů alkalických zemin, s nimiž tvoří bílé krystalické sraženiny typu MeC₂O₄·xH₂O, rozpustné v kyselinách. Použije-li se ke srážení místo šťavelanu amonného kyseliny šťavelové v nadbytku, pak je činidlo selektivní pro důkaz iontů Ca²⁺, Sr²⁺, Hg₂²⁺ a iontů vzácných zemin. Méně rozpustné sraženiny poskytují ještě ionty stříbrné, olovnaté, bizmutité, měďnaté, které se velmi neochotně rozpouštějí v nadbytku kyseliny šťavelové.

Ca²⁺ bílá, jemně prášková sraženina, srážející se ihned z neutrálních i amoniakálních roztoků. CaC₂O₄·2H₂O se snadno rozpouští v minerálních kyselinách, nerozpouští se v kyselině octové a v nadbytku činidla. Roztok 0,5 M kyseliny šťavelové je velmi selektivním činidlem pro ionty vápenaté, které se z neutrálních roztoků vylučují okamžitě, kdežto ionty strontnaté až po chvíli. Ionty barnaté se za těchto podmínek nesrážejí vůbec.

Sr²⁺ kyselina šťavelová a rozpustné šťavelany srážejí ionty strontnaté v neutrálním nebo amoniakálním prostředí po chvíli jako bílou krystalickou sraženinu šťavelanu strontnatého SrC₂O₄·5H₂O, která se snadno rozpouští v minerálních kyselinách, nesnadno ve zředěné kyselině octové.

Ba²⁺ šťavelan amonný sráží bílý krystalický šťavelan barnatý BaC₂O₄·H₂O, rozpustný snadno ve zředěné kyselině octové.

Hg₂²⁺ kyselina šťavelová sráží bílý práškovitý šťavelan rtuťný.

2.1.2 Rozdělení kationtů do analytických tříd

Na základě chování některých kationtů ve formě chloridů, sulfidů, hydroxidů a uhličitánů byly již na počátku 19. století **Freseniem** rozděleny kationty do pěti analytických tříd, z nichž některé dále na dvě podskupiny. Tímto uspořádáním bylo možno vypracovat systém, dovolující postupné oddělování skupin iontů z libovolných směsí.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Po rozdělení kationtů do tříd oddělujeme ionty navzájem uvnitř tříd a dokazujeme selektivními nebo specifickými reakcemi. Do jednotlivých tříd patří samozřejmě řada dalších méně běžných kationtů.

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

2.1.3 Selektivní reakce kationtů

Uvnitř oddělených tříd kationtů lze v některých kombinacích iontů dokázat přítomnost kationtů bez

dalšího dělení specifickými reakcemi, např. důkazy iontů III.B podskupiny. V některých kombinacích nutno přikročit ke vzájemnému oddělení přítomných kationtů.

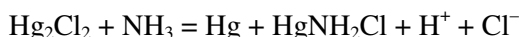
Jinou často používanou možností jak odstranit vliv rušícího iontu je jeho **maskování** (neboli **stínění**), tj. převedení na málo disociovanou, ale pokud možno rozpustnou sloučeninu, která již neposkytuje pozitivní reakce na daný iont. Obvykle se jedná o převedení do vhodného komplexu (někdy má obdobný charakter i změna *pH*). Často doporučovaným činidlem býval kyanid, který převádí řadu těžkých kovů na velmi stabilní komplex. V jeho přítomnosti je možné např. oddělit Cd^{2+} od Cu^{2+} nebo Zn^{2+} od Ni^{2+} srážením v podobě sulfidů (kyanokomplexy mědi a niklu jsou tak stabilní, že se příslušné kationty nesráží) atd. K maskování trojmocných a čtyřmocných kationtů je k dispozici celá řada činidel. Např. fluorid tvoří stabilní komplexy s Fe^{3+} , Al^{3+} , Sn^{4+} , Ti^{4+} aj. Podobně lze použít i některá organická činidla (vínan, citronan, kyselinu ethylendiamintetraoctovou - EDTA) nebo kyselinu fosforečnou (stínění Fe^{3+} a Al^{3+}).

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

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

Dělení: Po vysrážení směsi chloridů následuje obvykle dělení. Sraženina se odfiltruje a prolije po částech vroucí vodou. Do roztoku přechází PbCl_2 a TlCl , na filtru zůstávají AgCl a Hg_2Cl_2 . Ve filtrátu lze Pb^{2+} vysrážet zředěnou kyselinou sírovou (oddělení od TlCl).

Sraženina AgCl a Hg_2Cl_2 se prolije zředěným roztokem amoniaku. Vzniklé-li na filtru černá sraženina, předpokládáme přítomnost kovové rtuti v důsledku reakce:



Ve filtrátu pátráme po přítomnosti komplexního iontu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

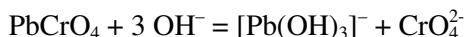
Pb^{2+} se kyselinou chlorovodíkovou sráží nedokonale, a proto proniká částečně do II. třídy kationtů.

Reakce iontu Pb^{2+}

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

Iont olovnatý dává rozpustné komplexy a thiosíranem, octanem a organickými hydroxykyselinami. Soli olovičité ve vodě okamžitě hydrolyzují na PbO_2 .

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



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

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

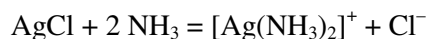
Roztok zředěné kyseliny sírové vylučuje bílý PbSO_4 , rozpustný za studena v koncentrované H_2SO_4 na hydrogensíran olovnatý. Na rozdíl od síranů kationtů IV. třídy rozpouští se síran olovnatý v alkalických hydroxidech, vínanu i octanu amonném za vzniku příslušných komplexů.

Reakce iontu Ag^+

Kovové stříbro se rozpouští v HNO_3 (a roztoku KCN), zvolna v horké konc. H_2SO_4 , nerozpouští se v HCl a zředěné H_2SO_4 .

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

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



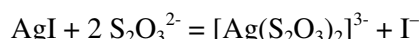
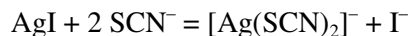
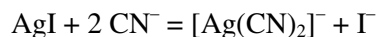
který okyslením kyselinou dusičnou do jasně kyselé reakce poskytuje zpátky AgCl:



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

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

Roztok jodidu alkalického sráží žlutý AgI, rozpustný v KCN, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ nebo NaSCN (podobně se rozpouštějí také ostatní stříbrné sloučeniny) na následující komplexní ionty:



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

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

Reakce iontu Tl^+

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

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

Thalium **barví plamen smaragdově zeleně**.

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

Chlorid thalný se sráží i z amoniakálního prostředí - na světle zvolna fialový až černá.

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

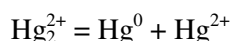
Thiomočovina dává v prostředí HClO_4 bílou sraženinu $[\text{Tl}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_4]\text{ClO}_4$.

Zinek redukuje thalné soli až na kov.

Reakce iontů Hg_2^{2+} a Hg^{2+}

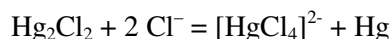
Kovová rtuť je rozpustná v HNO_3 a teplé konc. H_2SO_4 , nepatrně v HCl a zředěné H_2SO_4 .

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



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

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

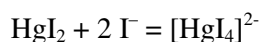


Amoniak reaguje s bílým chloridem rtuťným - nejprve dochází k disproportionaci na elementární rtuť a HgCl_2 , ten pak přechází na bílou sraženinu, ve které obvykle převažuje $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$. Při přidání amoniaku k roztoku $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ převažuje ve sraženině pravděpodobně $\text{Hg}_2\text{N}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$. Obdobně reaguje amoniak s roztoky Hg^{2+} .

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



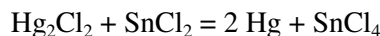
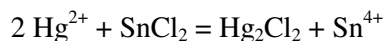
Jodid rtuťnatý se v nadbytku jodidu rozpouští na komplexní tetrajodortuťnan:



Analogicky reagují ionty Hg^{2+} s jodidem. Vznikající $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ je podstatou Nesslerova činidla, užívaného k důkazu amoniaku a amonných solí.

Sulfan nebo sulfid amonný sráží Hg^{2+} na černou sraženinu $\text{HgS} + \text{Hg}^0$. Analogicky reaguje s Hg^{2+} .

Roztok chloridu cínatého redukuje Hg^{2+} nejdříve na bílý Hg_2Cl_2 , který v nadbytku činidla poskytuje elementární rtuť:



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

Dělení: Sraženinu sulfidů II. třídy rozdělíme na dvě části jejím rozpouštěním v roztoku polysulfidu amonného $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$. Dělení II.A třídy (sulfidy nerozp. v polysulfidu amonném): Ve zředěné HNO_3 se za horka nerozpouští HgS . Z filtrátu lze Pb^{2+} vysrážet zředěnou H_2SO_4 . Z filtrátu po srážení Pb^{2+} vyloučíme amoniakem bílou sraženinu $\text{Bi}(\text{OH})_3$, přičemž Cu^{2+} a Cd^{2+} přejdou na rozpustné tetramminkomplexy. Po přidávku KCN k filtrátu lze Cd^{2+} vysrážet sulfanem jako CdS , Cu^{2+} se redukuje a zůstává roztoku jako kyanokomplex mědný.

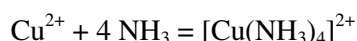
Reakce iontu Cu^{2+}

Kovová měď se rozpouští v HNO_3 a horké konc. H_2SO_4 (a také v konc. KCN).

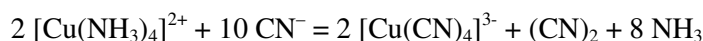
Iont Cu^+ se chová podobně jako Ag^+ .

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

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

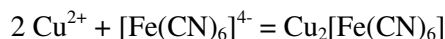


který se působením roztoku KCN odbarví v důsledku reakce:

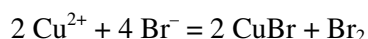
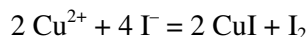


V průběhu reakce s kyanidem se redukuje Cu^{2+} na Cu^+ .

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

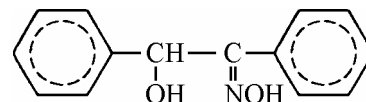


Vodný roztok jodidu nebo bromidu draselného redukuje ionty měďnaté za současného vyloučení elementárního jodu nebo bromu podle rovnice:



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

Kupron (α -benzoinoxim) reaguje s měďnatými ionty v poměru 1 : 1 za vzniku zelené sraženiny, nerozpustné v zředěném amoniaku. Rušící ionty maskujeme vínanem.

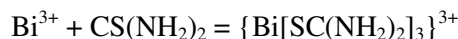


Reakce iontu Bi^{3+}

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

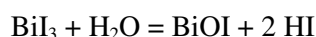
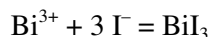
Sulfan sráží tmavohnědou sraženinu Bi_2S_3 , rozpustnou za horka ve zředěné HNO_3 .

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



Vzniklý komplexní iont je intenzivně žlutý. Reakce je rušena přítomností thiokyanatanu a ionty Sb^{3+} , které poskytují rovněž žluté roztoky.

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



V přebytku jodidu se rozpouští jodid i oxidjodid bizmutitý na oranžověžlutý tetrajodobizmutitan $[\text{BiI}_4]^-$.

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



Reakce iontu Cd^{2+}

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

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

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

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

Šťavelan sodný tavený s odparkem vzorku redukuje Cd^{2+} na Cd^0 . Na stěnách zkumavky vznikne lesklé zrcátko Cd lemované hnědým oxidem CdO .

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

Dělení: Z roztoku sulfosolí As , Sb a Sn se po okyselení HCl vyloučí sraženina As_2S_5 , Sb_2S_5 , SnS_2 , + síra. V konc. HCl se nerozpouští As_2S_5 a S . Z roztoku Sb^{V} a Sn^{IV} lze kovovým železem vyredukovat Sb^0 , Sn^{IV} přechází na Sn^{2+} .

Reakce iontů As^{III} a As^{V}

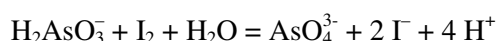
As^{III} má amfoterní povahu. As^{V} tvoří iont AsO_4^{3-} , který poskytuje podobné reakce jako fosforečnan. Sloučeniny arsenu lze redukovat na elementární arsen až arsan AsH_3 .

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

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

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

Jod se redukuje v prostředí NaHCO_3 vlivem arsenitanu na jodid:



Jodid se v kyselém prostředí oxidačně působením arseničnanu na jod:



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

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

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

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

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

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

Reakce iontů Sb^{III} a Sb^{V}

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

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

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

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

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

Reakce iontů Sn^{II} a Sn^{IV}

Kovový cín se rozpouští v konc. HCl nebo H_2SO_4 na Sn^{2+} (resp. komplexní soli), v alkalickém hydroxidu na ciničitan $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$, v konc. HNO_3 vzniká bílá sraženina $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Základní vlastností **cínatých** solí je jejich **redukční charakter**. Redukují např. HgCl_2 na Hg_2Cl_2 až Hg^0 , žlutou formu sraženiny molybdatofosforečnanu amonného na modrou formu, Fe^{3+} na Fe^{2+} (lze prokázat vznikem červeného zbarvení za přítomnosti dimethylglyoximu), odbarvují methylenovou modř atd.

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

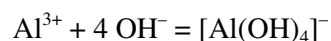
Sn^{IV} obvykle redukuje na Sn^{2+} a pak dokazujeme. Vhodným redukčním činidlem je kovový hliník

nebo železo.

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

Dělení: Existuje více způsobů dělení kationtů III. třídy. Vždy je nutné mít na paměti, že hydroxidy iontů III.A třídy mají velkou adsorbční schopnost - zvláště amminokomplexy kobaltitý a nikelnatý se silně adsorbují.

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



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

Reakce iontů Cr^{3+}

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

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

Roztoky chromanů jsou žluté. Okyselením přechází chroman na oranžový dichroman. S klesajícím pH roste oxidační schopnost aniontu, takže dichromany v silně kyselém prostředí jsou silná oxidovadla redukující se na Cr^{3+} .

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

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

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

Peroxidem vodíku v alkalickém prostředí lze chromité soli oxidovat na žluté chromany, které jsou vhodné k důkazu chromu řadou reakcí (viz skupinové reakce chromanu).

Reakce iontů Fe^{2+} a Fe^{3+}

Kovové železo se rozpouští ve zředěných minerálních kyselinách, koncentrovanou HNO_3 se pasivuje.

Hydratované železité ionty $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_x]^{3+}$ jsou na fialovělé, obvyklejší je ale žluté až hnědé zbarvení způsobené přechodnými komplexy mezi Fe^{3+} až $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Hydroxid železitý není amfoterní.

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

Ionty železnaté i železité tvoří některé velmi stabilní komplexní sloučeniny. Jsou to např. hexakynoželeznatany, hexakynoželezitany, hexafluoroželezitany, komplexní sloučeniny s řadou organických činidel atd. Řada těchto sloučenin je používána k maskování iontů železa.

Důkazy iontu Fe^{2+} :

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

Hexakynoželeznatan draselný sráží nerozpustnou bílou sraženinu na vzduchu nestálého hexakynoželeznatanu vzorce $K_2\{Fe^{II}[Fe^{II}(CN)_6]\}$, který oxidací přechází na berlínskou modř.

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

Důkazy iontu Fe^{3+} :

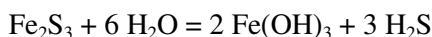
Thiokyanatan (rhodanid) draselný nebo amonný tvoří s železitými ionty intenzivně červené roztoky thiokyanatanoželezitanových komplexů, vytřepatelné do polárních organických rozpouštědel, jejichž složení závisí na *pH* roztoku a charakteru rozpouštědla.

Hexakynoželeznatan (ferrokyanid) draselný sráží tmavěmodrý berlinát (berlínskou či pruskou modř) $K\{Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]\}$, který působením KOH poskytuje hnědý hydroxid podle rovnice:

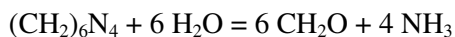


Hexakynoželezitan (ferrikyanid) draselný reaguje s ionty Fe^{3+} za vzniku hnědého roztoku hexakynoželezitanu železitého $Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_6]$.

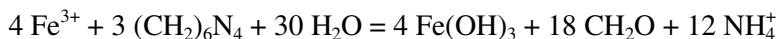
Sulfid amonný sráží v amoniakálním nebo neutrálním prostředí černou sraženinu Fe_2S_3 , která ve vodě hydrolyzuje za vzniku hnědého hydroxidu:



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



Za přítomnosti iontů železitých probíhá hydrolýza urotropinu podle rovnice:



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

Octan sodný reaguje za chladu v neutrálním prostředí s ionty železitými za vzniku hnědočervených roztoků. Zahřátím dochází k rozkladu komplexu za vyloučení sraženiny zásaditého acetátu resp. hydroxidu, který ochlazením přechází opět na rozpustný komplex $[Fe_3(OH)_2(CH_3COO)_6]^+$.

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

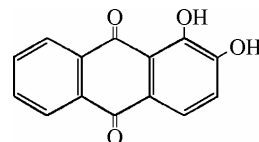
Reakce iontu Al^{3+}

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

Bezbarvý iont $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ snadno hydrolyzuje na bílý nerozpustný hydroxid, který má amfoterní povahu - s alkalickým hydroxidem tvoří rozp. hlinitan $[Al(OH)_4]^-$. Rozpusné jsou i fluoro-, vínano-, oxaláto- a acetátokomplexy, použitelné k jeho maskování.

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

Fosforečnan sodný sráží bílý $AlPO_4$, nerozp. ve zřed. kyselině octové, rozp. v miner. kyselinách a alkalických hydroxidech.



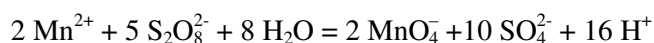
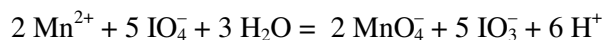
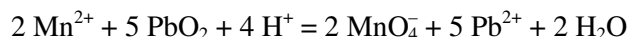
III.B třída: Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+}

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

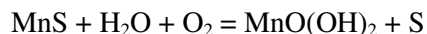
Reakce iontu Mn^{2+}

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

Důkaz manganatých iontů spočívá především v jejich oxidaci na fialový manganistan. Obvykle se užívá jako oxidačního činidla **oxidu olovičitého, jodistanu draselného** nebo **peroxodisíranu amonného** (v tomto případě je třeba reakci katalyzovat malým množstvím iontů Ag^+). Oxidace probíhají podle rovnic:



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



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

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

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

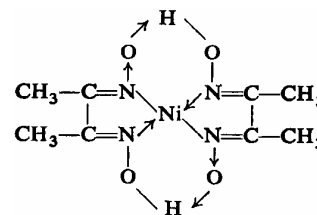
Reakce iontu Ni^{2+}

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

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

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

Amoniak sráží nejdříve světle zelenou sraženinu zásadité soli, rozpustnou v kyselinách nebo v přebytku činidla za vzniku modrého roztoku komplexního hexaamminnikelnatého iontu.



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

Reakce iontu Co^{2+}

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

Chlorokobaltnatan kobaltnatý $\text{Co}[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]$ - modrá skvrna na filtračním papíře - vznikne po vysušení skvrny vzorku okyseleného konc. HCl .

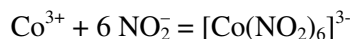
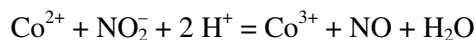
Sulfid amonný sráží černou sraženinu CoS , rozpustnou v silných minerálních kyselinách. V pufrovaném octanovém, neutrálním nebo amoniakálním prostředí se sráží CoS také plynným H_2S .

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

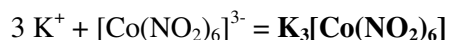
čínidla.

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

Dusitan draselný (nikoli sodný) reaguje s dostatečně koncentrovanými roztoky kobaltnaté soli za přítomnosti kyseliny octové za vzniku žluté jemně krystalické sraženiny Fischerovy soli:

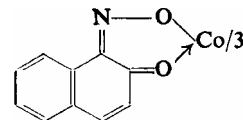


Köninckovo čínidlo



Fischerova sůl

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



Reakce iontu Zn^{2+}

Kovový zinek se snadno rozpouští v kyselinách, alk. hydroxidech i amoniaku. Čistý zinek se v kyselinách rozpouští špatně, rozpouštění lze výrazně urychlit měďnatými ionty.

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

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

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

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

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

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

Reakce iontu Ba^{2+}

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

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

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

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

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

Reakce iontu Sr^{2+}

Strontnaté ionty **barví plamen karmínově červeně**.

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

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

Reakce iontu Ca^{2+}

Ionty vápenaté **barví plamen cihlově červeně**. Reakce je citlivá zejména za přítomnosti chloridových iontů.

Uhličitan amonný sráží z neutrálního prostředí málo rozpustnou sraženinu bílého CaCO_3 . Rozpouští se již ve zředěných kyselinách. Rozpuštěním uhličitanu v kyselině chlorovodíkové a odpařením do sucha vznikne odparek CaCl_2 , který se na rozdíl od BaCl_2 rozpouští v ethanolu.

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

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

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

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

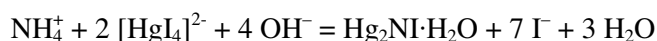
Kationty V. třídy se po oddělení předchozích tříd dokazují vedle sebe bez dalšího dělení. Protože se v průběhu systematického dělení do analyzovaného roztoku zanášejí zejména ionty NH_4^+ a při přípravě sodového výluhu také ionty Na^+ , dokazujeme obvykle kationty V. třídy před vlastním systematickým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

Reakce iontu NH_4^+

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

Alkalický hydroxid rozkládá za varu amonné soli za uvolnění plynného NH_3 , který charakteristicky zapáchá. V prostoru nad roztokem jej lze prokázat papírky ovlčenými různými činidly: Neslerovo činidlo zhnědne, roztok Cu^{2+} zmodrá, roztok Hg_2^{2+} zčerná, indikátorový papírek zmodrá.

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



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

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

Reakce iontu Na^+

Sloučeniny **barví plamen žlutě**. Reakce je velmi citlivá a dovoluje dokazovat už stopy sodíku. Průkazná plamenová zkouška předpokládá delší dobu žlutého zbarvení plamene.

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

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

Reakce iontu K^+

Ionty K^+ barví plamen růžovofialově. Za přítomnosti sodných solí je třeba odfiltrovat žluté zbarvení modrým filtrem (kobaltové sklo).

Hexanitrokobaltitan sodný sráží jemnou, žlutou sraženinu $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ (Fischerova sůl), jejíž složení se mění podle koncentrace draselných iontů. Ruší ionty NH_4^+ , které lze po přidavku NaOH odstranit povařením vzorku.

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

Reakce iontu Li^+

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

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

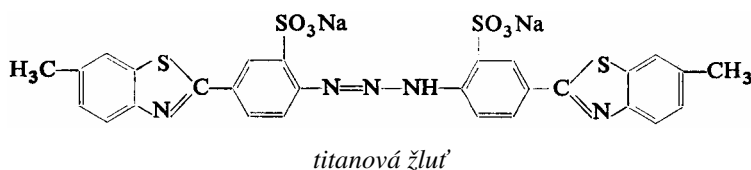
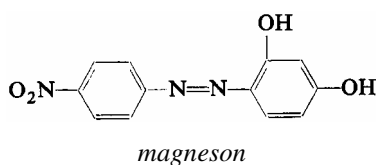
Fosforečnan sodný sráží ve slabě alkalickém prostředí (amonný pufr) bílou krystalickou sraženinu Li_3PO_4 , rozpustnou v kyselinách.

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

Reakce iontu Mg^{2+}

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

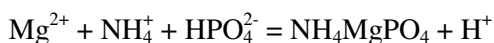
Magneson (4-nitrobenzen-azo-resorcinol) vybarvuje gelovitou sraženinu hydroxidu hořečnatého (která je sama o sobě v roztoku špatně viditelná) do podoby jasně modrého hořečnatého laku.



Titanová žlut' vybarvuje gelovitou sraženinu hydroxidu hořečnatého jasně červeně.

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

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



Uvedený systém dělení kationtů lze značně zjednodušit po předběžných zkouškách v původním vzorku, kterými můžeme eliminovat řadu iontů v případě negativních výsledků.

Základním vodítkem je už zbarvení původního vzorku. Vodné roztoky solí měďnatých jsou zbarveny světle modře, roztoky solí železitých žlutě, chromitých solí fialově či modrozeleně, roztoky nikelnatých solí jsou zelené a solí kobaltnatých růžové.

K vysoce selektivním reakcím, dovolujícím důkazy jediného iontu ve směsi s ostatními, patří reakce thiomočoviny s ionty Bi^{3+} , reakce thiokyanatanu s ionty Fe^{3+} nebo ionty Co^{2+} (po zamaskování iontů Fe^{3+}), reakce Čugajevova činidla při důkazu iontů Ni^{2+} , důkaz iontů Mn^{2+} oxidací na fialový MnO_4^- a důkazy NH_4^+ využívající uvolnění NH_3 z roztoku alkalickým hydroxidem.

Důležitým vodítkem je pH původního roztoku. Např. v neutrálním nebo mírně alkalickém roztoku nemůže být přítomen volný iont Fe^{3+} nebo Bi^{3+} , aniž by došlo k jejich hydrolytickému vyloučení.

2.2 Kvalitativní analýza aniontů

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

Při předběžných zkouškách se zaměřujeme na:

- zjištění pH
- posouzení zbarvení vzorku
- zjištění přítomnosti těkavých kyselin
- skupinové reakce oxidačními a redukčními činidly
- skupinové reakce srážecí roztokem BaCl_2 a AgNO_3 .

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

Zbarvení roztoku: Neobsahuje-li vzorek barevné kationty, můžeme podle zbarvení roztoku usuzovat na přítomnost určitých aniontů v těchto případech: žlutý roztok může obsahovat chromany, oranžový roztok dichromany, fialový roztok svědčí o přítomnosti iontu MnO_4^- , světležlutý může obsahovat iont $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

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

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

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

Skupinové reakce srážecí

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

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

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

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

I.C podskupina obsahuje anionty, které se ve formě barnatých solí rozpouštějí ve zředěné HNO_3 ,

avšak jsou nerozpustné ve zředěné CH_3COOH . Patří sem: F^- , CrO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

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

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

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

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

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

2.2.1 Selektivní reakce aniontů

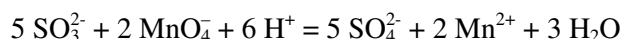
Reakce iontů SO_4^{2-}

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

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

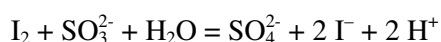
Reakce iontů SO_3^{2-}

Manganistan draselný se v kyselém prostředí odbarvuje v důsledku reakce:



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

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



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

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

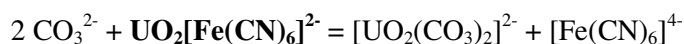
Votočkově činidlo (směs fuchsinu a malachitové zeleně) se působením siřičitanů ihned odbarvuje.

Reakce uhličitánů CO_3^{2-}

Působením kyseliny sírové uniká z roztoku uhličitánů CO_2 , který lze prokázat v prostoru nad roztokem. Např. **barytová voda** (nasycený roztok hydroxidu barnatého) se zakalí vznikajícím bílým BaCO_3 , kapka roztoku **uhličitanu sodného obarveného fenolftaleinem** se působením CO_2 odbarvuje, zředěný červenohnědý koloidní roztok **hexakynoželeznatanu uranlylu** se odbarvuje:

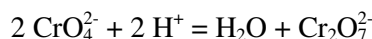
Siřičitany, které uvolňují po okyselení oxid siřičitý, poskytující podobné reakce, lze oxidovat kyselinou chromsírovou (tj. roztokem chromanu v kyselině sírové) na sírany. Další možností je předem je zoxidovat na sírany.

Hexakynoželeznatan uranlylu (hnědočervený koloidní roztok až sraženina) se rozpouští a odbarvuje v přítomnosti uhličitanu:



Reakce iontů CrO_4^{2-}

Okyselením přecházejí žluté roztoky chromanů na oranžové dichromany podle rovnice:



Octan barnatý sráží v prostředí kyseliny octové žlutou sraženinu BaCrO_4 .

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

Jodid draselný redukuje v kyselém prostředí chroman (přesněji dichroman) na zelený roztok chromité soli. Vznikající I_2 lze zvýraznit škrobovým mazem.

Peroxid vodíku redukuje za přítomnosti kyseliny sírové dichroman na modrý roztok, který je ve vodě nestálý, avšak vytřepáním do amylalkoholu (etheru) je na krátký čas stabilizován. Příčinou modrého zbarvení roztoku je redukce dichromanu na CrO_5 (pentoxid chromu) podle rovnice:

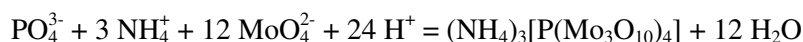


Kyselina chromotropová (1,8-dihydroxynaftalen-3,6-disulfonová kyselina) reaguje specificky v prostředí kyseliny dusičné s ionty CrO_4^{2-} na fialověčervené roztoky.

Reakce iontů PO_4^{3-}

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

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



rozpustnou v alkalických hydroxidech a amoniaku.

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

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

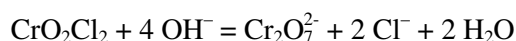
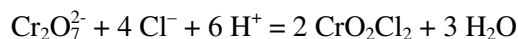
Methylesterová zkouška spočívá v převedení boritanu na methylester kyseliny borité (za přítomnosti methanolu a koncentrované kyseliny sírové), který zapálen zbarvuje plamen zeleně. Místo methanolu lze v koncentrovaných roztocích boritanu použít ethanol.

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

Reakce iontů Cl^-

Dusičnan stříbrný sráží v prostředí kyseliny dusičné bílý AgCl , rozpustný v KCN , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a NH_3 za tvorby příslušných komplexů (viz reakce iontů Ag^+).

Chromylchloridová zkouška představuje za nepřítomnosti iontů Br^- a I^- selektivní reakci k důkazu chloridů. Vzorek se odpaří k suchu (v kelímku), smísí s pevným $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a okyselí několika kapkami koncentrované H_2SO_4 . Po zahřátí reakční směsi unikají hnědé dýmy chromylchloridu CrO_2Cl_2 , které ve styku s alkalickým hydroxidem hydrolyzují na chroman. Při zkoušce se uplatňují následující reakce:



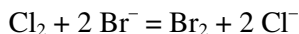
Jímáme-li CrO_2Cl_2 v roztoku NaOH , lze dokázat vzniklý chroman některou z dříve popsanych reakcí iontů CrO_4^{2-} .

Koncentrovaná kyselina sírová vytěsňuje z roztoků chloridů HCl, který s parami NH₃ tvoří dým amonných solí.

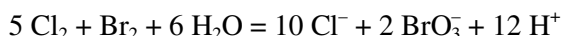
Reakce iontů Br⁻

Dusičnan stříbrný sráží nažloutlý AgBr, nerozpustný v kyselinách, rozpustný v KCN, Na₂S₂O₃ a konc. NH₃ za vzniku komplexních iontů [Ag(CN)₂]⁻, [Ag(S₂O₃)₂]³⁻ a [Ag(NH₃)₂]⁺.

Chlorová voda (a podobně chlornany či chloramin) oxiduje ionty Br⁻ na elementární Br₂, který lze vytřepat do chloroformu žlutou, oranžovou až hnědou barvou, podle koncentrace vzniklého bromu:



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



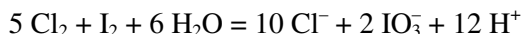
Reakce iontů I⁻

Dusičnan stříbrný vylučuje z roztoků jodidů žlutou sraženinu AgI, která se nerozpouští v kyselinách ani v konc. NH₃. Působením roztoku KCN nebo Na₂S₂O₃ přechází do roztoku za tvorby odpovídajících komplexů.

Octan olovnatý sráží žlutou sraženinu PbI₂ (viz reakce iontů Pb²⁺).

Dusičnan rtuťnatý v přebytku sráží červenou sraženinu HgI₂. Při přebytku iontu I⁻ se sraženina rozpouští za tvorby komplexního [HgI₄]²⁻ (Nesslerovo činidlo).

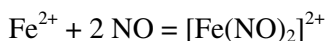
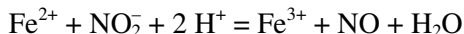
Chlorová voda oxiduje za nepřítomnosti redukovadel jodid na elementární jod, vytřepatelný do organických rozpouštědel. V bezkyslíkatých rozpouštědlech (chloroform, CCl₄) má jod fialovou barvu, v kyslíkatých (amylalkohol, ether) hnědou. Přebytkem činidla se organická fáze odbarví v důsledku oxidace I₂ na jodičnan:



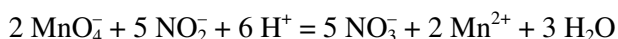
Při důkazu iontů Br⁻ a I⁻ ve směsi oxiduje se při pozvolném přidávání chlorové vody nejprve jodid na I₂ a zabarví vrstvu chloroformu fialově. Dalším přídatkem činidla přejde I₂ ve formě IO₃⁻ do vodné fáze a organická fáze se odbarví a pak zbarví červenohnědě vzniklým bromem. Velkým přebytkem Cl₂ dojde k úplnému odbarvení organické vrstvy.

Reakce iontů NO₂⁻

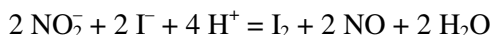
Síran železnatý reaguje v mírně kyselém prostředí kyseliny octové s dusitany za vzniku hnědého roztoku, resp. proužku (proužková reakce):



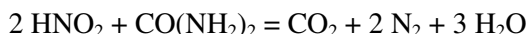
Manganistan draselný v kyselém prostředí přechází na bezbarvou sůl manganatou:



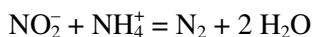
Jodid draselný je dusitanem v kyselém prostředí oxidován na elementární I₂, který lze zvýraznit škrobovým mazem:

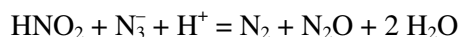


Močovina rozkládá dusitany podle rovnice:

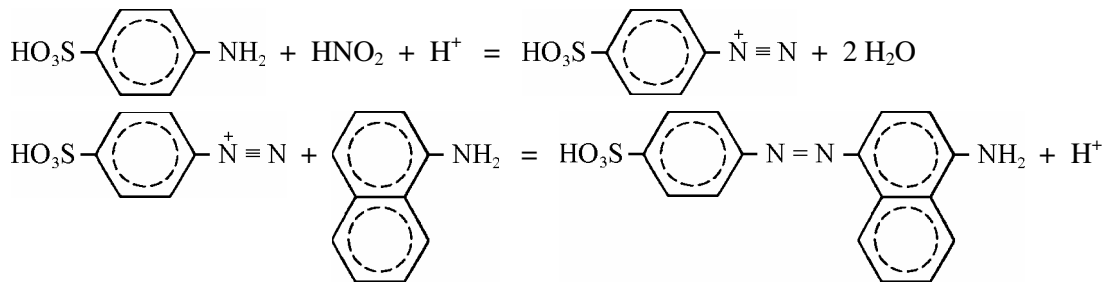


Uvedená reakce je užívána k odstranění dusitanů z roztoku před důkazem dusičnanů proužkovou reakcí. K rozkladu dusitanů jsou též vhodné amonné soli nebo azid sodný:



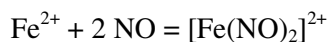
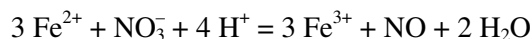


Griessova reakce k důkazu dusitanů je specifickou reakcí, založenou na diazotaci a kopulaci. V kyselém prostředí je nejdříve uvolněnou kyselinou dusitou diazotován roztok kyseliny sulfanilové, jejíž diazoniová sůl pak kopuluje s 1-naftylaminem za vzniku červeného azobarviva:



Reakce iontů NO_3^-

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



Na rozdíl od důkazu dusitanů (nesmí být přítomny!) se vzorek po přidavku síranu železnatého podvrství koncentrovanou H_2SO_4 . Po chvíli vznikne na rozhraní vzorku a kyseliny hnědý proužek.

Roztok difenylaminu v koncentrované kyselině sírové slouží za nepřítomnosti jiných oxidačních činidel k velmi citlivému důkazu dusičnanů. Vzorek se podvrství roztokem činidla a na rozhraní obou fází vznikne modrý proužek. Reakce je vhodná zejména pro zjišťování dusičnanů v pitných vodách. Po redukci dusičnanů na dusitany lze tyto dokázat např. Griessovou reakcí a pod.

2.3. Kvalitativní analýza organických látek

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

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

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

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

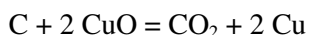
- látka hoří čadivým plamenem a zanechává na kopisti kokovitý zbytek; v tomto případě není pochyby o organickém charakteru zkoumané látky.
- látka roztaje a vysublimuje bez hoření.
- látka podlehně tepelnému rozkladu za vývoje plynů bez zanechání kokovitého zbytku (kyselina šťavelová).

Důkaz uhlíku a vodíku

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

zkoušky.

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



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

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

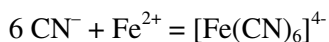
Vodík organické látky se při oxidačním žhání oxiduje na vodu, která kondenzuje na chladné části zkumavky. Jednoznačný důkaz vodíku organické látky předpokládá žhání naprosto suché látky, zbavené krystalové vody. Ověření, zda zkondenzované kapičky jsou skutečně kapkami vody, provedeme posypáním kapiček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

Důkaz dusíku, síry a halogenů

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

Sulfid dokazujeme ještě před kyanidem pomocí nitroprussidu sodného $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$. V kladném případě vznikne červenofialový roztok, který se okyselením odbarvuje. K odstranění rušivého vlivu iontu S^{2-} na důkaz kyanidů vysrážíme kademnatou solí žlutý CdS a odfiltrujeme. Pak teprve dokazujeme kyanid.

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



Důkazy halogenidů spočívají ve využití řady srážecích reakcí, chromylchloridové reakce, v oxidaci Br^- nebo I^- chlorovou vodou na elementární halogeny a vytřepáním do chloroformu. Většina těchto reakcí je však rušena přítomností iontů CN^- a S^{2-} . Je-li jejich přítomnost prokázána popsány reakcemi, odstraníme oba ionty považením části výluhu po mineralizaci s kyselinou octovou. Po vytěkání HCN a H_2S dokazujeme nejdříve přítomnost halogenidů reakcí s AgNO_3 . V pozitivním případě identifikujeme příslušný halogen selektivními reakcemi (viz důkazy aniontů).

Jde-li o obecný důkaz přítomnosti halogenu v organické látce bez rozlišení druhu halogenu, používá se s výhodou tzv. **Beilsteinův test**. Principem této zkoušky je tepelný rozklad látky za přítomnosti oxidu měďnatého, kdy vzniká těkavý halogenid měďný, zbarvující plamen zeleně až modrozeleně. Ke zkoušce se používá měděná kopist, na povrchu zoxidovaná na CuO , na níž se vnese do plamene malé množství zkoumaného vzorku. Za přítomnosti halogenu v látce je plamen zbarven.

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

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

Přehledně jsou teoretické základy a praktické aplikace kvalitativní analýzy uvedeny v monografii: *Arnošt Okáč: Analytická chemie kvalitativní. Academia, Praha, 1966.*

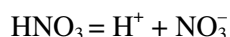
3. PROTOLYTICKÉ REAKCE

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

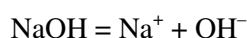
Obecně bývají reakce kyselin a zásad označovány jako reakce acidobazické. Jejich studiem se chemici zabývali už dávno předtím, než bylo přesně známo, co je podstatou kyselin a zásad. Trvalo dlouho než bylo zjištěno, že kyseliny obsahují vodík a že právě on je zřejmě nositelem jejich kyselých i jiných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

V posledních sto letech se nahromadily poznatky o chemických a fyzikálních vlastnostech kyselin a zásad, které dovolily vyslovit řadu teorií o jejich podstatě a chování.

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

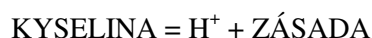


Zásadami jsou podle Arrhenia sloučeniny, které ve vodě disociují na ion hydroxidový a kation:



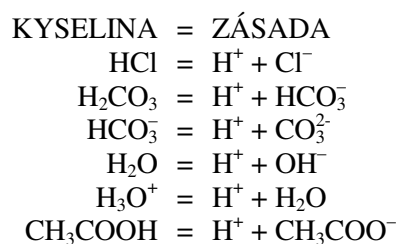
Vzájemná reakce kyseliny a zásady je neutralizace a jejími produkty jsou sůl a voda. I když Arrheniova teorie má platnost pouze pro vodné prostředí, dovolila poprvé interpretovat kvantitativně neutralizační rovnováhy.

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



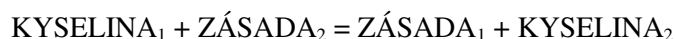
Uvedené schema lze interpretovat tak, že kyselina uvolněním protonu přestává být kyselinou a přechází v zásadu. Naopak, zásada vázáním protonu přechází v kyselinu. Podle Brønsteda představuje kyselina a z ní odštěpením protonu vzniklá zásada **konjugovaný pár** (systém).

Jak vyplývá z následujících příkladů, mohou být kyselinami, resp. zásadami ionty i molekuly. Uvedené reakce však nemohou probíhat izolovaně, protože podle stávajících názorů není proton schopen samostatné existence v roztoku.

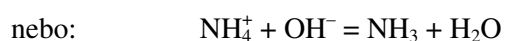
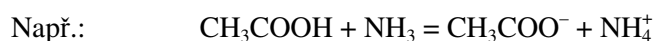


V uvedených příkladech vystupují některé částice, které mají jednu charakter kyseliny, jindy zásady. Nazýváme je **amfolyty**. Např. H_2O nebo ion HCO_3^- .

Jak už bylo uvedeno, nemůže kyselina uvolnit proton, není-li přítomna látka schopná proton vázat. Z toho plyne základní rovnice Brønstedovy-Lowryho teorie kyselin a zásad:



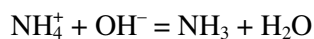
Skutečná acidobazická reakce představuje reakci dvou konjugovaných párů, kdy kyselina soustavy K_1Z_1 předává svůj proton zásadě soustavy K_2Z_2 .



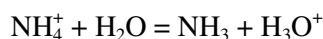
Rozdílná schopnost proton odštěpovat nebo vázat charakterizuje sílu kyselin a zásad.

Tak např. kyselina dusičná je silnou kyselinou, protože snadno odštěpuje proton. Ionty NO_3^- jsou naopak velmi slabou zásadou, protože váží protony neochotně a slabě. Naproti tomu kyselina kyanovodíková HCN je kyselinou velmi slabou, protože odštěpuje protony jen velmi neochotně, ion CN^- je naopak silnou zásadou, protože váže protony pevnou vazbou.

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



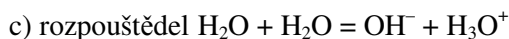
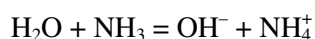
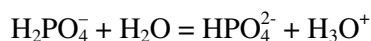
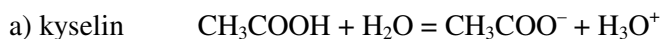
Ionty OH^- jsou podstatně silnější zásadou než molekuly NH_3 a váží proton mnohem pevněji. Tím je zdůvodněn posun uvedené reakce doprava. K opačnému posunu dojde v reakci



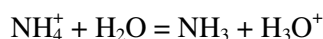
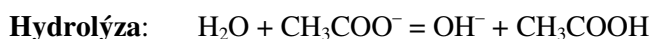
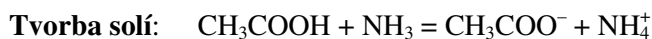
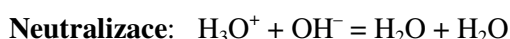
kde molekuly NH_3 jsou silnější zásadou než molekuly H_2O a budou proto přednostně vázat protony za vzniku kyseliny NH_4^+ .

Ve smyslu všeobecného schematu protolytické rovnováhy je nutno definovat jako protolytické reakce i takové, které jsou podle Arrhenia označovány jako disociace, neutralizace, hydrolýza a pod.

Disociace:

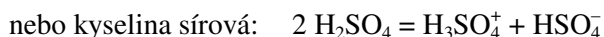


Poslední rovnice představuje tzv. **autoprotolýzu** vody, která je příkladem amfiprotního rozpouštědla.



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

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

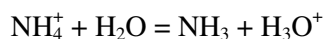


I když všechna uvedená rozpouštědla mají charakter amfolytu, liší se ve své afinitě k protonům. Např. voda váže protony pevněji než ethanol a je proto zásaditějším rozpouštědlem. Z toho zároveň vyplývá, že kyseliny rozpuštěné ve vodě jsou více ionizovány než v ethanolu. Slabé báze, např. alkaloidy, jsou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

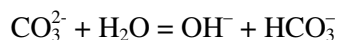
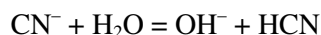
Z předchozích úvah vyplývá, že kyselou vlastnost roztoku způsobují solvatované protony v daném rozpouštědle, např. ionty H_3O^+ , resp. H_9O_4^+ tj. $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ předpokládané ve vodných roztocích, dále ionty $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ a pod. Analogicky je předpokládána existence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

Rozpouštění řady protolytů ve vodě spojené se vznikem kyselé nebo alkalické reakce roztoku bývá označováno jako hydrolýza. Má-li rozpouštěný protolyt charakter kyseliny, vznikají v roztoku vždy ionty

oxoniové, např.



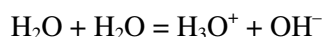
Při rozpouštění a ionizaci zásad vznikají naopak vždy ionty hydroxidové, např.:



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

3.1 Rovnovážné konstanty protolytických reakcí

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



jednak v souladu s Arrheniovou teorií zjednodušeně:



charakterizuje rovnovážná konstanta disociace:

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

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

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

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

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

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

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

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

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{W}}} \approx 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$

Roztoky, v nichž je $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$, označujeme jako neutrální. Je-li $[\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ jsou roztoky kyselé, při $[\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ jsou naopak zásadité.

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

$$pH = -\log a(\text{H}_3\text{O}^+)$$

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

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

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

$$pK_w = pH + pOH = 14$$

což znamená, že ve vodných roztocích je součet pH a pOH vždy roven 14. Za neutrální považujeme roztoky, jejichž $pH = 7$, za roztoky kyselé s $pH < 7$ a v zásaditých roztocích je $pH > 7$.

Např.: Jaké pH přísluší roztoku, v němž je $[\text{H}^+] = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$?

Výsledek: $pH = -\log [\text{H}^+] = 7 - \log 2 = 6,7$.

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

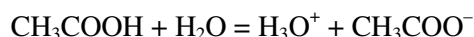
Obdobně lze ze známé hodnoty pH vyjádřit odpovídající koncentraci protonů, resp. iontů hydroxidových.

Např.: $pH = 6,8$; z definice plyne, že $[\text{H}^+] = 10^{-6,8} = 10^{-0,8} \cdot 10^{-6}$ a dále $[\text{H}^+] = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$

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

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

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



vyjadřuje rovnovážná konstanta ve tvaru:

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

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

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

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

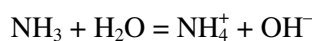
Pro snadnější vyjadřování a porovnávání síly kyselin, resp. zásad, za jejichž míru můžeme disociační konstanty považovat, zavedeme opět záporný dekadický logaritmus disociační konstanty, takže platí:

$$-\log K_A = pK_A$$

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

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

Analogicky jako pro kyseliny vyjadřujeme rovnovážné konstanty disociace hydroxidů užitím Guldberg-Waagova zákona. Typickým příkladem slabé zásady je amoniak, který ve vodě disociuje na amonný a hydroxidový iont.



Rovnovážná konstanta disociace je dána výrazem

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

Jeho úpravou za předpokladu konstantní koncentrace vody obdržíme disociační konstantu amoniaku:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Měřením pH se zabývá potenciometrie, představující jedinou objektivní a exaktní metodu zjišťování pH roztoku. Teoretické základy potenciometrie budou diskutovány v rámci předmětu *Analytická chemie II*. Na tomto místě se spokojíme s konstatováním, že principem potenciometrického měření pH je změření rovnovážného napětí článku sestaveného z jedné elektrody s konstantním potenciálem (elektroda referentní neboli srovnávací, např. nasycená kalomelová elektroda) a jedné elektrody indikační (měrné, např. skleněné), jejíž potenciál je funkcí pH . Tato závislost je dána Nernstovou rovnicí:

$$E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln a(\text{H}^+)$$

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

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

Protolytické disociační rovnováhy patří k velmi rychlým reakcím. Např. průměrná doba existence částice H_3O^+ je okolo 10^{-13} s.

3.2 Výpočty pH roztoků protolytů

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

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

3.2.1 Roztoky silných kyselin a zásad

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

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

Např.: Analytická koncentrace $c_{\text{HCl}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} = [\text{H}^+]$; $\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 4$

Analogicky vypočítáme pH roztoku silné zásady.

Např.: $c_{\text{NaOH}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} = [\text{OH}^-]$; $\text{pOH} = 3$; $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 11$

V roztoku silné dvojsytné kyseliny platí, že rovnovážná koncentrace protonů je ve srovnání s koncentrací analytickou dvojnásobná, takže lze psát $[\text{H}^+] = 2 \cdot c(\text{H}_2\text{A})$. Další postup výpočtu je stejný.

Např.: Analytická koncentrace roztoku kyseliny sírové $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ je $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{H}^+] = 10 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ a z toho $\text{pH} = 4$.

Podobně vypočteme pH roztoku silné dvojsytné zásady.

Např.: $c(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$; $\text{pOH} = 3,4$ a jemu odpovídá $\text{pH} = 10,6$

2) V roztocích kyselin o látkové koncentraci větší než $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ je třeba počítat s aktivitou iontu H^+ a uvažovat střední aktivitní koeficienty pro příslušnou koncentraci kyseliny.

Např.: $c(\text{HClO}_4) = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$; $\gamma_{\pm} = 0,803$; $a(\text{H}^+) = c(\text{HClO}_4) \cdot \gamma_{\pm} = 8,03 \cdot 10^{-2}$; $\text{pH} = 1,10$

Obdobně vypočteme pH roztoku NaOH o analytické koncentraci $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, pro kterou je uvedena hodnota aktivitního koeficientu $\gamma_{\pm} = 0,544$. Výsledkem je $\text{pH} = 12,61$

3) V roztocích kyselin s látkovou koncentrací menší než $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ se uplatňují ionty H^+ a OH^- vzniklé autoprotolýzou vody. V těchto případech vychází výpočet ze tří podmínek:

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

$$c_A = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$$

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

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

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

$$K_W = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

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

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

který upravíme na kvadratickou rovnici ve tvaru:

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

Jejím řešením obdržíme základní vztah pro výpočet koncentrace protonů:

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

Např.: Vypočtete pH roztoku HCl o látkové koncentraci $c(\text{HCl}) = 2 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$:

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

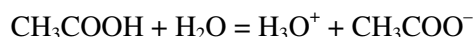
Na základě stejných úvah bychom odvodili vztah pro výpočet koncentrace iontů OH^- v roztoku velmi zředěného louhu a zjistili jeho pH .

Např. pro roztok KOH , jehož $c(\text{KOH}) = 2 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$, vypočteme pH rovné 7,004.

Je zřejmé, že při dostatečné koncentraci kyseliny, kdy platí $[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$, se výpočet zjednoduší na postup uvedený pro roztoky silných kyselin a zásad (ad 1.)

3.2.2 Roztoky slabých kyselin a zásad

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



Rovnovážná konstanta disociace je dána vztahem:

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

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



$$c_A - x \quad x \quad x \quad \text{přičemž:} \quad x = [\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

Dosazením do disociační konstanty získáme kvadratickou rovnici pro koncentraci protonů:

$$K_A = \frac{x^2}{c_A - x} = 1,8 \cdot 10^{-5} \quad \text{a úpravou:} \quad x^2 + K_A \cdot x - K_A \cdot c = 0 \quad \text{kde } x = [\text{H}^+]$$

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

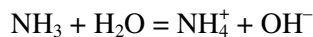
$$[\text{H}^+]^2 = K_A(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{CH}_3\text{COOH})$$

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

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

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

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



$$c(\text{NH}_3) - x \quad x \quad x \quad \text{přičemž:} \quad x = [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$$

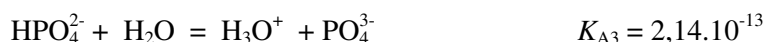
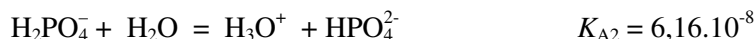
Za předpokladu, že $c(\text{NH}_3) - x \approx c(\text{NH}_3)$, můžeme po dosazení do disociační konstanty amoniaku psát:

$$K(\text{NH}_3) = \frac{x^2}{c(\text{NH}_3) - x} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c(\text{NH}_3) - [\text{OH}^-]} \quad \text{a dále:} \quad [\text{OH}^-]^2 = K_B(\text{NH}_3) \cdot c(\text{NH}_3)$$

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

3.2.3 Roztoky vícesytných kyselin

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



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

Např. v roztoku H_3PO_4 o koncentraci $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ je $\text{pH} = 1,96$.

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

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

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

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

Např.: Kyselina jantarová má $\text{p}K_{A1} = 4,16$ a $\text{p}K_{A2} = 5,61$. Pro výpočet pH jejího $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ roztoku postupujeme takto:

a) nejprve vypočítáme pH podle vztahu pro jednosytnou slabou kyselinu. Platí:

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_A - \log c_A}{2} = \frac{4,16 + 2,3}{2} = 3,23$$

Zpřesněným výpočtem pomocí kvadratické rovnice plyne pro koncentraci protonů:

$$[\text{H}^+] = \frac{-6,92 \cdot 10^{-5} \pm \sqrt{(6,92 \cdot 10^{-5})^2 + 4,5 \cdot 10^{-3} \cdot 6,92 \cdot 10^{-5}}}{2} = 1,54 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}; \quad \text{pH} = \mathbf{3,81}$$

Předpokládáme-li také podíl druhé disociační rovnováhy na výsledném pH roztoku kyseliny jantarové, vypočítáme koncentraci protonů podle vztahu

$$[\text{H}^+] = 1,54 \cdot 10^{-4} + 2,45 \cdot 10^{-6} \cong 1,57 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}; \quad \text{pH} = \mathbf{3,80}$$

Na zvoleném příkladu bylo ukázáno, že k dostatečně přesnému výpočtu pH roztoku dvojsytné kyseliny, jejíž disociační konstanty nejsou dostatečně rozdílné, aby byl splněn požadavek, že $K_{A1} > 10^4 \cdot K_{A2}$, postačí kvadratická rovnice pro výpočet pH slabé jednosytné kyseliny.

3.2.4 Roztoky směsí kyselin

Vodné roztoky dvou kyselin, z nichž jedna je kyselinou podstatně silnější než druhá, mají výsledné pH blízké pH samotné silnější kyseliny. Důvodem je potlačená disociace slabší kyseliny. Pro výpočet pH roztoku proto zanedbáváme přítomnost slabší kyseliny.

Ve směsi dvou kyselin, které se liší jen málo svými disociačními konstantami, platí pro výslednou koncentraci protonů obecný vztah:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_1 \cdot c_1}{K_1 + [\text{H}^+]} + \frac{K_2 \cdot c_2}{K_2 + [\text{H}^+]} + \frac{K_W}{[\text{H}^+]} \quad (\&)$$

který lze zjednodušit za předpokladu, že $K_2 < [\text{H}^+] > K_1$. Hodnotu $[\text{H}^+]$ vypočteme podle vztahu:

$$[\text{H}^+]^2 = K_1 \cdot c_1 + K_2 \cdot c_2 + K_W \quad (§)$$

Členy s iontovým součinem vody v obou rovnicích můžeme zanedbat.

Jako příklad vypočteme pH roztoku, který obsahuje směs kyseliny octové o koncentraci $c_1(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ a kyseliny mravenčí o koncentraci $c_2(\text{HCOOH}) = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

$$pK_A(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,75; \quad pK_A(\text{HCOOH}) = 3,75$$

$$[\text{H}^+]^2 = 1 \cdot 10^{-2} \cdot 1,78 \cdot 10^{-5} + 1 \cdot 10^{-3} \cdot 1,78 \cdot 10^{-4} = 3,56 \cdot 10^{-7}$$

$$[\text{H}^+] = 5,97 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}; \quad pH = 3,22$$

Protože je splněna podmínka, že $K_2(\text{HCOOH}) < 5,97 \cdot 10^{-4} > K_1(\text{CH}_3\text{COOH})$, lze využít pro výpočet rovnice (§).

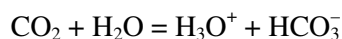
Pro srovnání vypočteme pH této směsi pomocí vztahu (&). Výsledkem je pH rovné 3,28. Rozdíl obou výsledků je v tomto případě zanedbatelný.

3.2.5 Roztoky solí

Kyseliny a zásady spolu reagují za tvorby molekul vody a iontových sloučenin, známých jako soli. Ty vystupují navenek jako elektroneutrální látky složené z kationtů a aniontů, schopných existence v pevném stavu i ve vodných roztocích. Sůl vznikající reakcí ekvivalentních množství kyseliny a zásady neobsahuje ve své krystalové mřížce protony ani ionty OH^- . Její složky rozpuštěny ve vodě mohou v důsledku hydrolyzy vyvolat kyselou nebo zásaditou reakci roztoku. Charakterizace solí proto obvykle vychází z chování jejich iontů s vodou.

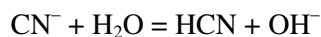
3.2.5.1 Roztoky solí silných kyselin a silných zásad

Soli tohoto typu (NaCl , NaNO_3 , Na_2SO_4) ve vodných roztocích vykazují $pH = 7$ a jsou tedy neutrální. Ani kationty, ani anionty těchto solí neváží protony, ale ani je neuvolňují. Neovlivňují proto rovnovážné koncentrace protonů a hydroxidových iontů v roztoku. Je-li rozpouštědlem čistá voda, je pH jejich roztoků rovno 7. Např. v roztoku NaCl nalezneme za nepřístupu vzduchu $pH = 7$. Je-li tento roztok v rovnováze se vzduchem, který obsahuje normální množství CO_2 , klesá pH přibližně na hodnotu 6 až 6,5 v důsledku reakce:



3.2.5.2 Roztoky solí slabých kyselin a silných zásad

Anionty těchto solí jsou v souladu s Brønstedovou teorií zásadami a mohou proto vázat protony. Příkladem je octan sodný, kyanid draselný nebo uhličitán sodný. Protože ionty sodné a draselné jsou vysloveně aprotické, musí příslušet zásadité vlastnosti jednotlivým aniontům. Tak např. zásaditou vlastnost iontu kyanidového ve vodném roztoku vysvětluje následující reakce:



Rovnováha této reakce je silně posunuta doprava ve prospěch nedisociovaných molekul HCN a iontů OH^- . Ionty CN^- představují konjugovanou bázi kyseliny kyanovodíkové a rovnovážná konstanta této báze je definována stejně, jako disociační konstanty jiných zásad. Platí:

$$K_B(\text{CN}^-) = \frac{[\text{OH}^-][\text{HCN}]}{[\text{CN}^-]}$$

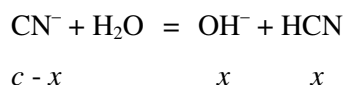
Protože konstanta $K_B(\text{CN}^-)$ je vázána přes iontový součin vody K_W na konstantu $K_A(\text{HCN})$, můžeme psát:

$$K_B(\text{CN}^-) = \frac{K_W}{K_A(\text{HCN})} = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}^+][\text{HCN}]}{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}$$

což je totožné s výrazem:

$$\frac{K_W}{K_A(\text{HCN})} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HCN}]}{[\text{CN}^-]} = K_B(\text{CN}^-) \quad (\$)$$

Pro odvození vztahu k výpočtu pH těchto solí použijeme známých předpokladů, vyplývajících z rovnovážné reakce:



kde: $[\text{OH}^-] = [\text{HCN}] = x$ a $c(\text{CN}^-) - x \approx c(\text{CN}^-)$

Dosazením do výrazu (\$) obdržíme:

$$\frac{10^{-14}}{K_A(\text{HCN})} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c(\text{CN}^-)}$$

Např. v roztoku kyanidu o koncentraci $c(\text{CN}^-) = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ při známé hodnotě $K_A(\text{HCN}) = 5 \cdot 10^{-10}$ plyne pro koncentraci iontu OH^- :

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0,1}{5 \cdot 10^{-10}}} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$pOH = -\log [\text{OH}^-] = \mathbf{2,85}; \text{ odpovídající hodnota } pH = \mathbf{11,15}$$

Obecný výraz pro výpočet pH solí slabých kyselin a silných zásad vyplývá ze vztahu:

$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{K_W \cdot c_S}{K_A} \quad \text{kde:} \quad c_S = c(\text{CN}^-) \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_W \cdot c_S}{K_A}}$$

$$pOH = 7 - \frac{1}{2} pK_A - \frac{1}{2} \log c_S \quad \text{a} \quad pH = 14 - pOH$$

Pokládáme-li aniont soli za konjugovanou zásadu příslušné kyseliny, např. ion CN^- za konjugovanou zásadu kyseliny kyanovodíkové HCN , můžeme výpočet pH této soli převést na výpočet pOH slabé zásady CN^- podle známého vztahu:

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

Pro uvažovaný roztok KCN o koncentraci $c(\text{CN}^-) = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ pak platí:

$$pK_B(\text{CN}^-) = 14 - pK_A(\text{HCN}) = 4,70; \quad pOH = \mathbf{2,85} \quad \text{a} \quad pH = \mathbf{11,15}$$

Oba postupy vedou ke stejnému výsledku, i když pro kratší výpočet lze doporučit způsob druhý.

Soli dvojsytných slabých kyselin reagují ve vodných roztocích ve dvou stupních. Zvolíme-li za příklad uhličitán sodný Na_2CO_3 , můžeme jeho hydrolyzu vyjádřit dvěma reakcemi:

1. $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$
2. $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$

První reakce se uplatňuje v podstatně větší míře, jak to vyplývá z hodnoty ionizační konstanty kyseliny HCO_3^- ($K = 5,6 \cdot 10^{-11}$). Ionizační konstanta kyseliny H_2CO_3 je o čtyři řády větší ($K = 4,3 \cdot 10^{-7}$), takže ion HCO_3^- je naopak mnohem slabší zásadou, než ion CO_3^{2-} .

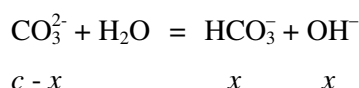
Tuto úvahu potvrzují hodnoty ionizačních konstant konjugovaných bází odpovídajících kyselin:

$$K_B(\text{CO}_3^{2-}) = K_W / K_A(\text{HCO}_3^-) = 10^{-14} / 5,6 \cdot 10^{-11} = 2,4 \cdot 10^{-4}$$

$$K_B(\text{HCO}_3^-) = K_W / K_A(\text{H}_2\text{CO}_3) = 10^{-14} / 4,3 \cdot 10^{-7} = 2,3 \cdot 10^{-8}$$

Pro výpočet pH roztoku Na_2CO_3 , v němž na základě předchozích úvah předpokládáme pouze první hydrolytickou rovnováhu, můžeme použít stejný postup, jako pro soli jednosytných slabých kyselin.

Např. vypočteme pH vodného roztoku Na_2CO_3 o látkové koncentraci $c = 0,2 \text{ mol.l}^{-1}$ a:



kde platí známý předpoklad: $[\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-] = x$ a dále: $c(\text{CO}_3^{2-}) - x \approx c(\text{CO}_3^{2-})$

$$\frac{K_W}{K_A(\text{HCO}_3^-)} = K_B = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c(\text{CO}_3^{2-})}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0,2}{5,6 \cdot 10^{-11}}} = 5,98 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{pOH} = 2,22; \text{pH} = 11,78$$

Shodný výsledek získáme převedením výpočtu pH soli na výpočet pOH iontu CO_3^{2-} jako konjugované zásady kyseliny HCO_3^- :

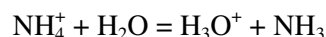
$$\text{pOH} = \frac{1}{2} \text{p}K_B(\text{CO}_3^{2-}) - \frac{1}{2} \log c_S(\text{CO}_3^{2-})$$

Pro roztok uhličitanu sodného koncentrace $c(\text{CO}_3^{2-}) = 0,2 \text{ mol.l}^{-1}$ zjistíme hodnotu $\text{pOH} = 2,22$, resp. $\text{pH} = 11,78$.

3.2.5.3 Roztoky solí slabých zásad a silných kyselin

Ve smyslu Brønstedovy teorie je za kyselinu považován každý kation, který ve vodném roztoku zvýší koncentraci protonu.

Typickým příkladem jsou amonné soli, jejichž amonný kation reaguje s vodou ve smyslu rovnovážné reakce:



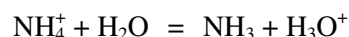
Rovnovážná konstanta kyselosti iontu NH_4^+ je definována výrazem:

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

Úpravou tohoto výrazu za předpokladu, že $K(\text{NH}_4^+)$ představuje disociační konstantu konjugované kyseliny k zásadě NH_3 , které přísluší konstanta $K(\text{NH}_3)$, a že jejich součin je roven iontovému součinu vody K_W , obdržíme vztah:

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

Výpočet pH roztoku tohoto typu solí ukážeme na příkladu roztoku chloridu amonného o koncentraci $c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,01 \text{ mol.l}^{-1}$. Hodnota $K(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$:



$$c - x \qquad \qquad x \qquad \qquad x$$

kde: $[\text{NH}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+] = x$ a $c(\text{NH}_4\text{Cl}) - x \approx c(\text{NH}_4\text{Cl})$

$$\frac{K_W}{K(\text{NH}_3)} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{c(\text{NH}_4\text{Cl})} = K(\text{NH}_4^+)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_W \cdot c(\text{NH}_4\text{Cl})}{K(\text{NH}_3)} = \frac{10^{-14} \cdot 10^{-2}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 0,55 \cdot 10^{-11}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,35 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}; \text{pH} = 5,63$$

Zlogaritmováním výrazu obdržíme obecný vztah pro výpočet pH solí slabých zásad a silných kyselin:

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_B - \frac{1}{2} \log c_S$$

Ke stejnému výsledku dospějeme za předpokladu, že ion NH_4^+ je konjugovanou kyselinou zásady NH_3 . Výpočet pak spočívá ve zjištění pH kyseliny NH_4^+ podle vztahu:

$$\text{pH} = (\text{p}K_A - \log c_A) / 2 = (\text{p}K(\text{NH}_3) - \log c(\text{NH}_4\text{Cl})) / 2$$

$$\text{pH}(\text{NH}_4^+) = 14 - \text{p}K(\text{NH}_3) = 9,25; \text{pH}(\text{NH}_4^+) = 5,63$$

3.2.5.4 Roztoky solí slabých kyselin a slabých zásad

Vodné roztoky solí slabých kyselin a slabých zásad reagují kyselé nebo zásaditě podle relativní síly kationtu jako kyseliny nebo aniontu jako zásady. Příkladem takovéto soli je kyanid amonný NH_4CN . V jeho vodném roztoku se uplatňují dvě rovnováhy:

1. $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HCN} + \text{OH}^-$
2. $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3$

Kyselost, resp. zásaditost roztoku závisí na tom, do jaké míry jednotlivé reakce probíhají. Pro výpočet pH roztoku soli uvedeného typu lze odvodit pomocí vztahů k výpočtu pH slabých kyselin a slabých zásad a kombinací s iontovým součinem vody jednoduchý výraz:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{W}} \cdot K_{\text{A}}}{K_{\text{B}}}}$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{A}} - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{B}}$$

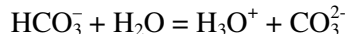
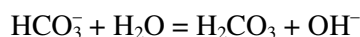
Tohoto výrazu nelze použít pro výpočet pH roztoků s velkou, nebo naopak s velmi nízkou koncentrací soli.

Např.: Roztok NH_4CN o koncentraci $c = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$; $K(\text{HCN}) = 5 \cdot 10^{-10}$; $K_{\text{W}} = 10^{-14}$; $K(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Vypočtená koncentrace iontu H_3O^+ je $5,27 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$; $\text{pH} = 9,28$

Při rovnosti hodnot $\text{p}K_{\text{A}}$ a $\text{p}K_{\text{B}}$ (např. u octanu amonného) je výsledné $\text{pH} = 7$.

3.2.5.5 Roztoky hydrogensolí

Neúplnou neutralizací dvojsytných kyselin vznikají soli, obsahující proton v molekule. Tyto soli reagují s vodou dvojím způsobem. Např. hydrogenuhličitan sodný NaHCO_3 :



Proto označujeme hydrogensoli jako **amfolyty**.

Z uvedených rovnovážných reakcí vyplývá, že výsledné pH roztoku bude závislé na převládající reakci.

Třetí rovnováha je důsledkem prvních dvou reakcí:



Vyjádřením rovnovážných konstant uvedených reakcí získáme následující vztahy:

pro první rovnováhu vyjádříme konstantu zásady HCO_3^- :

$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_{\text{B}} = \frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{A1}}} \quad K_{\text{A1}} = 4,3 \cdot 10^{-7}$$

pro druhou rovnováhu vyjádříme konstantu kyseliny HCO_3^- :

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_{\text{A2}} \quad K_{\text{A2}} = 5,6 \cdot 10^{-11}$$

pro třetí rovnováhu platí:

$$\frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]} = \frac{1}{K_{\text{W}}} \quad \text{kde} \quad K_{\text{W}} = 10^{-14}$$

Vynásobením prvních dvou výrazů a kombinací s iontovým součinem vody obdržíme vztah:

$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] \cdot K_{\text{W}}}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_{\text{W}} \cdot K_{\text{A2}}}{K_{\text{A1}}} = 1,3 \cdot 10^{-14}$$

Pro výpočet pH roztoku NaHCO_3 o koncentraci $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$ můžeme psát:

$$[\text{HCO}_3^-] = 0,2 \text{ mol.l}^{-1}; \quad [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}] = x$$

Dosazením do výrazu vypočítáme x : $(x / 0,2)^2 = 1,3 \cdot 10^{-4}$; $x = 2,28 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} = [\text{CO}_3^{2-}]$

Dosazením do vztahu pro K_{A2} obdržíme:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot 2,28 \cdot 10^{-3}}{0,2} = K_{A2} = 5,6 \cdot 10^{-11}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{5,6 \cdot 10^{-11} \cdot 0,2}{2,28 \cdot 10^{-3}} = 4,91 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}; \quad \text{pH} = \mathbf{8,31}$$

stejný výsledek získáme vynásobením výrazu pro K_{A1} a K_{A2} :

$$K_{A1} = \frac{K_W}{K_B} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}$$

$$K_{A2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad K_{A1} \cdot K_{A2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

Za předpokladu, že $[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}]$, platí jednoduchý vztah pro $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{A1} \cdot K_{A2}} \quad \text{pH} = \frac{\text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2}}{2} = \mathbf{8,31}$$

Z výpočtu provedeného druhým způsobem i z odvozeného obecného vztahu pro pH amfolytů vyplývá, že v jejich roztocích není pH závislé na koncentraci rozpuštěné látky, pokud nejde o extrémně koncentrované nebo zředěné roztoky. Platnost obecného vztahu bude ukázána v kapitole o titračních křivkách vícesytných kyselin.

3.2.6 Tlumivé roztoky - pufrý

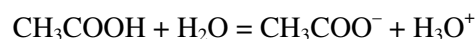
Tlumivé roztoky (pufrý) jsou směsi slabých kyselin a jejich solí se silnými zásadami (např. směs kyseliny octové a octanu sodného) nebo směsi slabých zásad a jejich solí se silnými kyselinami (např. směs NH_3 + NH_4Cl).

Ve smyslu Brønstedovy teorie jde v prvním případě o slabou kyselinu ve směsi s konjugovanou zásadou ve formě soli, ve druhém případě o slabou zásadu ve směsi s konjugovanou kyselinou.

Takové směsi mají schopnost tlumit přídavek silné kyseliny nebo zásady a tím udržovat pH roztoku na konstantní hodnotě.

Široké použití nacházejí pufrý nejen v analytické chemii, ale i v biochemii, kde je třeba sledovat určité pochody za kontrolovaného pH . Pro lidský život je např. důležité konstantní pH krve v rozmezí 7,3 až 7,5 udržované směsí uhličitánů, fosforečnanů a proteinů. Změna uvedené hodnoty o méně než jednotku může být příčinou smrti.

Účinek pufrů typu slabá kyselina a její konjugovaná zásada (např. CH_3COOH - CH_3COO^-) závisí na rovnováze protolytické reakce



Rovnovážná konstanta této protolytické reakce představuje disociační konstantu kyseliny octové:

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

V tomto výrazu můžeme rovnovážnou koncentraci octanového iontu $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ pokládat za analytickou koncentraci soli tvořící pufr (c_S), rovnovážnou koncentraci nedisociovaného podílu kyseliny octové $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ za analytickou koncentraci kyseliny obsažené v pufru (c_A). Rovnovážnou konstantu pak můžeme psát ve tvaru:

$$K_A = \frac{c_S}{c_A} [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Zlogaritmovaný výraz po osamostatnění $[\text{H}_3\text{O}^+]$ je tzv. **Henderson-Hasselbachova rovnice** pro výpočet pH pufrů:

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{c_S}{c_A}$$

$$pH = pK_A + \log c_S - \log c_A$$

Např.: Octanový pufr obsahuje v 1000 ml roztoku 0,2 molu CH_3COOH a 0,5 molu CH_3COONa , $K(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$;

$$pH = 4,75 + \log(0,5/0,2) = \mathbf{5,138}$$

Tlumivý účinek octanového pufru, obsahujícího v 1000 ml 0,5 mol CH_3COOH a 0,5 mol CH_3COONa a jehož $pH = 4,74$ ($pH = pK_A$) vyplýne z následujícího příkladu:

Do 1000 ml uvedeného pufru je přidáno 10 ml 0,1 M HCl , tj. 10^{-3} mol HCl . Přidaná kyselina reaguje s 10^{-3} moly octanu sodného za vzniku 10^{-3} mol CH_3COOH . Nové složení pufru pak je $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,501 \text{ mol.l}^{-1}$ a $c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,499 \text{ mol.l}^{-1}$.

$$pH = 4,74 + \log 0,499 - \log 0,501 = \mathbf{4,738}.$$

Výsledek svědčí o tom, že se původní pH roztoku prakticky nezměnilo. Stejný přírůstek HCl do 1000 ml čisté vody však změní její pH (přibližně 7) o 4 jednotky, neboť vznikne 1010 ml HCl o koncentraci $9,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$, jejíž $pH = 3$.

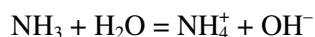
Obdobně: Přírůstek 0,1 mol NaOH k 1000 ml octanového pufru, obsahujícího stejná množství kyseliny a octanu sodného, způsobí úbytek 0,1 mol CH_3COOH za vzniku 0,1 mol CH_3COONa . Nové složení roztoku je 0,6 mol.l⁻¹ CH_3COONa a 0,4 mol.l⁻¹ CH_3COOH při zanedbání změny objemu. Výsledné pH má hodnotu:

$$pH = 4,74 + \log 0,6 - \log 0,4 = \mathbf{4,936}.$$

Přírůstek 0,1 mol NaOH do 1000 ml čisté vody změní její pH řádově o 6 jednotek, neboť vznikne roztok 0,1 mol.l⁻¹ NaOH , jehož $pOH = 1$ a $pH = 13$.

Podobný tlumivý účinek proti změně pH vykazují pufrы alkalické, obsahující směs slabé zásady a její soli se silnou kyselinou. Příkladem je amonný pufr obsahující směs amoniaku a chloridu amonného, představující opět konjugovaný pár zásady a kyseliny.

Při výpočtu pH , resp. pOH , vycházíme z ionizační konstanty amoniaku, odvozené pro ionizační reakci amoniaku ve vodě použitím Guldberg-Waagova zákona:



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

Podobně jako v případě octanového pufru nahradíme v konstantě rovnovážnou koncentraci iontu NH_4^+ analytickou koncentrací amonné soli, tvořící součást pufru, a rovnovážnou koncentraci nedisociovaného podílu NH_3 analytickou koncentrací přítomného amoniaku. Pro ionty OH^- pak platí:

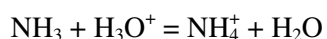
$$[\text{OH}^-] = K_B(\text{NH}_3) \cdot \frac{c_B}{c_S} \quad \text{a zlogaritmováním:} \quad pOH = pK_B + \log \frac{c_S}{c_B}$$

Pro pH plyne: $pH = 14 - pOH = 14 - pK_B - \log(c_S/c_B)$, což jest obdoba Henderson-Hasselbachovy rovnice.

Např.: Amoniakální pufr obsahuje v 1000 ml roztoku 0,4 mol NH_3 a 0,5 mol NH_4Cl .

$$pH = 14 - 4,74 - \log 0,5 + \log 0,4 = \mathbf{9,16}$$

Funkci amonného pufru při přidavku silné kyseliny lze vysvětlit rovnicí, znázorňující předpokládanou reakci:

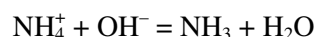


Přírůstek silné kyseliny způsobí úbytek amoniaku a současný vznik dalšího podílu amonné soli. Změněný poměr $c_B : c_S$ však znamená jen malou změnu pH roztoku pufru. Např. přírůstek 0,1 mol HCl k 1000 ml pufru původního složení $c_B = 0,4 \text{ mol.l}^{-1}$ a $c_S = 0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ vyvolá úbytek 0,1 mol amoniaku a vznik 0,1 mol chloridu amonného. Nové složení při zanedbání změny objemu je $c_B = 0,3 \text{ mol.l}^{-1}$ a $c_S = 0,6 \text{ mol.l}^{-1}$.

Výsledné pH má hodnotu 8,96, což znamená změnu původního pH (9,16) o 0,2 jednotky. Změna je opět

zanedbatelná proti změně, kterou by vyvolal stejný přídavek HCl do 1000 ml čisté neutrální vody.

Přídavek silné zásady k roztoku amonného pufru vyvolá na základě reakce:



snížení koncentrace amonné soli a zvýšení koncentrace amoniaku. Ani v tomto případě změna poměru $c_S : c_B$ nemá za následek výraznější změnu pH .

Z uvedených příkladů je zřejmé, že jednoduché pufrы, obsahující slabou kyselinu, resp. slabou zásadu a příslušnou sůl, udržují konstantní pH v oblasti blízké pK této slabé kyseliny, resp. slabé zásady.

Obecně je oblast pH , v níž je pufr účinný, definována vztahem:

$$pH = pK_A \pm 1 \quad \text{resp.:} \quad pH = 14 - pK_B \pm 1$$

V následující tabulce jsou uvedeny příklady tlumivých roztoků a odpovídající tlumivé intervaly.

Velmi vyhledávaným pufrém v analytické chemii je univerzální pufr Brittonův-Robinsonův, který představuje směs kyseliny fosforečné, borité a octové, zneutralizované roztokem NaOH do určitého stupně. Podle přídavku NaOH je tento univerzální pufr účinný v rozsahu pH 2 až 12. Přesný návod pro jeho přípravu je uveden v běžných laboratorních tabulkách. Jeho další předností je dostupnost jednotlivých složek a snadná příprava.

Složky tlumivého roztoku	Tlumivý interval
HCl + KCl	1,0 - 2,2
HCl + glycin + NaCl	1,1 - 3,7
Kyselina citronová + NaOH	2,2 - 6,5
Kyselina mravenčí + NaOH	2,8 - 4,6
Kyselina octová + octan	3,6 - 5,6
$\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$	5,9 - 8,0
$\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	7,0 - 9,2
$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$	8,3 - 10,2
$\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{HPO}_4$	11,0 - 12,0

Každý pufr je charakterizován určitou tlumivou (pufrační) kapacitou, která je největší při obsahu ekvimolárních množství jednotlivých složek. Kvantitativně vyjádřeno je tlumivá kapacita definována počtem molů silné kyseliny nebo zásady, potřebných k vyvolání jednotkové změny pH jednoho litru roztoku pufru.

Např. tlumivá kapacita octanového pufru optimálního složení (0,5 mol CH_3COOH + 0,5 mol CH_3COONa) je 0,41 mol NaOH, resp. 0,41 mol HCl, kdy je výsledný poměr $c_S : c_A \approx 10$, resp. 0,1.

Příklady výpočtů pH pro seminární cvičení a samopřípravu

1. Vypočítejte pH roztoků, obsahujících následující látkovou koncentraci iontů H^+ , resp. OH^- :

- | | | | |
|--|--------|--|--------|
| a) $0,0016 \text{ mol.l}^{-1} \text{H}^+$ | [2,80] | e) $[\text{OH}^-] = 0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ | [13,7] |
| b) $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \text{H}^+$ | [2,30] | f) $[\text{OH}^-] = 8,74 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ | [8,94] |
| c) $0,075 \text{ mol.l}^{-1} \text{H}^+$ | [1,12] | g) $[\text{OH}^-] = 10^{-13} \text{ mol.l}^{-1}$ | [1,0] |
| d) $1,0 \text{ mol.l}^{-1} \text{H}^+$ | [0] | h) $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ | [7,0] |

2. Vypočítejte látkovou koncentraci iontů H^+ , ekvivalentní uvedeným hodnotám pH , resp. pOH :

- | | | | |
|----------------|---|-----------------|--|
| a) $pH = 0$ | $[1 \text{ mol.l}^{-1}]$ | d) $pOH = 5,6$ | $[4 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}]$ |
| b) $pH = 7,45$ | $[3,54 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}]$ | e) $pOH = 0,04$ | $[1,1 \cdot 10^{-14} \text{ mol.l}^{-1}]$ |
| c) $pH = 13$ | $[1 \cdot 10^{-13} \text{ mol.l}^{-1}]$ | f) $pOH = 0,20$ | $[1,58 \cdot 10^{-14} \text{ mol.l}^{-1}]$ |

3. Vypočítejte pH následujících roztoků:

- | | | | | | |
|---|--------|-----------------------------------|--------|----------------------------------|-----|
| a) 0,03 M H_2SO_4 | [1,22] | b) 0,2 M $\text{Ba}(\text{OH})_2$ | [13,6] | c) 0,5 M H_2SO_4 | [0] |
| d) K roztoku HClO_4 o látkové koncentraci $0,15 \text{ mol.l}^{-1}$ byly přidány stejné objemy NaOH o koncentraci $0,12 \text{ mol.l}^{-1}$ a vody. $pH = ?$ [2,0] | | | | | |
| e) Jaké bude pH roztoku, který vznikl zředěním 5 ml 36 % HCl o hustotě $\rho = 1,18 \text{ g.cm}^{-3}$ na celkový objem 1250 ml? [1,33] | | | | | |

4. Kolik g HCl obsahuje 400 ml roztoku HCl, jehož $pH = 1,06$? [1,27]

5. Bylo smícháno 200 ml H_2SO_4 o $pH = 2,7$ a 350 ml H_2SO_4 o koncentraci $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. Vypočítejte pH výsledného roztoku. [1,48]

6. Vypočítejte pH roztoku, vzniklého smícháním stejných objemů roztoku HCl o $pH = 2$ a $pH = 4$. [2,3]

7. Do 250 ml 0,15 M H_2SO_4 byly přidány 2 g KOH. Vypočítejte výsledné pH roztoku při zanedbání změny

objemu v důsledku přidavku KOH. [0,81]

8. Vypočítejte pH roztoku kyseliny kyanovodíkové o koncentraci $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$, je-li její disociační konstanta $K_A(\text{HCN}) = 5 \cdot 10^{-10}$. [4,8]
9. Jaké je pH roztoku 1 g anilinu v 1000 ml vody? $pK(\text{anilin}) = 9,3$ [8,37]
10. Kolik gramů kyseliny benzoové ($pK_A = 4,20$) je třeba rozpustit na přípravu 2000 ml roztoku o $pH = 2,85$? [7,716 g]
11. Jaké je pH 8 % (m/m) octa? $\rho = 1,0097 \text{ g.cm}^{-3}$; $K_A(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$. [2,31]
12. Kolik ml 85 % (m/m) kyseliny mravenčí ($K_A = 1,77 \cdot 10^{-4}$) o hustotě $\rho = 1,195 \text{ g.cm}^{-3}$ musíme odměřit a zředit vodou na 250 ml, aby jeho výsledné pH bylo 1,87? [11,33]
13. pOH roztoku, obsahujícího 0,5 M roztok slabé jednosytné kyseliny, je 9,2. Vypočítejte disociační konstantu této kyseliny. [$5 \cdot 10^{-10}$]
14. Kyselina mravenčí má disociační konstantu $K_A = 1,77 \cdot 10^{-4}$. Kolik % (m/m) kyseliny je disociováno v roztoku o látkové koncentraci $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$? [13,30 %, přesněji 14,2 %]
15. Roztok kyseliny HA o koncentraci $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ má $pH = 3,92$. Vypočítejte hodnotu její disociační konstanty. [$1,44 \cdot 10^{-7}$]
16. Kolika procentní (m/m) je vodný roztok amoniaku, jehož $pK(\text{NH}_3) = 4,74$ a jehož $pH = 10,5$? $\rho = 1,000 \text{ g.cm}^{-3}$. [$9,36 \cdot 10^{-3}$ %]
17. Kolik g NaCN je třeba rozpustit v 1000 ml vody, aby koncentrace iontů OH^- v roztoku byla ekvivalentní koncentraci těchto iontů v roztoku amoniaku o koncentraci $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ [2,29 g]
18. Kolik g CH_3COOK je třeba rozpustit v 1000 ml vody, aby koncentrace iontů H^+ v roztoku byla $2 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$? [4,48 g]
19. Vypočítejte pH následujících roztoků:
- | | | | |
|--|--------|--|---------|
| a) 1 g CH_3COONa ve 200 ml roztoku | [8,77] | e) $0,7 \text{ mol.l}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$ | [4,7] |
| b) 1 g NH_4NO_3 ve 200 ml roztoku | [5,23] | f) $0,03 \text{ mol.l}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$ | [6,13] |
| c) 1 g HCl ve 150 ml roztoku | [0,74] | g) $0,01 \text{ mol.l}^{-1} \text{ K}_2\text{CO}_3$ | [11,13] |
| d) $0,02 \text{ mol.l}^{-1} \text{ KCN}$ | [10,8] | h) $0,01 \text{ mol.l}^{-1} \text{ KHCO}_3$ | [8,31] |
20. Vypočítejte pH roztoků, obsahujících následující směsi:
- | | |
|--|---------|
| a) $0,1 \text{ M NH}_3 + 0,2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ | [8,95] |
| b) $0,1 \text{ M CH}_3\text{COOH} + 0,2 \text{ M CH}_3\text{COONa}$ | [5,06] |
| c) 100 ml $0,1 \text{ M CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + 10 \text{ ml } 0,1 \text{ M KOH}$ | [3,92] |
| d) 100 ml $0,1 \text{ M CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + 100 \text{ ml } 0,1 \text{ M KOH}$ | [8,78] |
| e) 100 ml $0,1 \text{ M CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + 200 \text{ ml } 0,1 \text{ M KOH}$ | [12,52] |
21. Do 1000 ml roztoku obsahujícího směs $0,3 \text{ M NH}_3$ a $0,3 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ bylo přidáno $0,2 \text{ mol HCl}$. $pH = ?$ [8,55]
22. Kolik g CH_3COONa je třeba přidat do 1000 ml $0,1 \text{ M CH}_3\text{COOH}$, aby koncentrace iontu H^+ byla $2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$? [71,45 g]
23. Do 1000 ml octanového pufru, obsahujícího $0,4 \text{ mol CH}_3\text{COOH}$ a $0,6 \text{ mol CH}_3\text{COONa}$, bylo přidáno $0,1 \text{ mol KOH}$. $pH = ?$ [5,13]
24. 20 ml 3 M NH_3 bylo smícháno s 5 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a směs zředěna vodou na 200 ml. Vypočítejte pH roztoku. [9,14]
25. Kolik g NH_4Cl je třeba přidat do 1000 ml $0,3 \text{ M NH}_3$, aby koncentrace iontů OH^- poklesla na jednu setinu původní hodnoty? [12,4 g]

3.3 Analytické aplikace protolytických reakcí

Protolytické reakce jsou využívány ve všech oblastech analytické chemie. V kvalitativní chemické analýze umožňují důkazy některých kovových iontů ve formě barevných hydroxidů nebo jiných charakteristických produktů hydrolyzy.

Uplatňují se při důkazech těkavých látek, kdy např. silná kyselina vytěsňuje kyselinu slabší a těkavou (např. kyselina sírová vytěsňuje těkavé kyseliny HCN, H₂CO₃, H₂SO₃, H₃BO₃ a pod.), nebo naopak hydroxid alkalický vytěsňuje z amoniakových solí plynný amoniak charakteristického zápachu.

Protolytické reakce jsou často využívány k úpravě reakčních podmínek, bez kterých některé analytické reakce neprobíhají.

Ve vázkové analýze jsou protolytické reakce využívány při kvantitativním srážení některých kovových hydroxidů nebo jiných hydrolytických produktů. Vybrané příklady budou uvedeny v kapitole o srážecích reakcích.

Jednou z nejvýznamnějších oblastí analytické chemie, kde jsou v široké míře využívány protolytické reakce, je odměrná analýza. Při této kvantitativní analytické metodě, nazývané též titrací nebo volumetrií, se k roztoku stanovované látky přidává po částech tzv. titrační činidlo (např. dávkováním z byrety) známé koncentrace a zjišťuje se jeho spotřebovaný objem k dosažení bodu ekvivalence, v němž bylo přidáno látkové množství činidla, které je chemicky ekvivalentní látkovému množství stanovované látky. Ze spotřeby titračního činidla známé látkové koncentrace a ze stechiometrie reakce, probíhající mezi titračním činidlem a stanovovanou látkou, lze vypočítat obsah této látky v analyzovaném vzorku.

V odměrné analýze jsou použitelné jen takové chemické reakce, které splňují následující požadavky:

- jejich průběh je zcela stechiometrický, bez vedlejších reakcí, umožňující výpočet stanovovaného látkového množství;
- probíhající kvantitativně, tzn. alespoň z 99,9 %;
- probíhají rychle;
- musí umožnit zachytit dosažení bodu ekvivalence buď přímo, nebo nepřímo, ať vizuálně, či měřením určité fyzikálně chemické vlastnosti titračního systému.

Většina odměrných stanovení se provádí přímou metodikou, kdy spolu reagují přímo stanovovaná látka a titrační činidlo.

Nejsou-li splněny shora uvedené požadavky kladené na chemickou reakci pro přímou titraci, lze dospět k cíli metodikou nepřímou. Ta se realizuje dvěma způsoby:

- a) ke stanovované látce se přidá přebytek roztoku známé koncentrace a po proběhlé reakci se ztitruje jeho nespotebované množství. Přesnější označení této metodiky vystihuje výraz **zpětná titrace**;
- b) titračně se určí reakční produkt stanovované látky s pomocným činidlem, který se vytvoří v přesně definovaném množství.

Ve srovnání přímé a zpětné titrace lze předpokládat, že zpětná titrace bude zatížena větší chybou, protože je spojena s větším počtem odměrných operací.

I když v rámci jednotlivých titračních metod podle typu chemické reakce budou uvedeny konkrétní příklady stechiometrických výpočtů, platí pro obecný postup výpočtu následující schema:

- 1) Nutno znát přesný průběh reakce mezi stanovovanou látkou, např. **A**, a titračním činidlem, např. **T**, jehož látková koncentrace je c_T v mol.l⁻¹;
- 2) Z chemické rovnice, např. $2A + T = P$, kde **P** je reakční produkt, plyne pro poměr látkových množství obou reagujících složek:

$$n_A : n_T = 2 : 1$$

takže platí:

$$n_A = 2 \cdot n_T$$

- 3) Látkové množství spotřebovaného titračního činidla v bodě ekvivalence je dáno součinem jeho objemu V_T v litrech a látkové koncentrace c_T v mol.l⁻¹:

$$n_T = V_T \cdot c_T \quad [\text{mol}]$$

Z toho plyne, že:

$$n_A = 2 \cdot V_T \cdot c_T \quad [\text{mol}]$$

- 4) Hmotnost stanovované látky **A** m_A v gramech o molové hmotnosti M_A se vypočte jako součin jejího látkového množství a molové hmotnosti:

$$m_A = n_A \cdot M_A = 2 \cdot V_T \cdot c_T \cdot M_A \quad [\text{g}]$$

5) Bylo-li k analýze naváženo např. x gramů vzorku, vypočte se procentický obsah látky **A** ve vzorku podle vztahu:

$$\%(m/m)_A = 100 \cdot m_A / x$$

Při všech typech odměrných stanovení je základním předpokladem co nejpřesnější určení objemu spotřebovaného titračního činidla v okamžiku dosažení chemické ekvivalence. K tomu slouží buď **chemické indikátory**, které v ekvivalenci mění výrazně svoje zbarvení v titrovaném roztoku, někdy ozřejmí dosažení ekvivalence samotné titrační činidlo svým zbarvením, nebo lze využít způsobů fyzikálně chemických za pomoci vhodných přístrojů (metody instrumentální).

Spotřeba titračního činidla, odečtená v okamžiku barevné změny indikátoru nebo signálu indikačního systému, se vždy liší od spotřeby teoretické a představuje obvykle systematickou chybu stanovení. Proto vystihuje pojem **bod ekvivalence** teoretickou spotřebu činidla, zatímco odečtená spotřeba se teoretické spotřebě jen blíží v okamžiku **konce titrace**.

Způsoby indikace bodu ekvivalence budou diskutovány u jednotlivých typů odměrných stanovení.

3.3.1 Titrace acidobazické

Základem acidobazických titrací jsou protolytické rovnováhy, při nichž dochází k výměně protonů mezi reagujícími částicemi.

Podle použitého titračního činidla dělíme acidobazické titrace na **alkalimetrické** (titračním činidlem je roztok alkalického hydroxidu) a na **acidimetrické** (titračním činidlem je roztok minerální kyseliny např. HCl nebo H₂SO₄).

Dosažení chemické ekvivalence mezi titračním činidlem a stanovovanou látkou indikujeme buď pomocí **neutralizačních** (acidobazických) **indikátorů**, které svojí barevnou změnou určují konec titrace blízký bodu ekvivalence, nebo vyhodnocením tzv. **titračních křivek**, představujících grafickou závislost rovnovážného napětí měrného článku, resp. pH na objemu přidávaného titračního činidla.

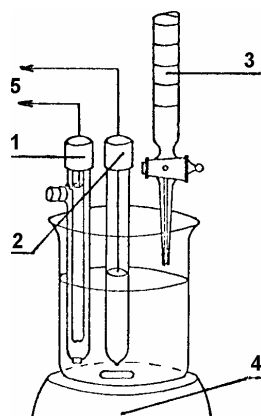
3.3.1.1 Potenciometrická indikace

Potenciometrický způsob indikace bodu ekvivalence představuje jeden z příkladů objektivních instrumentálních metodik, kdy na dosažení bodu ekvivalence reaguje měrný článek, tvořený jednou **elektrodou měrnou** (indikační) a jednou **elektrodou srovnávací** (referentní). Nejpoužívanějšími elektrodami srovnávacími bývají elektroda kalomelová nebo argentochloridová, které jsou vhodné pro všechny typy titrací, nejčastější elektrodou pH -měrnou bývá elektroda skleněná, jejíž potenciál je funkcí pH .

Grafickým vyjádřením závislosti potenciálu nebo pH použitého článku na stupni ztitrovanosti, resp. objemu titračního činidla, je logaritmická křivka, která má v lineárních souřadnicích sigmoidní tvar (esovitý). Změna potenciálu indikační elektrody, odpovídající objemové jednotce přidaného činidla, je maximální v blízkosti bodu ekvivalence.

Jako příklad je schematicky znázorněna titrační křivka titrace kyseliny HCl odměrným roztokem NaOH. Z jejího průběhu je patrné, že v okolí bodu ekvivalence je odezva měrného systému (měrného článku a měřícího přístroje) nejvýraznější.

Přestože podrobný popis potenciometrické metodiky a základní teoretické principy budou předmětem jedné z kapitol *Analytické chemie II.*, uvádíme na tomto místě schema experimentálního uspořádání potenciometrické titrace. Obě naznačené elektrody jsou připojeny ke vhodnému elektronickému voltmetru, označovanému obvykle jako pH -metr. Starší typy jsou opatřeny stupnicí v milivoltech nebo jednotkách pH . Novější přístroje mají číslicové displeje.



Experimentální uspořádání potenciometrické titrace:

- 1 - referentní elektroda
- 2 - indikační elektroda
- 3 - byreta
- 4 - míchání
- 5 - k voltmetru

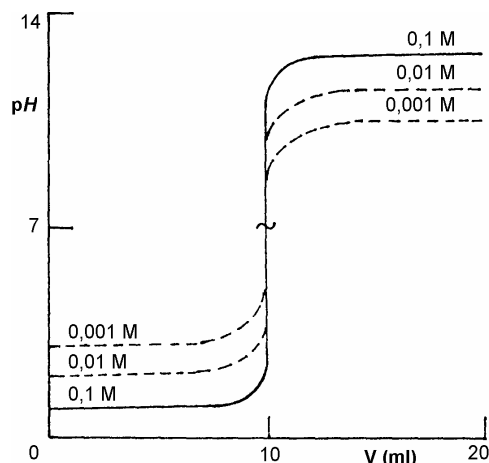
V analytické praxi se setkáváme často s automatickými titrátory, kde je plynule nebo postupně připouštěno titrační činidlo do titrovaného roztoku. Při dosažení potenciálu, resp. pH ekvivalence, který lze před započítím titrace nastavit, dojde k přerušení přítoku titračního činidla.

Konstrukce automatických titrátorů dovoluje plynulý zápis a automatické vyhodnocení (a případně i uvedení výsledku v požadovaném tvaru) potenciometrické titrační křivky, jejíž průběh znázorňují níže uvedené příklady.

Titrační křivky na obrázku představují titrace silných kyselin různých koncentrací odměrnými roztoky různě koncentrovaných silných zásad. Křivky jsou symetricky rozloženy okolo $\text{pH} = 7$. Z obrázku je patrné, že při titraci dostatečně koncentrované silné kyseliny, např. 0,1 M HCl, roztokem 0,1 M NaOH je strmá část titrační křivky nejdelší a proto i její vyhodnocení nejsnadnější (plná čára). Při nižších koncentracích protolytů se strmá část zkracuje (čárkované křivky). Tento poznatek je zásadní při volbě vizuálních indikátorů, jak bude ukázáno v kapitole o chemických indikátorech.

Základní operací každého odměrného stanovení potenciometrickou metodou je vyhodnocení titrační křivky. Prakticky jde většinou o grafické vyhodnocení titračních údajů, zejména určení inflexního bodu titrační křivky a jemu odpovídající spotřeby titračního činidla.

Z grafických metod, vycházejících ze záznamu titrační křivky jako závislosti naměřených hodnot napětí měrného článku, vynesných na osu y, na objemu titračního činidla na ose x, je nejužívanější určení inflexe **Tubbsovou metodou koncentrických kružnic**. Postup je vhodný zejména pro vyhodnocení nesymetrických titračních křivek, kdy se pomocí systému kružnic různých poloměrů, nakreslených na průhledném papíře, vyhledají středy křivosti obou ohybů titrační křivky tak, aby určitá kružnice byla shodná s ohyby titrační křivky v co nejdelším úseku. Spojnice středů křivosti protíná titrační křivku v inflexním bodě.

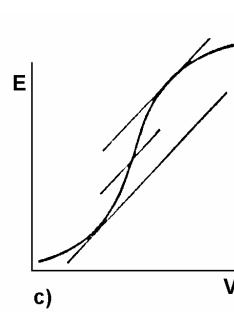
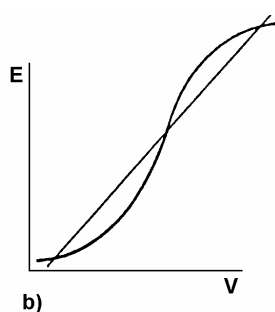
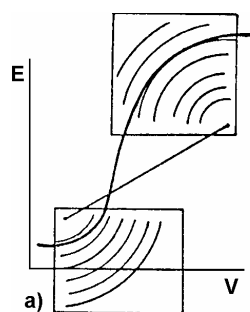


Potenciometrické titrační křivky HCl (0,1 M, 0,01 M a 0,001 M) roztokem NaOH (0,1 M, 0,01 M a 0,001 M)

Pro symetrické titrační křivky lze použít **metodu přímkovou**,

kdy se zkusmo nalezne taková sečna, která vytne na obou větvích titrační křivky stejné plochy. Metoda je nazývána též **metodou tří bodů** a je vhodná i pro značně ploché křivky. Sečna se vede pod úhlem 35-50°.

Při vyhodnocování inflexního bodu strmých titračních křivek je vhodná rovněž **metoda rovnoběžných tečen**, jejichž kolmou vzdálenost půlí rovnoběžka, protínající titrační křivku v bodě konce titrace.



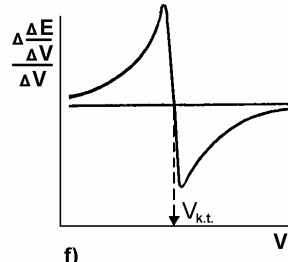
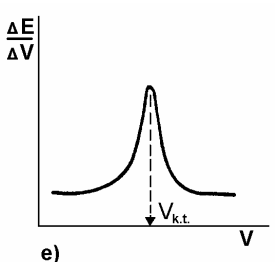
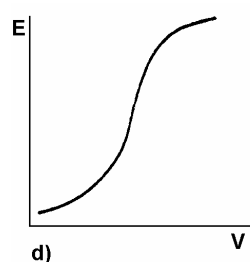
Vyhodnocování potenciometrických titračních křivek:

Grafické postupy:

- (a) Tubbsova metoda soustředěných kružnic;
- (b) metoda přímková;
- (c) metoda rovnoběžných tečen.

Početní postupy:

- (d) titrační křivka
- (e) první derivace titrační křivky
- (f) druhá derivace titrační křivky



Početní vyhodnocení potenciometrické titrace nevyžaduje zpracování naměřených dat ve formě titrační křivky. V tabulce se zaznamenávají k příslušným přídávkům titračního činidla naměřené hodnoty

rovnovážného napětí měrného článku, dále jejich rozdíly a v dalším sloupci podíly $\Delta E/\Delta V$. Maximální hodnota tohoto podílu odpovídá konci titrace (jedná se vlastně o derivaci křivky, tedy o její směrnici, která roste až do hodnoty inflexního bodu - tj. bodu ekvivalence - a pak stále klesá). Pro přesnější výpočet spotřeby titračního činidla v konci titrace lze použít druhé derivace $\Delta(\Delta E/\Delta V)/\Delta V$, která má při maximální hodnotě první derivace nulovou hodnotu (první derivace má v bodě ekvivalence maximální hodnotu, tzn. že její směrnice je v tomto bodě nulová).

Všechny výpočtové i grafické metody vyhodnocení potenciometrických titrací jsou vždy zatíženy určitou chybou, způsobenou rozdílem mezi koncem titrace a teoretickým bodem ekvivalence.

V následující tabulce je ukázka záznamu hodnot v průběhu potenciometrické titrace a jejich zpracování.

V (ml)	E (mV)	ΔE	ΔV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E$
1,00	180				
2,00	195	15	1,00	15	
...					
15,50	315				
15,55	360	45	0,05	900	
15,60	598	238	0,05	3966	+193
15,65	663	65	0,05	1300	-173
15,70	680	17	0,05	340	

Největší změna rovnovážného napětí E odpovídá spotřebě mezi 15,55 a 15,60 ml. V prvním přiblížení můžeme za tuto hodnotu považovat aritmetický průměr obou spotřeb, tzn. 15,575 ml, což je totožné s výrazem: $15,55 + 0,05/2 = 15,575$ ml.

Z porovnání hodnot $\Delta E/\Delta V$ vidíme, že hodnota bezprostředně předcházející maximální hodnotu je menší než hodnota bezprostředně následující. Proto můžeme předpokládat, že správná hodnota spotřeby bude blíže hodnotě 15,60 než 15,55 ml.

Protože inkrementy objemů v okolí bodu ekvivalence jsou dostatečně malé, můžeme v dalším přiblížení od hodnoty 15,60 ml odečíst jednu čtvrtinu hodnoty ΔV , který vyvolal největší změnu $\Delta E/\Delta V$. Takže platí: $15,60 - 0,05/4 \approx 15,59$ ml.

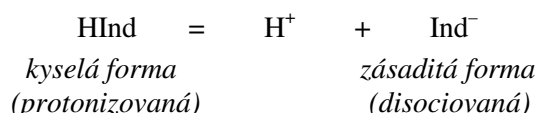
Pomocí vztahu pro lineární interpolaci nalezneme správnou spotřebu v konci titrace:

$$V_{k.t.} = V_+ + \Delta V \frac{\Delta^2 E^+}{\Delta^2 E^+ + |\Delta^2 E^-|} = 15,55 + 0,05 \frac{193}{193 + 173} = \mathbf{15,576 \text{ ml}}$$

kde V_+ je objem titračního činidla odpovídající poslední kladné druhé diferenci napětí, V je konstantní přírůstek činidla v okolí bodu ekvivalence (je podmínkou), $\Delta^2 E^+$ a $\Delta^2 E^-$ jsou poslední kladná a první záporná druhá diference napětí.

3.3.1.2 Chemická indikace - acidobazické indikátory

Druhým způsobem ozřejmování bodu ekvivalence, resp. konce titrace, je využití **vizuálních chemických indikátorů**. Jde většinou o slabé kyseliny nebo zásady, jejichž disociovaná a nedisociovaná forma (protonizovaná) mají rozdílná zbarvení. Např. slabá kyselina $HInd$ červeně zbarvená přechází odštěpením protonu ve svoji konjugovanou zásadu Ind^- zbarvenou žlutě ve smyslu rovnovážné reakce.



Uvažovanému indikátoru přísluší rovnovážná disociační konstanta, tzv. **indikátorová konstanta**, vyjadřující rovnováhu obou barevných částic:

$$K_A(HInd) = \frac{[H^+][Ind^-]}{[HInd]}$$

Záporný dekadický logaritmus této konstanty $pK_A(HInd)$ je označován jako **indikátorový exponent**:

$$pK_A(\text{HInd}) = pH + \log \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$$

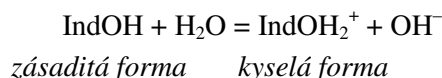
Z uvedeného výrazu je zřejmé, že změna pH roztoku, v němž se indikátor nachází, vyvolá změnu poměru rovnovážných koncentrací $[\text{HInd}] : [\text{Ind}^-]$ a tím i změnu zbarvení roztoku.

Přes rozdílnou citlivost (barvovit) lidského oka je prokázáno, že člověk postřehne počátek barevné změny roztoku, např. z červené ve žlutou, při vzniku přibližně 10 % žluté složky vedle 90 % původní červené složky. Konec barevné přeměny postřehneme při převedení 90 % původně červené složky ve žlutou, kdy zbývá již pouze 10 % červené vedle 90 % žluté složky. Dosazením těchto poměrů do indikátorového exponentu a zaokrouhlením obdržíme výraz pro tzv. **funkční oblast** (oblast barevné přeměny) indikátoru:

$$pH = pK_A(\text{HInd}) \pm 1$$

Z něhož vyplývá, že acidobazický indikátor je použitelný pro vizuální indikaci konce titrace tehdy, proběhne-li jeho barevná přeměna v rozmezí dvou jednotek pH .

Je-li dvojbarevný indikátor slabou zásadou, můžeme ionizační reakci zjednodušeně popsat schematem:



Indikátorová konstanta je pak definovaná výrazem:

$$K_B(\text{IndOH}) = \frac{[\text{OH}^-][\text{IndOH}_2^+]}{[\text{IndOH}]}$$

Stejnou úvahou jako v případě kyselého indikátoru dospějeme k výrazu pro oblast barevné přeměny indikátoru-zásady ve tvaru:

$$pH = 14 - pK_B(\text{IndOH}) \pm 1$$

V následující tabulce jsou uvedeny některé běžně užívané acidobazické indikátory, jejich funkční oblasti a zbarvení jejich kyselých a zásaditých forem:

Tabulka acidobazických indikátorů:

Po chemické stránce lze acidobazické indikátory zařadit do různých skupin:

1) Azobarviva (např. methyloranž, methylčerveně), která jsou většinou indikátory dvoubarevnými.

2) Ftaleiny (např. fenolftalein, thymolftalein), které bývají indikátory jednobarevnými.

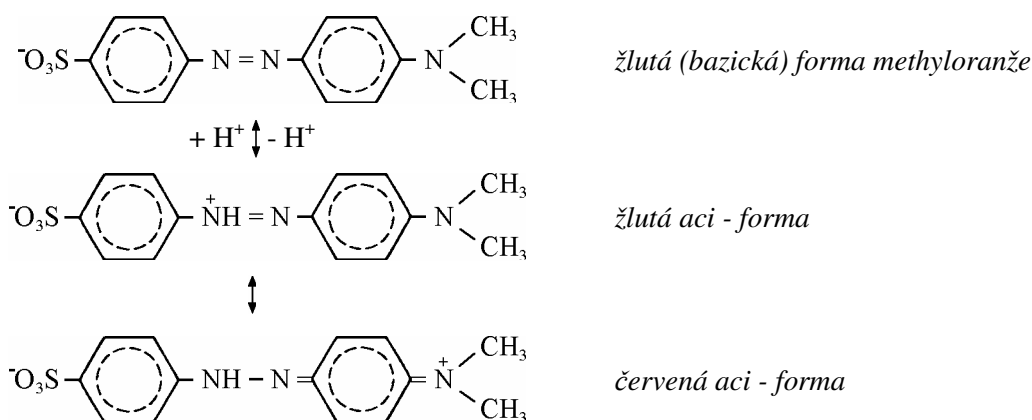
3) Sulfoftaleiny (např. fenolová červeně)

patří mezi nejhodnotnější acidobazické indikátory s velmi kontrastními barevnými přechody.

Až doposud byla barevná přeměna acidobazických indikátorů vyložena zjednodušeně jako důsledek změny pH roztoku a změny stupně protonizace indikátorů. Ve skutečnosti je protonizace, resp. deprotonizace acidobazického indikátoru důvodem k hlubší změně struktury (tautomerní změně), spojené se vznikem chromoforů, tj. funkčních skupin s násobnými vazbami. Výsledkem je pak schopnost protonizované formy absorbovat záření jiné vlnové délky v pásmu viditelného světla (400-750 nm) než forma neprotonizovaná.

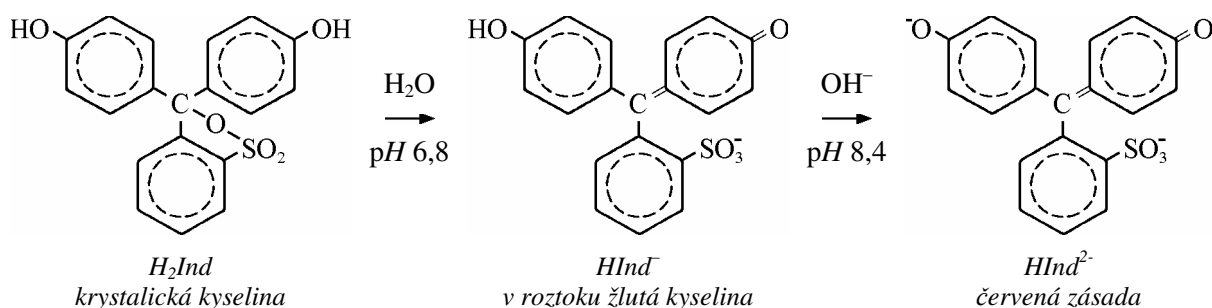
Jako příklad ukážeme změnu struktury methyloranže a fenolové červeně a s tím spojené barevné změny:

Indikátor	zbarvení formy		funkční oblast pH
	kyselé	zásadité	
Thymolová modř	červené	žluté	1,2 - 2,8
Methylová žluť	červené	žluté	2,9 - 4,0
Methyloranž	červené	žluté	3,1 - 4,4
Bromkresol. zeleň	žluté	modré	4,0 - 5,6
Methylčerveně	červené	žluté	4,2 - 6,3
Bromthymol. modř	žluté	modré	6,0 - 7,6
Fenolová červeně	žluté	červené	6,8 - 8,4
Thymolová modř	žluté	modré	8,0 - 9,6
Fenolftalein	bezbarvé	červené	8,2 - 10,0
Thymolftalein	bezbarvé	modré	9,4 - 10,5
Tashiro (<i>směsný</i>)	purpurové	zelené	5,2 - 5,6



K přeměně žluté aci-formy **methyloranže** ve formu červenou dochází při pH 4,4 přes zbarvení oranžové (cibulové). Při pH 3,1 je methyloranž převedena prakticky úplně v červenou aci-formu. Při opačné změně pH je methyloranž od pH = 0 červeně zbarvená až do hodnoty 3,1. Zvýšením pH dochází k barevné přeměně za vzniku žluté aci-formy. Od pH = 4,4 je methyloranž zbarvena žlutě.

Fenolová červen je v prostředí kyselém (pH 0 až 6,8) zbarvena žlutě, při pH = 8,4 a výše je zbarvena červeně:



Příklady změny struktury indikátorů a tím vyvolané barevné změny jsou základem tzv. **chromoforové teorie indikátorů**.

V tabulce uvedené indikátory jsou vesměs vhodné pro různé typy acidobazických titrací, neboť jejich oblasti barevné přeměny nepřesahují zpravidla 2 jednotky pH a přechod mezních barev je dostatečně kontrastní.

Naproti tomu nelze užít pro účely odměrné analýzy směs přírodních barviv, známou jako **lakmus**. Tento indikátor se barevně mění v širokém oboru pH (4,5 až 8,5) velmi rozvlekle a neumožní dostatečně rychlé vystižení bodu ekvivalence.

Analogicky může být použit jen pro orientační určení pH roztoků **univerzální indikátor**, tvořený směsí různých indikátorů, jejichž funkční oblasti na sebe plynule navazují v celém rozsahu pH ve vodných roztocích.

V neutralizační odměrné analýze byly dále navrženy k dosažení výraznější barevné změny **indikátory směsné**, které mohou obsahovat dva acidobazické indikátory s blízkou funkční oblastí nebo jeden acidobazický indikátor a další barvivo, které samo o sobě nemění svoje zbarvení v závislosti na pH.

Příkladem je směs methyloranže a bromkresolové zeleni, určující konec titrace při pH = 4,3 přechodem oranžově žlutého zbarvení v šedozelené, nebo směs neutrální červeně a bromthymolové modři pro konec titrace při pH = 7,2 změnou růžového zbarvení v šedozelené.

Příkladem směsi indikátoru s inertním barvivem je **Tashiro**, obsahující směs methylčerveně (MČ) a methylenové modři (MM). V roztocích o pH 4,2 je indikátor zbarven purpurově jako výsledek dvou složených barev (MČ - červená; MM - modrá), kde převládá červené zbarvení. Alkalizováním roztoku se vyrovnají obě doplňkové barvy a roztok se prakticky odbarví, resp. nabude šedého odstínu. Tento okamžik (pH má hodnotu přibližně 5,4) je považován za konec titrace při některých stanoveních silných nebo středně silných kyselin silnou zásadou. Další přidavek zásady způsobí ostrý přechod šedého zbarvení v zelené, které je výsledkem složeného zbarvení žluté a modré komponenty.

Podobně lze vysvětlit funkci dalších běžně užívaných směsí, jako je dimethylová žluť s methylenovou

modří, neutrální červen s methylenovou modří (přechod z fialově modré v modrozelenou) pod.

Mezní podmínkou vizuální indikace uvedenými indikátory je změna pH minimálně o 0,4 jednotky pH v blízkosti bodu ekvivalence. Menší změna vyžaduje srovnávacích roztoků.

3.3.1.3 Volba acidobazického indikátoru pro určitou titraci

Při výběru vhodného indikátoru pro konkrétní acidobazickou titraci platí následující základní pravidla:

1) Předpokládaný bod ekvivalence, tzv. **titrační exponent**, musí se nacházet uvnitř intervalu barevného přechodu indikátoru. Proto je třeba před vlastní titrací uvážit, jaký protolyt je výsledkem acidobazické titrace a jak ovlivní pH na konci titrace (viz výpočty pH různých systémů).

2) Pro jednotlivé titrace (opakované) použijeme stejné množství indikátoru a to co nejmenší, aby jeho koncentrací nebyla ovlivněna spotřeba titračního činidla. Optimální koncentrace indikátoru v titrovaném roztoku má být cca $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$.

3) Volíme indikátor s nejvýraznějším barevným přechodem.

4) Využíváme především indikátorů s rychlým a reverzibilním barevným přechodem. Je prokázáno, že správný konec titrace je někdy ovlivněn *směrem* barevné přeměny indikátoru. Např. methyloaranž se jeví jako citlivější indikátor při přechodu z červeného přes cibulové do žlutého a nikoliv opačným směrem.

5) Zvýšení spolehlivosti určení konce titrace umožní **porovnávací roztoky**, připravené o stejném složení a pH , jaké předpokládáme u titrovaného roztoku v bodě ekvivalence.

6) Zabraňujeme nežádoucímu ovlivnění funkční oblasti indikátoru následujícími faktory:

- **teplotou** - zvýšením teploty se mění iontový součin vody a může dojít k posunu barevné změny do kyselejší nebo zásaditější oblasti pH ;

- **organickými rozpouštědly** - ovlivňují stupeň disociace indikátoru ve srovnání s vodou a jsou příčinou menší citlivosti;

- **neutrálními solemi a proteiny** - uvedené látky způsobují solnou chybu, tzn. posun funkční oblasti indikátoru do alkalické oblasti.

Názorně vyplyne nutnost správné volby acidobazických indikátorů z průběhu titračních křivek na konkrétních příkladech.

3.3.2 Titrační křivky acidobazických titrací

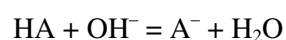
Grafický záznam závislosti pH (osa x) na objemu titračního činidla (osa y) představuje acidobazickou titrační křivku. V kapitole 3.3.1.1. byl vysvětlen postup získání titrační křivky v průběhu potenciometrické titrace, to znamená na základě experimentálních dat.

Pro osvětlení principu volby vizuálních indikátorů je možné pomocí matematického modelu průběh titrační křivky vypočítat.

Při definici podmínek, umožňujících sledování průběhu titrační křivky, je třeba brát v úvahu sílu protolytu (tj. disociační konstantu), který má být stanoven, koncentraci dosud neztitrovaného podílu kyseliny nebo zásady a přírůstek zředění v důsledku zvětšování objemu titrovaného roztoku.

Vyjádření podmínek pro odvození rovnice titrační křivky

I. Vyjádření všech rovnovážných konstant odpovídajících chemických rovnováh ve stanovovaném roztoku; např. při titraci kyseliny roztokem hydroxidu ve smyslu reakce:



platí: $K_A = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ $K_W = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$

II. Vyjádření analytických koncentrací reagujících složek (látková bilance): analytická koncentrace kyseliny je rovna součtu rovnovážných koncentrací všech disociačních forem této kyseliny:

$$c_A = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad \text{obdobně:} \quad c_B = [\text{B}^+]$$

III. Podmínka elektroneutality, podle níž počet přenášených kladných nábojů musí být roven počtu přenášených záporných nábojů:

$$[\text{H}^+] + [\text{B}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$$

Uvedené tři podmínky umožňují odvození rovnice titrační křivky, obvykle vyššího řádu pro koncentraci iontu H^+ , jejíž řešení je pracné. Proto se omezíme na určení několika základních bodů křivky a jimi křivku proložíme.

Na následujícím obrázku je znázorněn obecný průběh titrační křivky typický pro titraci slabé kyseliny silnou zásadou.

Pro charakterizaci titrační křivky zvolíme 4 body:

(1) První bod před přidávkou titrantu; stupeň ztitrování (tj. poměr počtu molů přidaného titračního činidla ku počtu molů titrované látky, vynásobený případným stechiometrickým faktorem) $a = 0$; kyselina je nepatrně disociována, takže platí:

$$c_A \approx [\text{HA}]; \quad c_B = 0;$$

Dosazením do podmínky III. za předpokladu, že $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$ a dále do disociační konstanty K_A obdržíme:

$$K_A = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_A} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_A \cdot c_A} \quad \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_A - \log c_A)$$

Při titraci silné kyseliny silnou zásadou je první bod titrační křivky dán pH silné kyseliny, pro kterou platí: $c_A = [\text{H}^+]$.

(2) Druhý bod titrační křivky odpovídá **poloviční ekvivalenci**, tzn. okamžiku polovičního ztitrování slabé kyseliny ($a = 0,5$). Průběh křivky v okolí tohoto bodu je velmi plochý a svědčí o přítomnosti pufru (tlumivá oblast). V reakčním roztoku je v bodě (2) stejná rovnovážná koncentrace vzniklé soli a dosud neztitrované kyseliny. Platí, že:

$$[\text{HA}] = [\text{A}^-] = \frac{1}{2} c_A$$

Dosazením do disociační konstanty slabé kyseliny obdržíme:

$$[\text{H}^+] = K_A \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \quad \text{pH} = \text{p}K_A$$

V celém úseku plochého průběhu titrační křivky před bodem ekvivalence je zřejmé, že přidávky titračního činidla (hydroxidu) vyvolávají jen malé změny pH . Počínaje prvním přidávkou hydroxidu až do blízkosti bodu (3) platí Hendersonova-Hasselbachova rovnice pro výpočet pH pufrů:

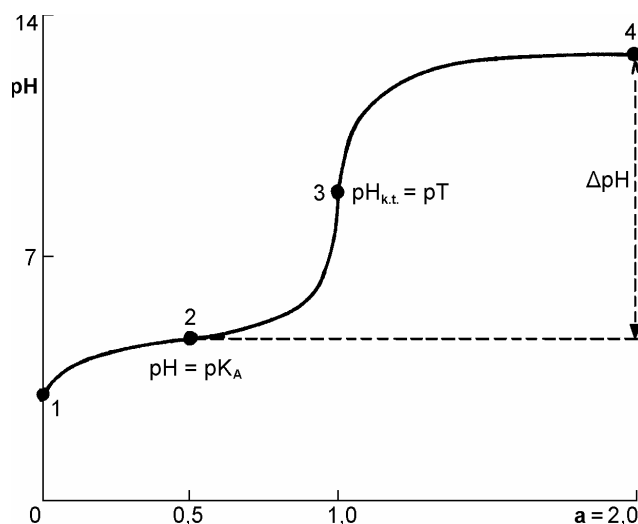
$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{resp.:} \quad \text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{c_B}{c_A}$$

Pro výpočet pH jednotlivých bodů titrační křivky mezi body (1) a (3) je třeba pro každý přírůstek hydroxidu vypočítat hodnoty okamžitých koncentrací dosud neztitrované kyseliny c_A a vzniklé soli c_S podle vztahů:

$$c_A = \frac{c_{A0} \cdot V_A - V_B \cdot c_B}{V_A + V_B} \quad \text{resp.:} \quad c_S = \frac{V_B \cdot c_B}{V_A + V_B}$$

kde V_A je původní objem stanovované kyseliny původní koncentrace c_{A0} , V_B je objem přidaného odměrného roztoku hydroxidu o koncentraci c_B .

Při titraci silné kyseliny, např. HCl , roztokem NaOH je v každém okamžiku před bodem ekvivalence přítomna dosud neztitrovaná HCl a vzniklý NaCl , který neovlivňuje pH roztoku. Pro jednotlivé přidávky



NaOH se vypočte okamžitá koncentrace HCl $c(\text{HCl})$ podle stejného vztahu, jako v případě titrace slabé kyseliny. Výpočet pH pak vychází z předpokladu, že $c(\text{HCl}) = [\text{H}^+]$.

(3) Třetím bodem titrační křivky je její inflexní bod, označovaný jako **titrační exponent pT** , čili **pH bodu ekvivalence**. V roztoku je úplně ztitrovaná kyselina ($a = 1$) ve formě jediného protolytu - soli této slabé kyseliny. Rovnovážná koncentrace soli $[\text{A}^-] = c_s$ je rovna původní analytické koncentraci kyseliny, vztažené na výsledný objem titrovaného roztoku. Vypočte se na základě úvahy, že její látkové množství odpovídá látkovému množství spotřebovaného hydroxidu. Lze proto psát:

$$[\text{A}^-] = c_s = \frac{V_B \cdot c_B}{V_A + V_B}$$

Přítomná sůl podléhá protolytické reakci s vodou a výsledkem je alkalické prostředí, jak vyplývá z následující rovnováhy:



Dosazením do disociační konstanty a úpravou získáme pro koncentraci iontu H^+ výraz:

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

Zlogaritmováním obdržíme vztah pro výpočet pH bodu ekvivalence:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_A + \frac{1}{2} \log c_s$$

Ztitrovaný roztok silné kyseliny obsahuje v bodě ekvivalence sůl, která není protolytem (NaCl) a $\text{pH} = 7$.

(4) V bodě dvojnásobné ekvivalence ($a = 2$) je výsledné pH dáno přebytkem hydroxidu, jehož rovnovážná koncentrace je rovna:

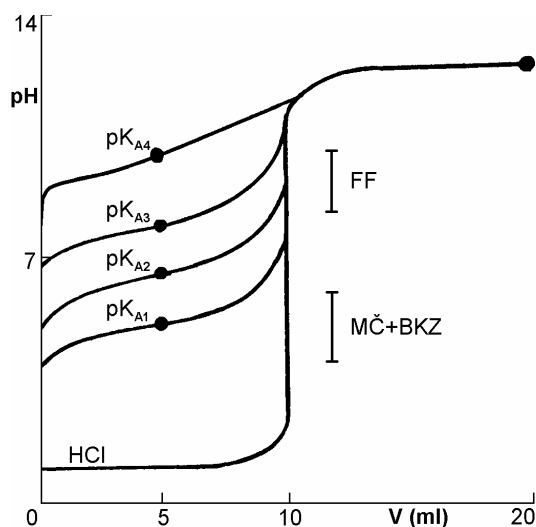
$$[\text{OH}^-] = \frac{c_B \cdot V_B - c_A \cdot V_A}{V_A + V_B}$$

Stejný vztah platí pro výpočet koncentrace přebytečného hydroxidu při 100 % přetitrování roztoku silné kyseliny.

Hodnota pH v bodě dvojnásobné ekvivalence má význam pro určení tzv. **titračního skoku**, jehož hodnota je charakteristická pro posouzení přesnosti titračního stanovení:

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_{2\text{ekv}} - \text{p}K_A$$

Z tohoto výrazu a následujících titračních křivek slabých kyselin je zřejmé, že výška titračního skoku klesá s rostoucí hodnotou $\text{p}K_A$, tzn. s klesající hodnotou disociační konstanty titrované kyseliny. Pro srovnání je vedle titračních křivek slabých kyselin znázorněn průběh titrace silné kyseliny HCl.



Titrační křivky různě silných kyselin

Z průběhu titračních křivek vyplývá, že analyticky významná je vedle svislé odlehlosti plochých úseků (výšky titračního skoku) strmost skoku a poloha inflexního bodu, tj. titračního exponentu. Strmá část titrační křivky kyseliny HCl v blízkosti bodu ekvivalence ($\Delta \text{pH} > 4$ jednotky pH) při titraci roztokem NaOH svědčí o možnosti indikovat vizuálně dosažení bodu ekvivalence všemi indikátory, jejichž funkční oblasti patří do oboru hodnot pH 4 až 10. Lze užít methylovanou zelenou, bromkresolovou zelenou, methylčervenou, případně jejich směsi, fenolovou červenou i thymolovou modrou (viz tabulka acidobazických indikátorů).

Pro titraci kyseliny octové je vhodným indikátorem fenolftalein (funkční oblast pH 8,2 až 10,0), v jehož oblasti barevné přeměny se nachází titrační exponent této titrace.

Z Hendersonovy-Hasselbachovy rovnice plyne, že za kvantitativně ztitrovanou slabou kyselinu lze považovat kyselinu v okamžiku, kdy je poměr $[\text{A}^-] : [\text{H}^+]$ roven poměru 1000 : 1 a pH dosáhne hodnoty:

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log 1000 = \text{p}K_A + 3$$

což odpovídá 99,9 % ztitrovanosti.

Pro vizuální indikaci bodu ekvivalence lze proto užít všech indikátorů, které se barevně mění při pH splňujícím uvedenou podmínku. Obvykle je postačující, aby konec titrace nastal při $pH = pK_A + 2$ a výše.

Podle tohoto pravidla lze posoudit použitelnost indikátorů pro některé konkrétní slabé kyseliny, titrované silnou zásadou.

Např. kyselina mravenčí $HCOOH$, $pK_A = 3,75$; na základě předchozího předpokladu je třeba titrovat kyselinu mravenčí alespoň do $pH = 3,75 + 2 = 5,75$. Těto podmínce vyhovují funkční oblasti těchto indikátorů: bromthymolová modř (BTM; 6,0 - 7,6), fenolová červeň (FC; 6,8 - 8,4), thymolová modř (TM; 8,0 - 9,6), fenolftalein (FF; 8,2 - 10,0).

Podobně nalezneme vhodný indikátor pro titraci kyseliny octové CH_3COOH , jejíž $pK_A = 4,75$. Podmínce $pH = 4,75 + 2 = 6,75$ odpovídají následující indikátory: fenolftalein (nejčastěji používaný pro tento případ), thymolftalein a fenolová červeň. Méně vhodná je BTM.

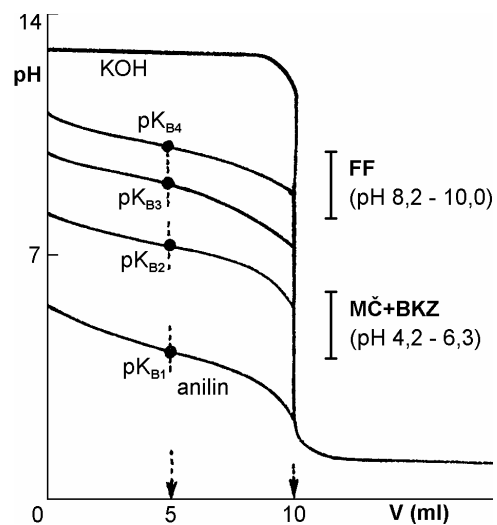
Pro obě kyseliny je naprosto nevhodná methylovaná žlutá (3,1-4,4), dimethylová žlutá (2,9-4,0), se znatelnou titrační chybou by proběhla titrace na methylčerveň (4,2-6,3) nebo bromkresolovou zeleň (4,0-5,6).

Pro stanovení kyseliny borité ve vodném roztoku je třeba nejdříve její zesílení převedením na chelát přidáním glycerolu nebo mannitolu. Tento komplex pak představuje kyselinu titrovatelnou na fenolftalein. Jak vyplývá z průběhu titrační křivky samotné kyseliny borité ($K_{A4} \approx 10^{-10}$) a jejího chelátu ($K_{A3} \approx 10^{-8}$), zvětšil se titrační skok přidáním glycerolu téměř o dvě jednotky pH .

Obecně platí, že při titraci kyselin s konstantami $K_A < 10^{-6}$ je barevný přechod použitého indikátoru málo ostrý a tím titrace nepřesná. Na předchozích titračních křivkách odpovídá konstanta K_{A1} kyselině octové, konstanta K_{A2} kyselině 100x slabší ($K_{A2} = 10^{-7}$).

Titraci slabých zásad silnými kyselinami odpovídají opačné průběhy titračních křivek (zrcadlový obraz ke křivkám slabých kyselin titrovaných silnou zásadou). Podobně i zde platí pravidlo, že báze s disociačními konstantami $K_B < 10^{-6}$ se titrují nepřesně z důvodu neostrého a rozvleklého konce titrace, což se projeví rozvleklým barevným přechodem vizuálního indikátoru.

Na vedlejším obrázku jsou porovnány titrační křivky slabých zásad s titrační křivkou hydroxidu draselného titrovaných kyselinou chlorovodíkovou. Z jejich průběhů je patrné, že např. 0,1 M roztok amoniaku můžeme titrovat roztokem 0,1 M HCl za použití methylčervene nebo směsi methylčervene a bromkresolové zeleně s funkční oblastí pH 4 až 6,3. Naproti tomu lze titrovat roztok KOH velmi přesně s ostrým barevným přechodem všech indikátorů v rozsahu pH 4 až 10 (srovnej s titrací HCl roztokem $NaOH$).



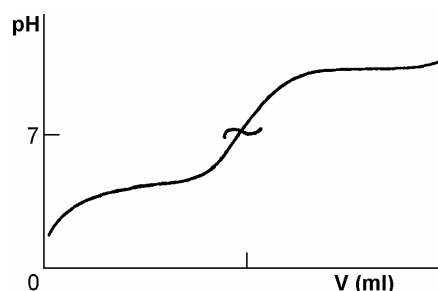
Titrační křivky různě silných zásad

Průběh titrační křivky anilinu ($K_{B1} = 3,8 \cdot 10^{-10}$) svědčí o tom, že jde o velmi slabou zásadu, kterou lze titrovat teprve po zesílení, např. v nevodném prostředí ledové kyseliny octové, která je ve srovnání s vodou protogennějším rozpouštědlem. V tomto prostředí se anilin chová jako středně silná kyselina titrovatelná kyselinou chloristou, rozpuštěnou rovněž v ledové kyselině octové.

Opět lze zobecnit pravidlo, že zásady s disociačními konstantami menšími než $K_B = 10^{-10}$ nelze bez úpravy ztitrovat ve vodném roztoku, neboť titrační skok na titrační křivce je prakticky nepostřehnutelný.

Pro praktické účely jsou bezvýznamné titrace slabých kyselin slabými zásadami a naopak, např. titrace kyseliny octové amoniakem, protože většina indikátorů neumožňuje přesné zachycení konce titrace.

Přibližný průběh této titrace je znázorněn na vedlejším obrázku. První část titrační křivky se podobá začátku křivky při titraci slabé kyseliny silnou zásadou, druhá část má naopak průběh podobný titraci silné kyseliny slabou zásadou. Mezi oběma částmi je



nepostačující titrační skok, který by vizuální indikaci neumožnil.

V bodě ekvivalence obsahuje titrovaný roztok sůl, v našem případě octan amonný, kde aniont je akceptorem protonu a kationt donorem protonu. Koncentrace protonu v roztoku byla diskutována v kapitole 3.2.5.4. a odvozen pro ni vztah:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_W \cdot c_B}{K_A}}$$

platný pro běžné koncentrace soli. O poloze inflexního bodu, tzn. titračního exponentu, rozhoduje rozdíl hodnot disociačních konstant K_A a K_B , avšak na celkovém průběhu křivky se mnoho nezmění.

Z hlediska analytického využití je zajímavá titrační křivka titrace uhličitanu sodného silnou kyselinou.

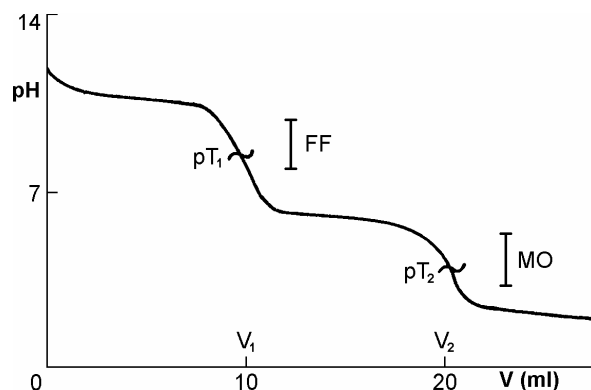
Titrujeme-li např. roztok 0,1 M Na_2CO_3 roztokem 0,1 M HCl, probíhají dvě následné reakce:



představující titraci uhličitanu do prvního a druhého stupně. Průběh titrační křivky znázorňuje další obrázek.

Postupnou titrací kyselinou chlorovodíkovou se v blízkosti prvního stupně ztitrovanosti projeví první titrační skok. Dalším přidávkem kyseliny proběhne i druhá reakce a její konec určuje druhý skok na křivce. Oba titrační skoky lze postřehnout vizuálními indikátory s odpovídajícími funkčními oblastmi, případně potenciometricky.

První titrační skok se nachází v alkalické oblasti pH , což odpovídá přítomnosti amfolytu $NaHCO_3$ ($pH = 8,3$). Z hlediska původního uhličitanu představuje pT_1 bod poloviční ztitrovanosti s odpovídající spotřebou kyseliny V_1 . Z obrázku současně vyplývá, že první titrační exponent leží ve funkční oblasti fenolftaleinu, takže jeho odbarvení ($pH = 8,2$) indikuje konec titrace do prvního stupně. Druhý konec titrace lze indikovat pomocí methyloranže, v jejíž funkční oblasti leží druhý titrační exponent.



Titrační křivka uhličitanu sodného

Pro stanovení celkové alkality uhličitanu sodného je praktičtější rozložit uhličitán přebytkem odměrného roztoku kyseliny a po vyvaření oxidu uhličitého ztitrovat přebytek kyseliny odměrným roztokem hydroxidu (NaOH).

Při titraci vícesytného protolytu závisí průběh titrační křivky na rozdílu hodnot pK jednotlivých disociačních stupňů.

Silná vícesytná kyselina, např. kyselina sírová, která je úplně ve vodném roztoku disociovaná, poskytne titrační křivku s jediným titračním skokem (jako silná jednosytná kyselina).

Při dostatečném rozdílu hodnot pK_A jednotlivých stupňů vícesytného slabého protolytu (3 až 4 jednotky pK_A) chovají se při titraci jednotlivé disociační stupně jako samostatné protolyty. Po ztitrování do prvního stupně následuje teprve titrace do druhého stupně. Na titrační křivce se objeví samostatné skoky při dosažení jednotlivých titračních exponentů.

Příkladem je titrace kyseliny trihydrogenfosforečné s hodnotami $pK_{A1} = 2,13$; $pK_{A2} = 7,2$ a $pK_{A3} = 12,36$. Vysoká hodnota pK_{A3} je příčinou, že H_3PO_4 je titrovatelná jen do dvou stupňů.

K popisu titrační křivky se omezíme na základní body, odpovídající bodům poloviční ztitrovanosti jednotlivých stupňů a oběma bodům ekvivalence.

(1) První bod titrační křivky odpovídá samotné kyselině před vlastní titrací, tzn. pH slabé nebo středně silné kyseliny známé koncentrace s hodnotou pK_{A1} vypočítáme podle známého vztahu:

$$pH = \frac{1}{2} pK_A - \frac{1}{2} \log c(H_3PO_4)$$

(2) V bodě druhém je dosaženo poloviční ztitrovanosti do 1. stupně, kdy je přítomen tlumivý roztok, obsahující ekvimolární množství H_3PO_4 (dosud neztitrované) a amfolytu H_2PO_4^- . Pro pH platí zjednodušená rovnice Hendersonova-Hasselbachova:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{A1}}$$

Mezi body (1) a (3) se postupně mění složení uvedeného pufru a pro jednotlivé body platí Henderson-Hasselbachova rovnice v plném rozsahu.

(3) Třetí bod titrační křivky představuje první bod ekvivalence, tj. $\text{p}T_1$, kdy je kyselina trihydrogenfosforečná převedena na amfolyt NaH_2PO_4 . Výpočet pH provedeme podle vztahu:

$$\text{p}T_1 = \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{A1}} + \text{p}K_{\text{A2}})$$

(4) Ve čtvrtém bodě, který leží opět v tlumivé oblasti, je dosaženo poloviční ztitrovanosti do 2. stupně. V roztoku je ekvimolární směs dvou amfolytů ($\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}$) s výrazným tlumivým účinkem. Pro pH roztoku platí známý výraz:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{A2}}$$

Mezi body (3) a (5) platí Henderson-Hasselbachova rovnice, do níž se při výpočtu pH dosazuje za koncentraci soli koncentrace iontu HPO_4^{2-} , za kyselinu koncentrace iontu H_2PO_4^- .

(5) Druhým bodem ekvivalence ($\text{p}T_2$) je pátý bod křivky, kdy je veškerá kyselina převedena na amfolyt Na_2PO_4 . Spotřebě titračního činidla (NaOH) v tomto bodě (V_2) odpovídá pH :

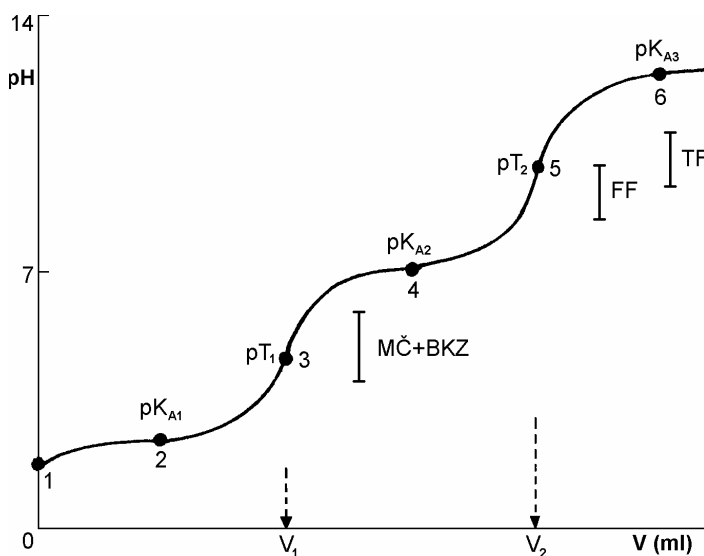
$$\text{pH} = \text{p}T_2 = \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{A2}} + \text{p}K_{\text{A3}})$$

(6) Posledním diskutovaným bodem titrační křivky, který při titraci za obvyklých podmínek už nelze zachytit, je bod šestý, v němž je teoreticky pH rovno $\text{p}K_{\text{A3}}$.

Třetí bod ekvivalence leží již nad pH 14, což je zcela mimo možnosti alkalimetrických titrací.

Polohy titračních exponentů naznačují, že pro vizuální indikaci první ekvivalence je vhodná methyloranž, nebo lépe směsný indikátor methylčerven + bromkresolová zeleň, v jehož funkční oblasti se $\text{p}T_1$ nachází.

Pro titraci do druhého stupně je nejvhodnější thymolftalein, kdy vznik prvního modrého zbarvení odpovídá velmi dobře dosažení $\text{p}T_2$. Na obrázku je vyznačena i funkční oblast fenolftaleinu. Vzájemná poloha $\text{p}T_2$ a počátku barevné změny FF názorně ukazuje, proč nelze na tento indikátor titrovat kyselinu trihydrogenfosforečnou do prvního červeného zbarvení.



Průběh titrace roztoku kyseliny fosforečné

Při malém rozdílu hodnot $\text{p}K$ vícesytného protolytu nastává ionizace dalšího stupně ještě před ukončením ionizace předchozího stupně. Vlny na titrační křivce zčásti nebo úplně splývají a skoky pH , odpovídající bodům ekvivalence, nelze zjistit.

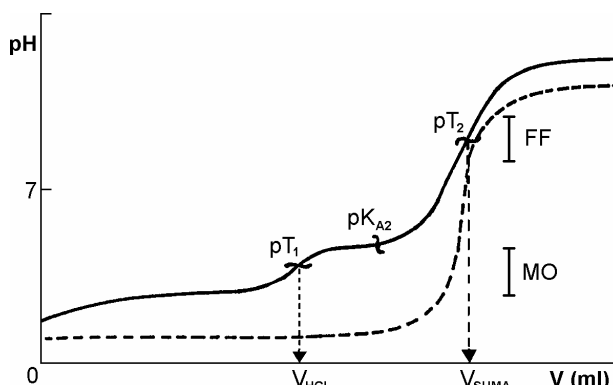
Např. kyselina citronová je trojsytnou kyselinou s hodnotami $\text{p}K_{\text{A1}} = 3,1$; $\text{p}K_{\text{A2}} = 4,8$; $\text{p}K_{\text{A3}} = 6,4$. Nedostatečný rozdíl jednotlivých disociačních stupňů je důvodem pro možnost titrace pouze do posledního stupně (třetího) za použití vhodného indikátoru.

Směs dvou různých kyselin dostatečně rozdílné síly lze titrovat podobně jako vícesytnou kyselinu s hodnotou $\Delta\text{p}K$ 3 až 4.

Např. směs $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$ lze titrovat silnou zásadou ve vodném roztoku do dvou stupňů, jak znázorňuje následující obrázek.

Titrační křivka má dva zřetelné titrační skoky s titračními exponenty pT_1 a pT_2 a jim odpovídajícími spotřebami V_1 a V_2 . Spotřeba V_1 a pT_1 odpovídají látkovému množství silnější kyseliny, v našem případě HCl. Spotřeba V_2 je úměrná sumě obou kyselin. Rozdíl obou spotřeb pak odpovídá kyselině slabší, v našem případě kyselině octové.

Poloha pT_1 svědčí o vhodnosti methyloranže pro indikaci titrace samotné HCl. Naproti tomu fenolftalein ozřejmí konec titrace pro ztitrování sumy obou kyselin.



Průběh titrace vodného roztoku HCl + CH₃COOH

V obrázku je zakreslen rovněž průběh titrační křivky při titraci směsi obou kyselin v protofilnějším rozpouštědle než voda. V tomto prostředí se projevuje vyrovnávací vliv rozpouštědla (dojde k zesílení kyseliny octové), což má za následek vymizení prvního titračního skoku a vznik titrační křivky s jediným inflexem (čárkovaná křivka), odpovídajícím ztitrování sumy obou kyselin.

Z uvedeného vyplývá, že možnost titračního rozlišení dvou nebo více kyselin ve směsi závisí na použitém rozpouštědle.

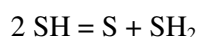
Souhrnně lze pro vizuální indikaci konce titrace formulovat následující zásady:

- 1) Je-li na titrační křivce zřetelný skok v okolí bodu ekvivalence (ΔpH nejméně dvě jednotky pH) při přidavku 1 až 2 kapek titračního činidla, je vizuální indikace vhodná.
- 2) Je-li titrační skok v okolí inflexe menší než 2 jednotky pH , nebo, je-li pro proběhnutí barevné změny indikátoru třeba více než 2 kapky titrantu, je vizuální indikace a celá titrace pochybná.
- 3) Slabá kyselina ($c = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$) s disociační konstantou menší než 10^{-6} není přesně titrovatelná 0,1 M roztokem NaOH. Totéž platí pro titraci slabé zásady roztokem 0,1 M silné kyseliny.
- 4) Je-li koncentrace titračního činidla a stanovovaného roztoku menší než $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$, není titrace prakticky proveditelná.

3.3.3 Brønstedova-Lowryho teorie rozpouštědel a její význam při titracích v nevodném prostředí.

Podle Brønstedovy-Lowryho teorie rozdělujeme rozpouštědla na základě jejich chování k protonům.

1) Amfiprotní rozpouštědla, podléhající autoprotolýze ve smyslu reakce:



Vedle vody patří do této skupiny např. ethanol, amoniak nebo kyselina octová, jejichž autoprotolýzu vystihují následující rovnováhy:



Hodnoty autoprotolytických konstant určují rozsah stupnice pH ; pro vodu je rozsah 0-14, v ethanolu 0-20, v kyselině octové 0-13, v amoniaku 0-33.

Tak zvané *neutrální pH* je dáno vždy hodnotou $\frac{1}{2} pK_{\text{SH}}$.

Charakteristickou vlastností amfiprotních rozpouštědel je schopnost protony odevzdávat nebo přijímat. Podle této vlastnosti dělíme tato rozpouštědla na:

a) **vyrovnaná**, u nichž je schopnost protony poskytovat nebo vázat zhruba stejná; patří sem voda, alkoholy.

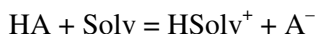
b) **protogenní**, která mají charakter kyseliny a protony snadno poskytují; pro jejich disociační konstanty platí $K_{\text{SH}} > K_{\text{W}}$. Patří sem např. kyselina mravenčí HCOOH, kyselina octová CH₃COOH, kyselina sírová H₂SO₄ a podobně.

c) **protofilní**, která mají zásaditý charakter. Pro jejich autoprotolytické konstanty platí $K_{SH} < K_W$; snadno protony váží; patří sem např. kapalný amoniak NH_3 , aminy typu $R-NH_2$, dimethylformamid $HCON(CH_3)_2$.

2) **Aprotogenní** (aprotní) rozpouštědla, která nejsou schopna autoprotolýzy, ale mohou protony přijímat. Radíme k nim pyridin C_5H_5N , dimethylsulfoxid $(CH_3)_2SO$, ketony $RR'CO$;

3) **Inertní** rozpouštědla, jež protony neuvolňují, ani nepřijímají. Jsou např. benzen C_6H_6 , chloroform $CHCl_3$, hexan C_6H_{14} a další.

Funkci rozpouštědel obecného označení *Solv* vystihuje následující protolytická rovnováha:



Chová-li se rozpouštědlo bazičtěji než voda, projeví se jeho působení zesílením kyseliny, která je ve vodě kyselinou slabou. Vhodným bazickým (protofilním) rozpouštědlem, např. pyridinem, methanolem, methylisobutylketonem (MIBK), která ve srovnání s vodou váží protony podstatně pevněji, podaří se titrační stanovení kyseliny s velmi malou disociační konstantou za použití vizuální indikace bodu ekvivalence. V tomto případě bylo využito nevodného prostředí pro zesílení kyseliny s cílem jejího stanovení.

Konkrétním příkladem je např. stanovení slabé kyseliny HA v methanolu pomocí methoxidu sodného CH_3ONa jako titračního činidla, rozpuštěného ve směsi benzen + methanol.

Zásady slabé ve vodném prostředí se naopak titrují v aprotogenním rozpouštědle, např. v prostředí ledové kyseliny octové, odměrným roztokem $HClO_4$ rozpuštěné rovněž v ledové kyselině octové. Při stanovení zásady B se uplatňují následující reakce:



K titraci v nevodném prostředí se uchylujeme také v případě, kdy titrovaná látka je ve vodě nedostatečně rozpustná. Jde převážně o organické látky ve vodě nerozpustné, jako jsou alkaloidy a jiné velmi slabé báze z oblasti farmaceutických preparátů. Jmenované látky se snadno rozpouštějí v ledové CH_3COOH a stanoví se uvedeným způsobem.

K indikaci bodu ekvivalence se užívá jednak známých acidobazických indikátorů, jednak metody potenciometrické, vyžadující speciální úpravu použitých elektrod pro nevodná prostředí.

Na titrační křivce směsi $HCl + CH_3COOH$ byl ukázán vyrovnávací nebo rozlišující vliv rozpouštědla.

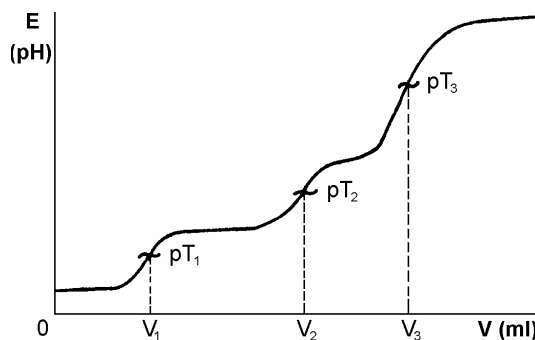
Typickým rozpouštědlem, vyrovnávajícím sílu kyselin, především silných kyselin ($HClO_4$, HCl , HNO_3), je voda. Důsledkem tohoto vyrovnávacího (nivelezujícího) vlivu je při titraci jejich směsi ve vodě jediný titrační skok s inflexním bodem, odpovídajícím spotřebě titračního činidla na sumu přítomných kyselin.

Ještě výraznější vyrovnávací vliv na směs kyselin, dokonce na směs silných a slabých kyselin, má kapalný amoniak. Jako typické protofilní rozpouštědlo nedovolí rozlišit např. kyselinu octovou vedle HCl či HNO_3 , takže při titraci této směsi bychom zaznamenali titrační křivku s jediným titračním skokem a s inflexním bodem, odpovídajícím sumě obou kyselin.

Naopak v prostředí ledové kyseliny octové, která má pro směs silných kyselin diferencující vliv, lze zaznamenat při titraci směsi $HClO_4 + HCl + HNO_3$ titrační křivku se třemi titračními skoky, kde první titrační exponent přísluší ztitrování $HClO_4$ jakožto kyseliny relativně nejsilnější, druhý titrační exponent odpovídá kyselině chlorovodíkové a třetí kyselině dusičné. Síla uvedených kyselin klesá tedy v řadě:



Na vedlejší titrační křivce je znázorněn diferencující vliv aprotóních rozpouštědel, např. ketonů. Z nich je nejčastěji



Titrace směsi $HClO_4 + HCl + CH_3COOH$, rozpuštěné v methylisobutylketonu, odměrným roztokem tetrabutylamoniuhydroxidu

užíván methyloisobutylketon (MIBK), v němž je rozpuštěna směs HClO_4 , HCl a CH_3COOH . Jako titrační činidlo je v tomto případě vhodný tetrabutylamoniumhydroxid v MIBK nebo ve směsi benzen-methanol. Pro výpočet látkového množství HClO_4 se použije spotřeby V_1 , pro HCl rozdíl $V_2 - V_1$ a pro CH_3COOH rozdíl $V_3 - V_2$.

Vzorové příklady pro seminární cvičení

I. Výpočet bodů titrační křivky při titraci silné kyseliny silnou zásadou a sestrojení křivky

Příklad: Sestrojte titrační křivku kyseliny chlorovodíkové titrované roztokem NaOH . Je titrováno 20 ml 0,1 M HCl roztokem 0,1 M NaOH následujícími přídávky hydroxidu: 0; 5; 10; 15; 19; 20; 21; 25; 30 a 40 ml.

Řešení: Pro jednotlivé přídávky NaOH je vypočítána koncentrace zbylé kyseliny a odpovídající pH .

0,0 ml NaOH - 0,1 M roztok HCl , **$\text{pH} = 1,00$**

5,0 ml NaOH - v roztoku zbylo $15 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1}$ mol HCl v celkovém objemu 25 ml;

$$c(\text{HCl}) = 1,5 \cdot 10^{-3} / 25 \cdot 10^{-3} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} = [\text{H}^+]; \text{pH} = 1,22$$

10,0 ml NaOH - v roztoku zbývá $10 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1}$ mol HCl v celkovém objemu 30 ml.

$$c(\text{HCl}) = 1 \cdot 10^{-3} / 30 \cdot 10^{-3} = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}; \text{pH} = 1,47$$

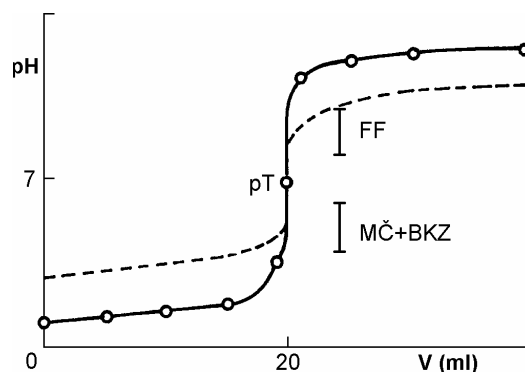
20,0 ml NaOH - veškerá HCl je právě ztitrována, je dosaženo ekvivalence; **$\text{pH} = 7,00$**

30,0 ml NaOH - v roztoku je přebytek $10 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1}$ mol NaOH v celkovém objemu 50 ml;

$$c(\text{NaOH}) = 1 \cdot 10^{-3} / 50 \cdot 10^{-3} = 0,02 \text{ mol.l}^{-1}; [\text{H}^+] = 5 \cdot 10^{-13}; \text{pH} = 12,3$$

V následující tabulce jsou uvedeny všechny vypočítané body podle zadání:

ml 0,1 M NaOH	objem roztoku	$[\text{H}^+] \text{ mol.l}^{-1}$	pH
0,0	20,0	0,100	1,00
5,0	25,0	$6,00 \cdot 10^{-2}$	1,22
10,0	30,0	$3,33 \cdot 10^{-2}$	1,47
15,0	35,0	$1,43 \cdot 10^{-2}$	1,84
19,0	39,0	$2,56 \cdot 10^{-3}$	2,59
20,0	40,0	$1,00 \cdot 10^{-7}$	7,00
21,0	41,0	$4,10 \cdot 10^{-12}$	11,38
25,0	45,0	$9,00 \cdot 10^{-13}$	12,05
30,0	50,0	$5,00 \cdot 10^{-13}$	12,30
40,0	60,0	$3,00 \cdot 10^{-13}$	12,52



Z grafického průběhu titrační křivky, sestavené pomocí vypočítaných bodů, je zřejmé, že pro praktickou titraci je možné použít jako vizuálních indikátorů jak fenolftalein (funkční oblast pH 8,2 až 10), tak methyloranž (3,1 až 4,4), resp. směšného indikátoru methylčerven + bromkresolová zeleň (4,0 až 6,3).

Pozn.: Čárkovaná titrační křivka odpovídá titraci 0,001 M HCl roztokem 0,001 M NaOH a vystižení titračního exponentu vyžaduje indikátor fenolovou červen (6,8 až 8,4).

II. Výpočet bodů titrační křivky při titraci slabé kyseliny silnou zásadou

Příklad: Je titrováno 20 ml 0,1 M CH_3COOH roztokem 0,1 M NaOH následujícími přídávky hydroxidu: 0,0; 5,0; 10,0; 15,0; 19,0; 20,0; 21,0; 25,0; 30,0 a 40,0 ml. Vypočítejte jednotlivé body titrační křivky a vynesete je do grafu. Zvolte vhodný indikátor pro určení bodu ekvivalence. $\text{pK}_A(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,76$.

Řešení: **0,0 ml NaOH** - roztok 0,1 M CH_3COOH :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_A + \frac{1}{2} \log 0,1 \quad \text{pH} = 2,88$$

5,0 ml NaOH - roztok obsahuje $5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1}$ mol octanu sodného a $15 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1}$ mol dosud neztitrované kyseliny octové, tj. octanový pufr, ve 25,0 ml:

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log (c_S / c_A) = 4,76 + \log (2 \cdot 10^{-2} / 6 \cdot 10^{-2}); \quad \text{pH} = 4,28$$

10,0 ml NaOH - v roztoku je ekvimolární množství octanu sodného a dosud neztitrované kyseliny octové (poloviční bod ztitrovanosti): **pH = pK_A = 4,76**

15,0 ml NaOH - roztok obsahuje $15 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1}$ mol octanu sodného a $5 \cdot 10^{-4}$ mol zbývajících kyseliny octové:

$$[H^+] = 1,75 \cdot 10^{-5} / 3 = 5,83 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}; \quad \text{pH} = 5,23$$

20,0 ml NaOH - veškerá kyselina je ztitrována na octan sodný, jehož látková koncentrace je v celkovém objemu 40,0 ml 0,05 mol.l⁻¹:

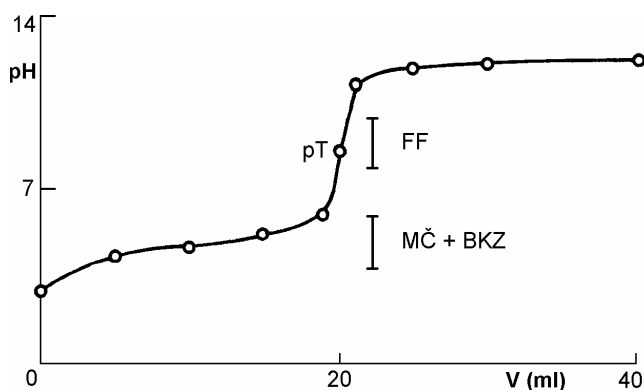
$$\text{pOH} = \frac{1}{2} \text{pK}_B - \frac{1}{2} \log 0,05 = 5,27; \quad \text{pH} = 8,73$$

30,0 ml NaOH - na výsledném pH se podílí přebytek $10 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1}$ mol NaOH v objemu 50,0 ml:

$$[OH^-] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}; \quad [H^+] = 5 \cdot 10^{-13} \text{ mol.l}^{-1}; \quad \text{pH} = 12,30$$

Souborně jsou všechny vypočtené body uvedeny v následující tabulce.

ml 0,1 M NaOH	objem roztoku	$[H^+]$ mol.l ⁻¹	pH
0,0	20,0	$1,32 \cdot 10^{-3}$	2,88
5,0	25,0	$5,25 \cdot 10^{-5}$	4,28
10,0	30,0	$1,75 \cdot 10^{-5}$	4,76
15,0	35,0	$5,83 \cdot 10^{-6}$	5,23
19,0	39,0	$9,20 \cdot 10^{-7}$	6,03
20,0	40,0	$1,86 \cdot 10^{-9}$	8,73
21,0	41,0	$4,10 \cdot 10^{-12}$	11,38
25,0	45,0	$9,00 \cdot 10^{-13}$	12,05
30,0	50,0	$5,00 \cdot 10^{-13}$	12,30
40,0	60,0	$3,00 \cdot 10^{-13}$	12,52



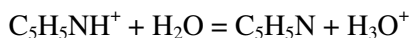
Z grafického záznamu titrační křivky a vyznačených funkčních oblastí fenolftaleinu a směsi methylčervě s bromkresolovou zelení vyplývá, že pro titraci kyseliny octové hydroxidem sodným je z obou indikátorů vhodný jen fenolftalein, v jehož funkční oblasti se titrační exponent nachází.

III. Výpočet titračního exponentu při titraci slabé zásady silnou kyselinou

Příklad: Jaké pH se ustaví po dosažení ekvivalence při titraci 25 ml 0,1 M pyridinu roztokem HCl o koncentraci 0,1 mol.l⁻¹ je-li disociační konstanta pyridinu $K_B = 1,4 \cdot 10^{-9}$?

Řešení: V bodě ekvivalence je v titrovaném roztoku $2,5 \cdot 10^{-3}$ molu chloridu pyridinia v celkovém objemu 50 ml, tj. $c(\text{PyHCl}) = 0,05 \text{ mol.l}^{-1}$.

Kation pyridinium PyH^+ je donorem protonu a reaguje s vodou podle rovnice:



což vysvětluje kyselou reakci roztoku. Pyridiniou sůl pokládáme za konjugovanou kyselinu pyridinu a její pH počítáme jako u slabých kyselin. Platí:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_A - \log c(\text{PyH}^+)) = 3,22$$

Pozn.: $K_B(\text{Py}) = 1,4 \cdot 10^{-9}$; $K_A(\text{PyH}^+) = 7,08 \cdot 10^{-6}$; $\text{pK}_A(\text{PyH}^+) = 5,15$.

IV. Určení zbarvení indikátoru v roztoku daného pH

Příklad: Jak se zbarví roztok obsahující $2 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ protonů, přidáme-li k němu 2 kapky methyloranže?

Řešení: $\text{pH} = 6,7$. V tabulce indikátorů nalezneme funkční oblast methyloranže (MO) v rozmezí pH 3,1 až 4,4. Při pH 6,7 se převede MO na svoji bazickou formu, která je zbarvená žlutě. Roztok má proto při daném pH žluté zbarvení.

V. Určení vhodného indikátoru pro danou titraci

Příklad: Vyberte vhodný indikátor pro následující titrace.

- a) 25 ml 0,1 M HCl je titrováno roztokem 0,1 M NaOH
- b) 25 ml 0,001 M HCl je titrováno roztokem 0,001 M NaOH
- c) 25 ml 0,1 M NH_3 je titrováno roztokem 0,1 M HCl
- d) 25 ml 0,1 M CH_3COOH je titrováno roztokem 0,1 M NaOH

Řešení: Porovnáním funkčních oblastí acidobazických indikátorů a předchozích titračních křivek zjistíme, že pro jednotlivé titrace jsou vhodné tyto indikátory:

- a) všechny indikátory, v jejichž funkčních oblastech jsou hodnoty pH v rozsahu 4-10;
- b) bromthymolová modř nebo fenolová červeň;
- c) methylčerveň;
- d) fenolftalein.

Další příklady

1) Pomocí tabulky indikátorů určete, který indikátor může být použit pro následující titrace:

- a) 0,1 M kyselina mléčná ($K_A = 1,4 \cdot 10^{-4}$) je titrována 0,1 M roztokem NaOH
- b) 0,1 M anilin ($K_A(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+) = 2,63 \cdot 10^{-5}$) je titrován 0,1 M HCl
- c) 0,01 M H_2SO_4 je titrována roztokem ethylaminu ($K_B = 6 \cdot 10^{-4}$)
- d) 0,1 M kyselina trichloroctová ($K_A = 1,3 \cdot 10^{-1}$) je titrována 0,1 M roztokem methylaminu ($K_B = 4,4 \cdot 10^{-4}$)

2) Acidobazický indikátor obecného vzorce $\text{In}(\text{OH})$ je v roztoku 0,1 M NaOH žlutý, v roztoku 0,1 M HCl modrý. Je-li hodnota indikátorové konstanty $K(\text{IndOH}) = 10^{-5}$, určete zbarvení indikátoru v roztocích následujícího pH :

- a) 4,00 b) 5,00 c) 6,00 d) 7,00
- e) 8,00 f) 9,00 g) 10,00 h) 11,00

3) Přiřaďte správné zbarvení následujícím indikátorům v roztoku, jehož $\text{pH} = 3$. (Správné přiřazení je v závorkách)

MČ [2]	MO [2]	FF [1]	FČ [4]	TM [4]
1. bezbarvý	2. červený	3. modrý	4. žlutý	5. zelený

4) 25 ml 0,5 M kyseliny octové bylo zředěno na 100 ml a titrováno roztokem 0,5 M NaOH. Vypočtete pH roztoku v polovičním bodě ztitrovanosti kyseliny octové. [4,75]

5) Vypočtete pH v bodě ekvivalence při titraci 35 ml 0,1 M kyseliny trichloroctové ($K_A = 1,3 \cdot 10^{-1}$) roztokem 0,1 M KOH. [6,80]

6) Vodný roztok amoniaku, jehož látková koncentrace je $0,3 \text{ mol.l}^{-1}$, je po částech neutralizován roztokem 0,5 M HCl. Vypočtete pH roztoku v okamžiku, kdy je amoniak zneutralizován z 60 %. [9,07]

7) Roztok kyseliny octové o koncentraci $0,3 \text{ mol.l}^{-1}$ je titrován roztokem NaOH o koncentraci $0,3 \text{ mol.l}^{-1}$ do okamžiku, kdy pH roztoku dosáhne hodnoty 3,5. Vypočtete z kolika procent je roztok kyseliny octové ztitrován. [5,6 %]

8) 35 ml roztoku 0,2 M NaOH je titrováno roztokem 0,2 M HCl. Vypočtete pH titrovaného roztoku po následujících přídavcích kyseliny:

- a) 10,0; b) 20,0; c) 30,0; d) 40,0; e) 50,0 ml. [a = 13,04; b = 12,74; c = 12,19; d = 1,87; e = 1,45]

9) Vypočtete původní pH roztoku amoniaku, jestliže na ztitrování 150 ml tohoto roztoku bylo k dosažení ekvivalence spotřebováno 50 ml 0,1 M HCl. [10,88]

10) Vypočtete pT při titraci 150 ml 0,2 M slabé kyseliny (jednosytné), jejíž pH je 3,5 a titrujeme-li odměrným roztokem 0,1 M NaOH. [9,56]

11) Na ztitrování 0,400 g jednosytné organické kyseliny bylo spotřebováno 35 ml 0,1 M NaOH. Vypočtete molovou hmotnost kyseliny. [114,3]

12) 20 ml roztoku amoniaku bylo ztitrováno na MO roztokem HCl o koncentraci $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. Spotřeba

činila 25 ml. Vypočítejte pT , je-li $pK_A(NH_4^+) = 9,24$. [5,25]

13) 1 gram NH_3 ve 100 ml roztoku byl titrován roztokem 0,5 M H_2SO_4 . Vypočítejte titrační exponent. [5,00]

14) Vypočítejte pT při titraci 50 ml 1 % (m/m) kyseliny octové ($\rho = 1,000 \text{ g.cm}^{-3}$) roztokem 0,05 M NaOH. Jaké bylo původní pH roztoku, je-li $pK_A = 4,75$? [$pT=8,67$; původní $pH=2,76$]

15) Při titraci 25 ml pyridinu ($K_B = 1,4 \cdot 10^{-9}$) bylo spotřebováno 30 ml 0,1 M HCl. Vypočítejte pT . [3,22]

16) K 25 ml 0,105 M HCl bylo přidáno 26,0 ml 0,102 M NaOH. Jaké je výsledné pH roztoku? [10,72]

17) 100 ml 0,05 M kyseliny ftalové bylo titrováno roztokem 0,1 M NaOH. Vypočítejte pH titrované směsi po přidavku 50 ml titračního činidla. $pK_{A1} = 2,95$; $pK_{A2} = 5,41$. [4,18]

18) Na titraci 25 ml CH_3COOH bylo spotřebováno 22,5 ml 0,05 M KOH. Vypočítejte pT a hodnotu pH původního roztoku kyseliny octové. [$pT = 8,56$; původní $pH = 3,05$]

19) Slabá kyselina má disociační konstantu $K_A = 1 \cdot 10^{-6}$. Vypočítejte pT při titraci 25 ml 0,1 M roztoku této kyseliny roztokem NaOH o látkové koncentraci 0,1 mol.l⁻¹. [9,56]

20) Roztok 0,1 M slabé kyseliny má $pH = 4$. Vypočítejte pT při titraci 50 ml této kyseliny roztokem 0,1 M NaOH. [9,85]

21) Vypočítejte pT při titraci 20 ml 0,1 M kyseliny mravenčí ($pK_A = 3,75$) roztokem 0,1 M NaOH. Rozhodněte, zda je vhodnější použít jako indikátor fenolftalein nebo thymolftalein. [8,22; FF]

22) Při titraci 50 ml roztoku hydroxylaminu ($pK(NH_3OH^+) = 5,98$) bylo spotřebováno 25 ml 0,1 M HCl. Vypočítejte titrační exponent a doporučte vhodný indikátor pro tuto titraci. [3,73; MO]

23) Pro následující titrace vypočítejte pH v okamžiku, kdy do ekvivalence chybí 0,1 ml titračního činidla a kdy bylo přetitrováno o 0,1 ml titračního činidla:

a) 30 ml 0,1 M $HClO_4$ je titrováno roztokem 0,1 M NH_3 [3,77; 6,77]

b) 30 ml 0,1 M CH_3COOH je titrováno 0,1 M NaOH [7,22; 10,22]

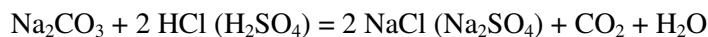
3.3.4 Příklady acidobazických titrací

3.3.4.1 Acidimetrie - titrace odměrnými roztoky kyselin

K acidimetrickým titracím se nejčastěji používá roztoků HCl a H_2SO_4 v koncentracích 0,1-0,5 mol.l⁻¹. Běžné preparáty obou kyselin nesplňují požadavky tzv. základních látek a proto je třeba jejich přibližné odměrné roztoky standardizovat.

Jako základní látky pro standardizaci se užívají:

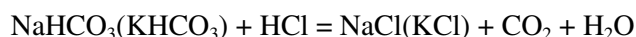
a) **Uhličitan sodný bezvodý**, který se připraví vyžháním krystalického preparátu na 250 až 300°C. Rozpuštěná navážka Na_2CO_3 se titruje na methyloranž nebo směsný indikátor Tashiro:



Rušivý vliv uvolněného oxidu uhličitého se odstraňuje povařením ztitrovaného roztoku a jeho dotitrováním po ochlazení. Z rovnice plyne:

$$n(Na_2CO_3) = \frac{1}{2} n(HCl) = n(H_2SO_4)$$

b) **Hydrogenuhlitan sodný, resp. draselný**, který se opět titruje na methyloranž a po vyvaření CO_2 se dotitrovává podle rovnice:



ze které plyne pro látková množství reagujících látek:

$$n(NaHCO_3) = n(HCl)$$

c) **Šťavelan (oxalát) sodný**, který se mírným vyžháním převede na uhličitan sodný a titruje postupem ad a) na methyloranž. Rozklad šťavelanu žháním probíhá podle rovnice:



d) **Uhličitan thalný** je vhodnou základní látkou pro svoji vysokou molekulovou hmotnost ($M_r = 468,8$). Titruje se opět na methylovanž.

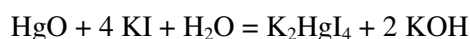
Nepřímým způsobem lze standardizovat roztoky kyselin pomocí jodičnanu draselného nebo oxidu rtuťnatého.

e) **Jodičnan draselný** reaguje za přítomnosti kyseliny s jodidem draselným za vyloučení jodu:



Prakticky se standardizace děje tak, že k rozpuštěné směsi jodičnanu a jodidu se přidá jako indikátor methylovanž nebo dimethylová žluť a roztok se titruje roztokem kyseliny, která se okamžitě spotřebovává ve smyslu uvedené reakce. V okamžiku zreagování veškerého naváženého jodičnanu vyvolá první přebytek kyseliny barevnou změnu indikátoru, odpovídající jeho kyselé formě.

f) **Oxid rtuťnatý** uvolňuje při reakci s jodidem draselným ekvivalentní množství hydroxidu, který se titruje roztokem kyseliny, určené ke standardizaci. Základní reakce probíhá podle rovnice:



Vhodným indikátorem je opět methylovanž.

Nejčastěji se ke standardizaci odměrného roztoku kyseliny používá **standardní roztok hydroxidu**.

Odměrnými roztoky kyseliny chlorovodíkové nebo sírové se stanovují následující látky zásadité povahy:

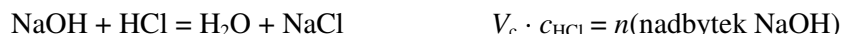
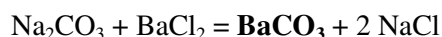
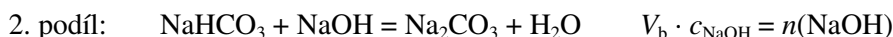
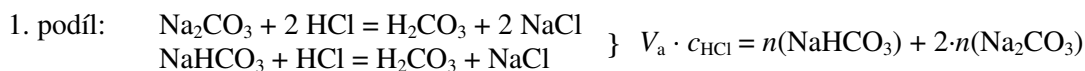
1) **Silné zásady** a jejich celková alkalita v technických vzorcích, způsobená směsí NaOH a Na_2CO_3 . Vhodným indikátorem je methylovanž, rušivý vliv CO_2 se odstraňuje varem. Bez vyvážení CO_2 lze titrovat na dimethylovou žluť, jejíž funkční oblast zaručuje vypuzení oxidu uhličitého již za chladu.

2) **Slabé zásady**, např. amoniak, vyžadují vhodný indikátor podle předpokládaného titračního exponentu. Pro amoniak ($K_B = 1,8 \cdot 10^{-5}$) je vhodná methylčerveně s funkční oblastí pH 4,2 až 6,3.

Stanovení amoniaku v amoniakálních vodách se častěji provádí zpětnou titrací, aby se zabránilo ztrátám amoniaku jeho těkáním. Vzorek se vnese do známého objemu odměrného roztoku kyseliny a její přebytek se stanoví titrací odměrným roztokem hydroxidu za použití methylčerveně nebo methylovanže jako indikátorů.

3) **Uhličitany rozpustné ve vodě** lze titrovat přímo kyselinou na methylovanž. **Uhličitany nerozpustné ve vodě** se za tepla rozloží známým objemem standardního roztoku kyseliny chlorovodíkové, jejíž přebytek se po ochlazení stanoví titrací hydroxidem na methylovanž.

4) **Směs uhličitanu a hydrogenuhličitanu alkalického** se stanovuje ze dvou podílů zásobního roztoku vzorku. V prvním podílu se ztitruje celková alkalita na methylovanž (spotřeba V_a). Ve druhém alikvotním podílu se převede hydrogenuhličitan na uhličitan vhodným objemem odměrného roztoku hydroxidu. Přídavkem roztoku chloridu barnatého se poté vysráží veškerý uhličitan a nadbytečný hydroxid se stanoví titrací kyselinou na fenolftalein bez oddělení sraženiny BaCO_3 (spotřeba V_c). Z rozdílu spotřeb ($V_b - V_c$) vypočteme obsah hydrogenuhličitanu, z rozdílu spotřeb $V_a - (V_b - V_c)$ zjistíme obsah uhličitanu.



$$n(\text{NaHCO}_3) = (V_b \cdot c_{\text{NaOH}} - V_c \cdot c_{\text{HCl}})$$

$$2 \cdot n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = V_a \cdot c_{\text{HCl}} - (V_b \cdot c_{\text{NaOH}} - V_c \cdot c_{\text{HCl}})$$

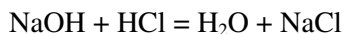
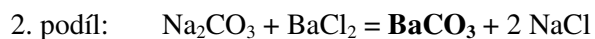
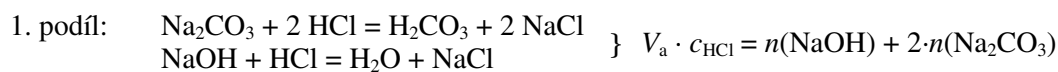
Při stejné koncentraci odměrných roztoků NaOH a HCl a při volbě $V_b = V_a$ se výpočet zjednoduší:

$$n(\text{NaHCO}_3) = (V_b - V_c) \cdot c_{\text{HCl}} \quad n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = V_c \cdot c_{\text{HCl}} / 2$$

5) **Směs uhličitanu a hydroxidu** lze stanovit dvojím způsobem. Titrační skok mezi hydroxidem a uhličitanem je tak nízký, že jej obvykle nelze využít ani při potenciometrické titraci. Proto se využívá potlačení alkality uhličitanu jeho převedením na nerozpustný uhličitan barnatý (dle Winklera) nebo titrace

uhličitanu do prvního a druhého stupně (dle Wardera):

a) Podle **Winklera** se v prvním podílu stanoví celková alkalita roztoku titrací na methyloranž (spotřeba V_a). Ve druhém podílu se vysráží roztokem BaCl_2 uhličitan barnatý a ve vzniklé suspenzi se ztitruje volný hydroxid kyselinou na fenolftalein (spotřeba V_b). Rozdíl obou spotřeb odpovídá přítomnému uhličitanu.



$$V_b \cdot c_{\text{HCl}} = n(\text{NaOH})$$

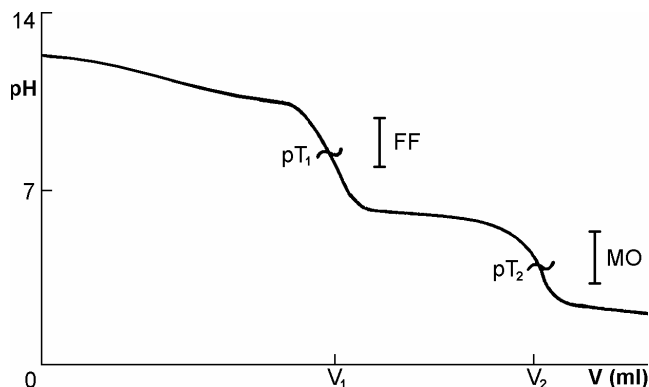
$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = c_{\text{HCl}} \cdot (V_b - V_a) / 2$$

b) Podle **Wardera** se ztitruje v jediném podílu nejprve na fenolftalein hydroxid a uhličitan přejde na hydrogenuhličitan (spotřeba V_1). Do této roztoku se pak přidá methyloranž a titruje do barevné změny (spotřeba V_2).

$$\begin{array}{l} V_1 \cdot c_{\text{HCl}} = n(\text{NaOH}) + n(\text{Na}_2\text{CO}_3) \\ V_2 \cdot c_{\text{HCl}} = n(\text{NaOH}) + 2 \cdot n(\text{Na}_2\text{CO}_3) \end{array}$$

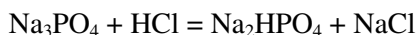
$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = c_{\text{HCl}} \cdot (V_2 - V_1)$$

$$n(\text{NaOH}) = c_{\text{HCl}} \cdot (2 \cdot V_1 - V_2)$$

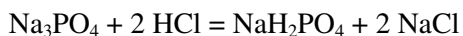


6) **Fosforečnan sodný Na_3PO_4** lze titrovat pouze do dvou stupňů:

do I. stupně na thymolftalein podle rovnice:



do II. stupně na methyloranž podle schématu:



3.3.4.2 Alkalimetrie - titrace odměrnými roztoky zásad

Jako odměrných roztoků se v alkalimetrii užívá běžně roztoků NaOH nebo KOH o koncentraci 0,1 až 0,5 mol.l^{-1} . Prodejné preparáty jsou silně hygroskopické a pohlčují vzdušný CO_2 , takže roztoky z nich připravené je třeba standardizovat. Nejčastěji se připravují odměrné roztoky NaOH z vypočtené navážky, zvětšené o 5 až 10 %.

Odměrný roztok hydroxidu sodného prostý uhličitanu lze připravit podle Sørenseny z 50 % vodného roztoku NaOH , ve kterém je Na_2CO_3 prakticky nerozpustný. Nejprve se odebere potřebné množství čirého roztoku a zředí převařenou destilovanou vodou na odpovídající objem. Uhličitanu prostý hydroxid se přechovává v dobře těsnících polyethylenových lahvích.

Další způsob přípravy vychází z toho, že naprostá většina uhličitanu je na povrchu peciček, protože pochází ze zachyceného vzdušného CO_2 . Pro přípravu odměrného roztoku NaOH proto obvykle stačí pouhé opláchnutí peciček destilovanou vodou.

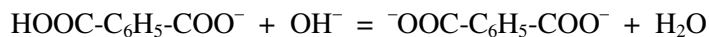
Ve zvláštních případech je možné k titraci použít odměrný roztok hydroxidu barnatého, který neobsahuje uhličitan, protože BaCO_3 je nerozpustný ve vodě.

Standardizace odměrných roztoků hydroxidů se provádí pomocí následujících základních látek:

a) **Kyselina šťavelová $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** , ze které se obvykle připraví zásobní roztok rozpuštěním diferenční navážky, jehož koncentrace se vypočítá. Alikvotní podíly standardního roztoku kyseliny se titrují na methyloranž do barevného přechodu. Pak se přidá roztok chloridu vápenatého a vedle sraženiny šťavelanu vápenatého se dotitruje ekvivalentní množství uvolněné HCl . Autorem uvedeného způsobu standardizace hydroxidu je Bruhns a jeho předností je převedení titrace slabé kyseliny šťavelové na titraci uvolněné silné kyseliny chlorovodíkové.

Standardizaci roztoku hydroxidu pomocí kyseliny šťavelové je možno indikovat rovněž pomocí fenolftaleinu. V tomto případě se postupuje tak, že se na porcelánové misce titruje odpipetované množství roztoku hydroxidu kyselinou šťavelovou do odbarvení fenolftaleinu. Pak se miska umístí na vroucí vodní lázeň a odpařením do sucha se odstraní rušivý CO_2 (hydrogenuhlíčan přejde na uhličitán). Po ovlhčení odparku se purpurově zbarvený roztok na misce dotitruje znovu do odbarvení. Tento postup se opakuje, dokud se odpařením vrací purpurové zbarvení roztoku na misce.

b) **Hydrogenftalan draselný** lze titrovat na fenolftalein podle rovnice:

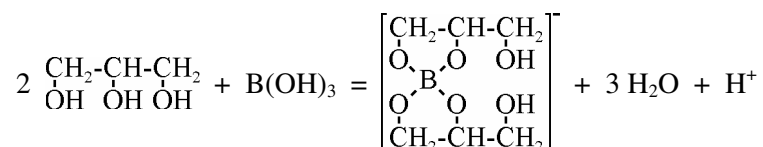


Odměrnými roztoky zásad se stanovují tyto látky kyselé povahy:

1) **Silné kyseliny**, přiměřeně zředěné, se stanovují za použití indikátorů, jejichž oblasti přechodu se nacházejí v rozmezí pH 4 až 10. Titrujeme-li roztokem hydroxidu, který obsahuje uhličitán, je třeba použít jako indikátor methylovanž.

2) **Středně silné a slabé kyseliny**, jako jsou kyselina octová nebo mravenčí, lze stanovit na fenolftalein nebo thymolovou modř (TM pH 8,0 až 9,6). Doporučuje se titrovat výhradně bezuhlíčanovým odměrným roztokem hydroxidu.

3) **Kyselina boritá** je příliš slabou kyselinou ($\text{pK}_\text{A} = 9,24$), takže ji nelze přímo titrovat ve vodném prostředí. Zesiluje se proto glycerolem nebo mannitem převedením na chelát, který je snadno titrovatelný na fenolftalein jako slabá jednosytná kyselina:

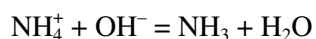


4) **Vícesytné kyseliny**, např. kyselinu trihydrogenfosforečnou, lze titrovat do více stupňů, jsou-li dostatečně rozdílné hodnoty jejich disociačních konstant (o 3 až 4 řády). H_3PO_4 se titruje do I. stupně na methylovanž nebo Tashiro, do II. stupně na thymolftalein (viz kapitola 3.3.2.)

5) **Kyselina vinná** se stanovuje bez potíží na fenolftalein přímo do II. stupně.

6) **Amonné soli** lze stanovit dvěma způsoby:

a) **Metoda destilační:** přebytkem alkalického hydroxidu se vytěsní v destilační aparatuře z amonné soli amoniak:



který se předestiluje do předlohy se známým objemem odměrného roztoku kyseliny sírové. Její přebytek se po skončené destilaci stanoví titrací odměrným roztokem hydroxidu na **methylnčerveň** (nikoliv fenolftalein). Ze skutečné spotřeby kyseliny sírové se vypočítá obsah amonné soli.

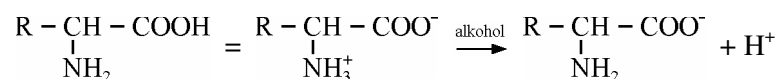
b) **Metoda Hanušova:** amonný iont, který má charakter velmi slabé kyseliny ($\text{pK}_\text{A} = 9,25$), se převede formaldehydem (neutrálním na fenolftalein) na protonizovaný urotropin (hexamethylentetramin):



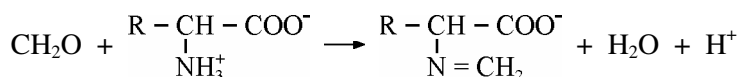
Tím se iont NH_4^+ převede na ekvivalentní množství kyseliny o pK_A 6 až 7, kterou lze stanovit titrací na indikátor fenolftalein.

7) **Stanovení formaldehydu** je založeno na principu Hanušovy metody.

8) **Aminokyseliny** vystupují jako vnitřní soli, to znamená, že v roztoku jsou vnitřně disociovány - karboxylová skupina nese záporný náboj a aminoskupina kladný. Přídavkem alkoholu se potlačí bazicita aminoskupiny, což umožní titraci protonu karboxylové skupiny na fenolftalein roztokem hydroxidu. Vliv alkoholu znázorňuje schema:



Druhým způsobem zesílení aminokyseliny je její převedení na Schiffovu bázi formaldehydem podle rovnice:



Vzniklá Schiffova báze je pak titrovatelná hydroxidem na fenolftalein.

9) **Dusík v organických látkách** lze převést na amonnou sůl a tu stanovit destilační metodou. Podmínkou je přítomnost dusíku ve formě amino- nebo iminoskupiny. Metoda spočívá v mineralizaci organické látky podle **Kjeldahla** na mokré cestě koncentrovanou kyselinou sírovou za přítomnosti katalyzátoru (bezvodý síran měďnatý, elementární selen nebo kapička rtuti) a síranu draselného (zvyšuje bod varu kyseliny sírové). Po úplné destrukci látky je dusík přítomen ve formě amonné soli, kterou lze stanovit po převedení do destilační aparatury již dříve popsaným destilačním způsobem.

10) **Stanovení čísla kyselosti, čísla zmydelnění a neutralizačního ekvivalentu** je často požadováno v organické analýze při stanovování karboxylových kyselin a jejich derivátů.

Číslo kyselosti se stanoví titrací vzorku vodným nebo alkoholickým roztokem KOH na fenolftalein. Číslo kyselosti je definováno *počtem mg KOH, potřebných k neutralizaci volných kyselin obsažených v 1 g vzorku* (např. v tucích).

Číslo zmydelnění se stanoví rovněž titrací roztokem KOH na fenolftalein a znamená *počet mg KOH, potřebných k neutralizaci volných kyselin a ke zmydelnění esterů v 1 g vzorku* (např. ve voscích, balzámech, tucích).

Neutralizační ekvivalent je definován jako *hmotnost látky (v gramech), která odpovídá při úplné a definované titraci jednomu molu alkalického hydroxidu*. Běžné karbonové kyseliny, které jsou vlivem elektrofilních substituentů kyselinami dostatečně silnými, lze titrovat na methylooranž nebo Tashiho.

Výpočet neutralizačního ekvivalentu (*NE*) se provede ze známé navážky vzorku *m* (v gramech) a spotřeby titračního činidla *V* (v litrech) podle vztahu:

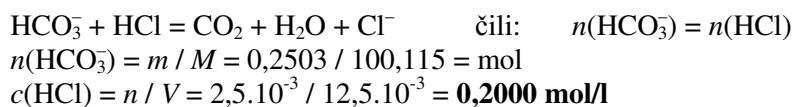
$$NE = \frac{m(\text{vzorek})}{V(\text{NaOH}) \cdot c(\text{NaOH})}$$

U jednosytných kyselin je *NE* roven jejich molekulové hmotnosti, u dvojsytných kyselin polovině mol. hmotnosti atd.

Příklady výpočtů neutralizační titrační stechiometrie

Příklad: Na ztitrování 0,2503 g čistého KHCO_3 bylo spotřebováno 12,5 ml roztoku HCl za použití methylooranže jako indikátoru. Vypočítejte látkovou koncentraci odměrného roztoku HCl .

Řešení: Při titraci na methylooranž probíhá reakce:



Standardizací zjištěná koncentrace $c(\text{HCl}) = \mathbf{0,2000 \text{ mol.l}^{-1}}$

Příklad: Kolik gramů dihydrátu kyseliny šťavelové je třeba navážít ke standardizaci roztoku NaOH předpokládané koncentrace $0,100 \text{ mol.l}^{-1}$, abychom spotřebovali při titraci podle Bruhnse na methylooranž 15,0 ml roztoku NaOH ?

Řešení: Při titraci podle Bruhnse se uplatní následující reakce:



Platí: $n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{1}{2} n(\text{NaOH})$
 $n(\text{NaOH}) = 15 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 $n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
 $m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = n \cdot M = 7,5 \cdot 10^{-4} \cdot 126,00 = \mathbf{0,09455 \text{ g}}$

Na standardizaci NaOH je třeba navážít 94,55 mg dihydrátu kyseliny šťavelové, aby spotřeba hydroxidu činila 15,0 ml.

Příklad: Kolik % (m/m) H_2SO_4 obsahuje kapalný vzorek, jestliže bylo naváženo 4,500 g a zředěno na 250 ml v odměrné baňce. Na jednotlivé titrace bylo pipetováno 25,0 ml zásobního roztoku a průměrná

spotřeba je 17,5 ml 0,1 M roztoku NaOH ?

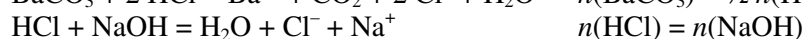
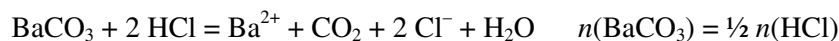
Řešení: Z chemické rovnice neutralizace plyne, že:

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} n(\text{NaOH});$$

$$p_{\%(\text{m/m})}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 17,5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 \cdot 98 \cdot 10 \cdot 0,5 / 4,5 = \mathbf{19,06 \%(\text{m/m})}$$

Příklad: Navážka 0,11781 g pevného BaCO_3 byla kvantitativně nasypána do 25,0 ml HCl o koncentraci 0,0982 mol.l⁻¹. Po rozpuštění vzorku, vyvaření CO_2 a ochlazení bylo na zpětnou titraci nespotřebované HCl spotřebováno 11,5 ml 0,1105 M NaOH. Kolik % nečistot obsahuje analyzovaný vzorek BaCO_3 ?

Řešení: Při stanovení probíhají tyto reakce:



Látkové množství HCl, odpovídající čistému BaCO_3 , vypočteme podle vztahu:

$$n(\text{HCl}) = 25 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0982 - 11,5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1105 = 1,185 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{BaCO}_3) = 5,925 \cdot 10^{-4} \text{ mol}; m(\text{BaCO}_3) = 0,11693 \text{ g} \quad \text{tj. } 99,25 \%$$

Vzorek BaCO_3 obsahuje **0,75 % nečistot**.

Další příklady pro seminární cvičení

1) Kolik % dusíku obsahuje organická aminolátka, jestliže 1 g vzorku byl zmineralizován podle Kjeldahla, z reakční směsi byl vydestilován amoniak po vytěsnění hydroxidem sodným do předlohy s 25,0 ml 0,1 M H_2SO_4 . Na ztitrování nadbytečné kyseliny bylo spotřebováno 9,7 ml 0,1 M NaOH. [5,6 % N]

2) Navážka 0,2050 g technického Na_2CO_3 byla rozpuštěna ve 35,0 ml 0,1033 M HCl. Po vyvaření CO_2 a ochlazení bylo spotřebováno na nadbytečnou HCl 15,2 ml NaOH o koncentraci 0,0985 mol.l⁻¹. Vypočtěte procentický obsah Na_2CO_3 . [54,76 %]

3) 0,6000 g vzorku vinného octa bylo ztitrováno roztokem NaOH na fenolftalein. Spotřeba roztoku NaOH, jehož 1 ml odpovídá 2,042 mg hydrogenftalanu draselného, byla 16,0 ml. Vypočítejte % obsah kyseliny octové v octu. [1,6 %]

4) Navážka 0,2005 g technického ZnO byla rozpuštěna v 50 ml 0,05115 M H_2SO_4 . Na retitraci přebytné kyseliny bylo spotřebováno 4,28 ml 0,1248 M NaOH. Vzorek obsahoval 2,12 % CO_2 ve formě ZnCO_3 . Vypočtěte % obsah ZnO, ZnCO_3 a nečistot v analyzovaném vzorku. [6,05 % ZnCO_3 ; 89,03 % ZnO a 4,92 % nečistot]

5) Kolik gramů látky ve sloupci (B) je třeba k úplné neutralizaci 100 ml roztoku látky ve sloupci (A)?

(A)	(B)		(A)	(B)	
0,2 M HNO_3	MgO	[0,4031 g]	0,18 M HCl	Na_2O	[0,4465 g]
0,5 M HCl	Na_2CO_3	[2,65 g]	0,15 M H_2SO_4	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	[1,111]
0,1 M H_2SO_4	BaO	[1,533 g]	0,1 M H_2SO_4	KHCO_3	[2,20 g]
0,05 M H_2SO_4	KOH	[0,5611 g]	0,1 M $\text{Ba}(\text{OH})_2$	H_2SO_4	[0,98 g]
0,02 M NH_3	HClO_4	[0,2009 g]	0,3 M Na_2CO_3	HCl	[2,187 g]

6) Jaké množství látky (B) je třeba k úplné neutralizaci látky (A)?

(A)	(B)	
1000 ml 0,1 M NaOH	HI	[12,791 g]
100 ml 0,15 M H_2SO_4	CaCO_3	[0,015 mol]
0,0053 g Na_2CO_3	H_2SO_4	[6.10 ⁻⁵ mol]
100 ml 0,1 M NaHCO_3	HClO_4	[1.10 ⁻² mol]
2,5.10 ⁻³ mol H_2SO_4	0,1 M $\text{Ba}(\text{OH})_2$	[25,00 ml]
0,125.10 ⁻³ mol MgO	0,1 M HCl	[2,5 ml]
100 ml 0,1 M Na_2CO_3	CH_3COOH	[0,60 g]

7) Kolik g technického vzorku Na_2CO_3 , obsahujícího 40 % nečistot, je třeba navážít, abychom při titraci spotřebovali 20,0 ml 0,1 M HCl? [0,1766 g]

4. KOMPLEXOTVORNÉ REAKCE

Komplexotvorné rovnováhy jsou charakterizovány tvorbou komplexů, tj. částic, vznikajících sloučením molekul nebo iontů, schopných samostatné existence. Příčinu tvorby komplexů lze charakterizovat snahou o vytvoření soustavy s energeticky výhodným, stabilním uspořádáním vazebných elektronů. Proto představují komplexy širokou skupinu chemických sloučenin.

Komplexní sloučeniny vznikají interakcí částic schopných přijmout určitý počet elektronových párů a doplnit svoji valenční sféru na stabilní konfiguraci (**akceptory** elektronových párů) s částicemi schopnými tyto elektronové páry poskytnout (**donory** elektronových párů). Sdílený elektronový pár představuje **koordinační vazbu** mezi donorem a akceptorem.

Akceptorem bývá obvykle **centrální ion kovu** o malém iontovém objemu (kovy vedlejších podskupin periodického systému) s neúplnou elektronovou sférou, který přijetím elektronových párů získá stabilní konfiguraci. Naproti tomu ionty alkalických kovů se stabilním uspořádáním elektronového obalu s velkým objemem vykazují malou snahu tvořit komplexy.

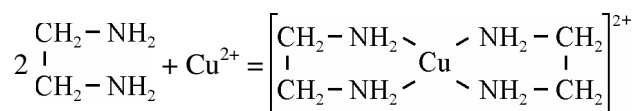
Donory bývají **ionty** nebo **polární molekuly** s alespoň jedním volným elektronovým párem. Označují se jako **ligandy** a obsahují **donorové atomy** (O, S, N, C). Při tvorbě komplexu se seskupí ligandy kolem centrálního iontu v počtu, který odpovídá tzv. **koordinačnímu číslu** centrálního atomu (nejčastěji 2, 3, 4, 6). Podle počtu donorových atomů ligandu, uplatňujících se při vazbě s centrálním atomem, hovoříme o **monodonorových** až **polydonorových ligandech**.

Počet centrálních atomů určuje **monojaderné** i **vícejaderné (polyjaderné) komplexy**.

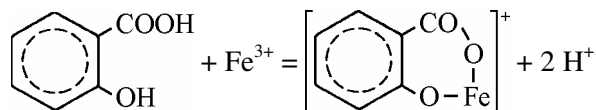
Komplexní částice může být iontem nebo neutrální molekulou. Výsledný náboj je roven algebraickému součtu nábojů centrálního iontu a ligandů. Vedle komplexů jednoduchých s jediným ligandem vyskytují se **komplexy smíšené** s heterogenní koordinační sférou. Např. ve vodných roztocích je většina anorganických sloučenin přítomna ve formě aquakomplexů, pro jednoduchost se však voda jako ligand obvykle neuvádí. Tak ion Ni^{2+} je ve skutečnosti komplexním iontem $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, který je příčinou zeleného zbarvení vodných roztoků nikelnatých solí. Podobně komplexní ion $[\text{FeF}]^{2+}$ je ve skutečnosti smíšeným komplexem $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{F}]^{2+}$, který vznikl působením iontu F^- na hydratovaný železitý ion $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Vícedonorové ligandy tvoří cyklické komplexy, označované jako **cheláty**. Organické sloučeniny, schopné tvořit cheláty, označujeme jako **chelony**. Stabilní jsou cheláty s pěti až šesti člennými cykly, ve kterých dochází jen k malé deformaci valenčních úhlů.

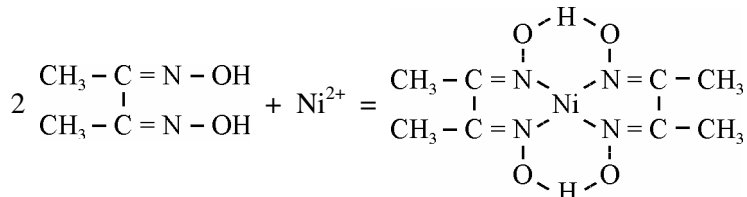
Příkladem chelátu je cyklický komplex iontů měďnatých s ethylendiaminem (**en**):



Ion železitý tvoří komplex chelátového typu s kyselinou salicylovou (**sal**), jehož složení závisí na *pH* roztoku. Je-li *pH* nižší než 4 vzniká $\text{Fe}(\text{sal})^+$, mezi *pH* 4 až 9 převažuje $\text{Fe}(\text{sal})_2^-$, při *pH* vyšším než 9 je dominantní formou $\text{Fe}(\text{sal})_3^{3-}$:

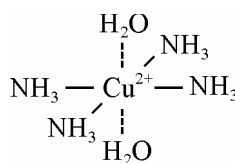
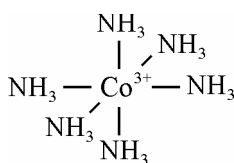


Oba cheláty jsou ve vodě rozpustné jako většina komplexních iontů. Naproti tomu elektroneutrální cheláty mají vlastnosti typických neelektrolytů. Jsou málo rozpustné ve vodě, snadno rozpustné v nepolárních rozpouštědlech, často nápadně zbarvené. Příkladem je komplex iontu Ni^{2+} s diacetyldioximem (Čugajevovo činidlo), vznikající podle rovnice:



Geometricky symetrickými komplexy, které však nejsou cheláty, jsou např.:

hexaamminkobaltitý iont $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ nebo tetramminměďnatý iont



které vznikly náhradou vody aquakomplexu za molekuly amoniaku:

4.1 Organická analytická činidla

Používání organických činidel v analytické chemii znamenalo důležitou etapu v jejím rozvoji. Zpočátku nacházela uplatnění převážně v kvalitativní analýze, neboť poskytují s řadou kationtů, resp. aniontů typické reakční produkty, často charakteristicky a výrazně zbarvené sraženiny nebo roztoky.

Podle chemického chování rozdělujeme organická činidla do několika skupin:

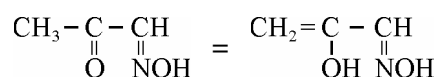
- a) **chelony**, tj. organické látky tvořící cyklické komplexní sloučeniny, zvané cheláty (viz předchozí kapitola);
- b) organická činidla kyselé, resp. zásadité povahy, vytvářející s kovovými ionty soli;
- c) činidla s velkou adsorpční afinitou, poskytující nerozpustné adsorpční sloučeniny.

Největší zastoupení však mají činidla tvořící cheláty. Jejich analytický význam vyplývá z jejich mnohostranného využití v různých oblastech analytické praxe.

V kvalitativní analytické chemii poskytuje řada organických činidel vysoce selektivní důkazy kationtů, založené na tvorbě barevných rozpustných komplexů, jako např. důkaz iontu Bi^{3+} thiomocovinou za vzniku žlutého roztoku. Často jsou produktem reakce organických činidel barevné sraženiny (již zmíněný důkaz iontu Ni^{2+} Čugajevovým činidlem), nebo fluoreskující komplexy (důkaz iontu Al^{3+} morinem), či těkavé produkty (důkaz kyseliny borité methylesterovou zkouškou).

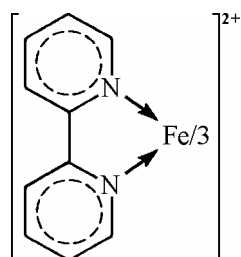
Reakce organických činidel s některými kovovými ionty jsou způsobeny určitým seskupením donorových atomů nebo skupin, zvaných **funkčně analytickými skupinami**. Různá činidla, obsahující tutéž skupinu, poskytují s určitým iontem podobné, pro daný iont zcela charakteristické reakční produkty.

Např. pro důkaz iontů železnatých je vhodným seskupením seskupení **iso-nitroso-ketonické** v alifatickém řetězci. Představitelem činidel, obsahujících zmíněnou funkčně analytickou skupinu, je iso-nitroso-aceton:

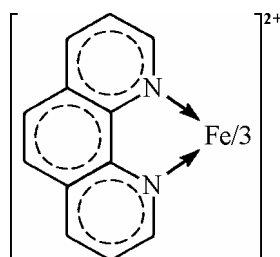


který reaguje s ionty Fe^{2+} za vzniku modrých roztoků.

Velice výrazně reagují s ionty Fe^{2+} činidla se dvěma dusíkovými donorovými atomy v molekule. Patří sem především **2,2'-dipyridyl** a **1,10-fenanthrolin**, vytvářející intenzivně červené roztoky:



2,2'-dipyridyl

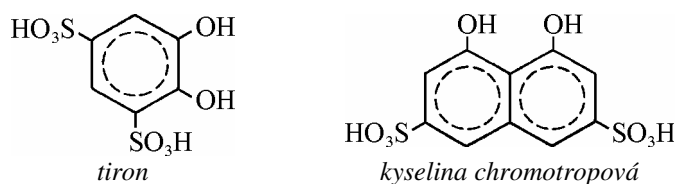


1,10-fenanthrolin

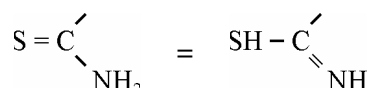
Pro důkaz iontu Fe^{3+} je funkčně analytickou skupinou fenolická skupina, poskytující fialové nebo modré roztoky. Intenzita zbarvení komplexních iontů je závislá na pH a na přítomnosti dalších kyslíkatých skupin, např. $-\text{OH}$, $-\text{COH}$, $-\text{COOH}$ v orthopoloze.

Příkladem činidel s fenolickými skupinami jsou **tiron**, tj. kyselina pyrokatechin-3,5-disulfonová, a

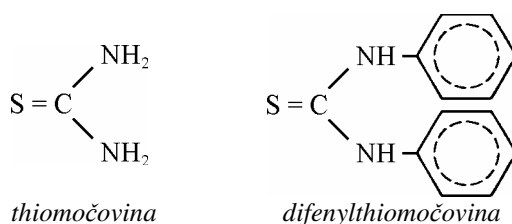
kyselina chromotropová, tj. kyselina 1,10-dihydroxynaftalen-3,6-disulfonová. Na rozdíl od iontu železnatého tvoří ion Fe^{3+} nejstabilnější komplexní ionty s ligandy, které neobsahují dusík jako donorový atom. V závislosti na pH postytuje ion Fe^{3+} s tironem různě zbarvené roztoky: při pH octanového pufru ($\text{pH} \approx 4,5$) vzniká fialový komplex, v zásaditém prostředí oranžově-červený. Důvodem je rozdílný počet ligandů, které se při rozdílném pH váží na ion Fe^{3+} :



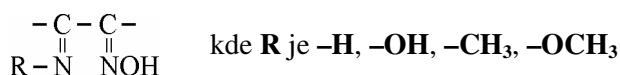
Charakteristickou funkčně analytickou skupinou pro důkaz iontů Bi^{3+} je seskupení:



a zástupcem organických činidel tohoto typu je **thiomočovina** nebo **difenylthiomočovina**:



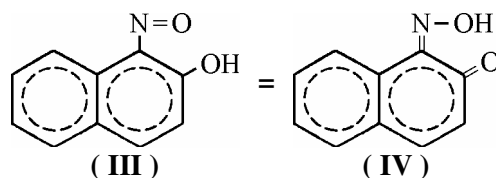
Jednou z nejdéle užívaných funkčně analytických skupin je **oxim-imino skupina**:



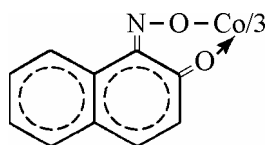
Organické látky, obsahující tuto funkčně analytickou skupinu, poskytují s ionty nikelnatými ve slabě amoniakálním prostředí červené krystalické sraženiny.

Nejstarším činidlem uvedeného typu je činidlo Čugajevovo, tj. diacetyldioxim, jehož komplex s ionty Ni^{2+} byl uveden v úvodu kapitoly o komplexotvorných reakcích. Přestože je známa celá řada oximů, obsahujících stejné seskupení, ale s jinou chemickou konstitucí (např. benzildioxim, methylbenzoyldioxim, α -furyldioxim apod.), je reakce diacetyldioximu nejcitlivější a v prostředí amoniaku pro ionty nikelnaté prakticky specifická. V prostředí zředěné HCl poskytuje činidlo s ionty palladnatými žlutou krystalickou sraženinu, což je v uvedených podmínkách opět vysoce selektivní reakce pro důkaz Pd^{2+} . Pouze ionty železnaté ruší důkaz Pd^{2+} tvorbou červeného roztoku s Čugajevovým činidlem.

Za vysoce selektivní funkčně analytickou skupinu pro ionty kobaltité lze považovat seskupení **iso-nitroso-ketonické** na aromatickém jádře. Analyticky významným představitelem skupiny činidel tohoto typu je 1-nitroso-2-naftol, navržený Iljinským již v roce 1885 pro důkaz kobaltu. V roztoku uvedeného činidla existuje tautomerní rovnováha:

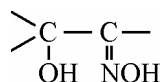


V kyselém prostředí převládá forma nitrosofenolická (III), v neutrálním až alkalickém forma chinonoximová (IV). Ionty Co^{3+} poskytují v neutrálním prostředí červenohnědou sraženinu



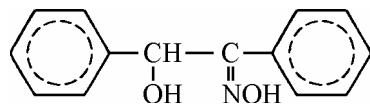
nerozpustnou v kyselinách, která má charakter vnitřně komplexní soli. Podobně reaguje také 2-nitroso-1-naftol.

Řada organických činidel, reagujících s ionty měďnatými, obsahuje skupinu **acyloinoximovou**:



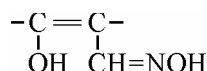
poskytující s ionty Cu^{2+} v amoniakálním prostředí zeleně zbarvené sraženiny.

Hlavním představitelem této skupiny látek je **benzoinoxim**, známý jako činidlo *kupron*



Již název činidla vyjadřuje jeho specifičnost pro důkaz mědi.

Méně selektivní pro důkaz iontů Cu^{2+} je skupina **hydroxyaldoximová**, reagující též s ionty palladnatými:



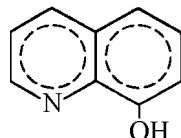
Osvědčeným činidlem této skupiny je **salicylaldoxim**, který v prostředí zředěné kyseliny chlorovodíkové sráží vnitřně komplexní soli mědi a palladia světle žluté barvy tohoto vzorce:



Významné je použití organických činidel jako indikátorů při acidobazických, oxidačně redukčních nebo chelatometrických titracích a v dalších analytických metodách.

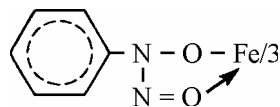
V gravimetrii je využíváno především takových organických činidel, která reagují s kovovými ionty ve formě málo rozpustných, stálých, vnitřních komplexů, jejichž velká molekulová hmotnost zmenšuje významně gravimetrický faktor, tj. poměr molekulových hmotností stanovované složky a její važitelné formy.

Vedle již citovaného diacetyldioximu, vhodného ke stanovení niklu, salicylaldoximu pro srážení iontů Cu^{2+} i Pd^{2+} , kupronu k vylučování iontů Cu^{2+} a jeho dělení od niklu, našel nejširší uplatnění **oxin** (8-hydroxychinolin), vzorce:



srážející za určitých podmínek kvantitativně ionty Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , MoO_4^{2-} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} ve formě příslušných oxinátů.

Podobně i činidlo **kupferron** (amonná sůl nitrosofenylhydroxylaminu) sráží řadu kovových iontů (Cu^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{4+} , Fe^{3+} , U^{4+} , Al^{3+}) a vznikající sraženiny jsou vesměs vhodnými vylučovacími formami jmenovaných iontů. Např. s ionty železitými tvoří v kyselém prostředí vnitřně komplexní sůl vzorce:



Ve vodě je tato červenohnědá komplexní sůl nerozpustná.

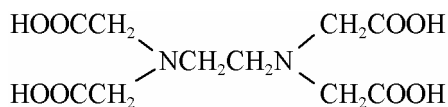
Citovaná činidla jsou jen malou částí organických látek, vhodných pro účely vážkové analýzy (gravimetrie).

Při kvalitativních důkazech i kvantitativní izolaci určitého iontu analytickou reakcí, která je rušena přítomností nežádoucího iontu, se využívá tzv. **maskovacích reakcí (stínění)** některými komplexotvornými činidly. Maskovacími činidly jsou anorganické i organické látky, které poskytují s rušivým iontem stabilní komplex a snižují tak rovnovážnou koncentraci rušivého iontu v roztoku pod hranici citlivosti hlavní analytické reakce sledovaného iontu. Např. při důkazu iontů kobaltnatých thiokyanatanem (Vogelova reakce) ruší přítomnost iontů železitých. Přídavkem fluoridu alkalického nebo amonného, případně šťavelanu (oxalátu) sodného, přejde iont Fe^{3+} na bezbarvý stabilní komplex $[FeF_6]^{3-}$.

nebo $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$. Říkáme, že jsme ionty železité zamaskovali.

Vhodnými maskovacími ligandy pro řadu kovových iontů jsou ionty CN^- , PO_4^{3-} , F^- a pod. Z organických činidel užívají se k maskování některé hydroxykyseliny, např. kyselina vinná, citronová a další.

Významné místo zaujímají v analytické chemii **aminopolykarbonové kyseliny**, tzv. chelony, zejména **chelaton 3** - dihydrát disodné soli kyseliny ethylendiamintetraoctové (EDTA):

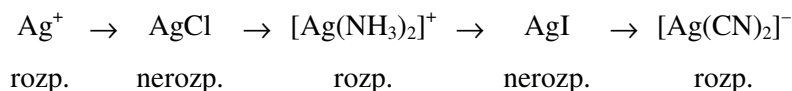


označovaný symbolem $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, tvořící s většinou dvoj-, troj- a čtyřmocných kationtů rozpustné a velmi stabilní komplexy. Bez ohledu na náboj centrálního iontu vzniká vždy komplex v poměru 1 : 1.

Chelaton 3 a další aminopolykarbonové kyseliny jsou rovněž účinnými maskovacími činidly.

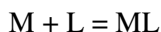
Tvorba barevných komplexů s některými kovovými ionty je základem jejich spektrofotometrického stanovení. Základním předpokladem pro využití této metodiky je závislost intenzity zbarvení komplexu na koncentraci kovového iontu. Veličinou, charakterizující intenzitu zbarvení jako funkci koncentrace sledovaného iontu, je tzv. absorbance. Sleduje-li se průběžně změna absorbance, tzn. změna zbarvení roztoku během titrace chelatonem, jde o tzv. fotometrickou chelatometrickou titraci.

Obecným pravidlem při tvorbě komplexů určitého iontu s různými ligandy je vznik sloučeniny, která je méně disociovaná a v jejímž roztoku je proto menší rovnovážná koncentrace jednoduchých iontů. Např. sloučeniny iontu Ag^+ , vznikající v uvedené řadě, jsou zleva doprava méně rozpustné, resp. méně disociované ve vodném roztoku:



4.2 Rovnováha komplexotvorných reakcí

Tvorba komplexu je reakcí vratnou. Reaguje-li centrální iont s jediným ligandem v nejjednodušším stechiometrickém poměru 1 : 1 podle rovnice:



představuje rovnovážná konstanta tzv. **konstantu stability komplexu**. V koncentračním vyjádření platí:

$$K = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{L}]} = 10^{+x}$$

Uvedený tvar rovnovážné konstanty představuje konstantu tvornou a znamená, že čím větší bude její hodnota, tím bude stabilnější komplex. V roztoku stabilního komplexu existuje v rovnováze vedle převládajícího počtu komplexních částic jen nepatrný počet volných složek. To je důvodem, proč nelze v roztoku často dokázat přítomnost jednotlivých komplexotvorných složek.

Pro analytické posuzování komplexotvorné rovnováhy je důležitá znalost rovnovážné koncentrace centrálního iontu nevázaného v komplexu. Protože jsou rovnovážné koncentrace $[\text{M}]$ velmi malé, vyjadřujeme je jejich zápornými dekadickými logaritmy a platí: $\text{pM} = -\log [\text{M}]$ (srovnej s vodíkovým exponentem pH).

Celková analytická koncentrace iontu M , značená c_{M} , je rovna součtu rovnovážných koncentrací částic nevázaných a vázaných:

$$c_{\text{M}} = [\text{M}] + [\text{ML}]$$

Analogicky platí pro celkovou koncentraci ligandu:

$$c_{\text{L}} = [\text{L}] + [\text{ML}]$$

Stabilitu analyticky významných komplexů zvýšíme přebytkem iontu M nebo ligandu L , čímž se potlačí disociace komplexu na minimum. Pro výslednou koncentraci iontu M , vyjádřenou hodnotou pM , mohou nastat tři případy.

a) **V roztoku komplexu je přebytek iontu M :** všechn ligand je vázán v komplexu ML a platí:

$$c_L = [\text{ML}] \quad \text{a dále:} \quad [\text{M}] = c_M - [\text{ML}] = c_M - c_L$$

$$pM = -\log(c_M - c_L)$$

b) **V roztoku není přebytek žádné ze složek:** tomto případě zreagovala ekvimolární množství kovu a ligandu, takže platí $c_M = c_L$. V roztoku jsou jen částice ML a rovnovážná koncentrace kovu M je dána stupněm disociace komplexu. Platí: $[\text{M}] = [\text{L}]$ a dále $[\text{ML}] = c_L = c_{\text{ML}}$. Dosazením do konstanty stability obdržíme:

$$K_{\text{ML}} = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}]^2} = \frac{c_{\text{ML}}}{[\text{M}]^2} \quad \text{z čehož:} \quad [\text{M}] = \sqrt{\frac{c_{\text{ML}}}{K_{\text{ML}}}}$$

$$pM = \frac{1}{2} (\log K_{\text{ML}} - \log c_{\text{ML}})$$

c) **Roztok obsahuje přebytek ligandu L:** veškerý kov je převeden do komplexu ML a v roztoku je přítomný volný ligand L. Tato směs se chová vůči iontům kovu M jako tlumivá směs. Platí:

$$[\text{M}] = \frac{1}{K_{\text{ML}}} \cdot \frac{[\text{ML}]}{[\text{L}]}$$

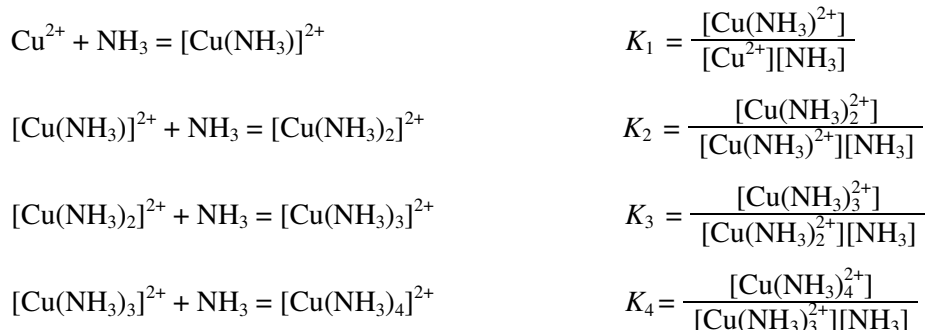
Za předpokladu, že $[\text{ML}] = c_M$ (všechn kov přešel do komplexu) a dále, že $[\text{L}] = c_L - c_M$, můžeme pro rovnovážnou koncentraci iontu M psát:

$$[\text{M}] = \frac{1}{K_{\text{ML}}} \cdot \frac{c_M}{c_L - c_M} \quad pM = \log K_{\text{ML}} + \log \frac{c_L - c_M}{c_M}$$

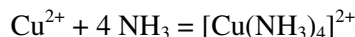
Poslední výraz je obdobou Henderson-Hasselbachovy rovnice (viz pufr).

Uvedené vztahy pro výpočet pM budou použity pro popis titrační křivky komplexotvorných titrací v kapitole 4.4.1.2.

Vzniká-li reakcí centrálního iontu s ligandem složitější komplex postupně, lze pro každý stupeň definovat příslušnou rovnovážnou konstantu. Např. pro tvorbu tetraamminměďnatého komplexu lze psát na základě probíhajících reakcí:



Konstanty K_1 , K_2 , K_3 a K_4 jsou **konstanty dílčí**. Pro úhrnnou reakci, vyjádřenou rovnicí:



platí **úhrnná konstanta stability**:

$$\beta_{4(\text{T,I})} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 10^{12,6}$$

definovaná pro teplotu 20°C a iontovou sílu $I = 0,1$.

Z tvaru dílčích konstant a konstanty úhrnné plyne, že:

$$\beta_4 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$$

Podobně platí pro cyklický komplex (chelát) s ethylendiaminem $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ úhrnná konstanta stability ve tvaru:

$$\beta_{2(\text{T,I})} = K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{en})_2^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{en}]^2} = 10^{20,4}$$

Velmi stabilní komplexy tvoří ligand kyanidový CN^- , jak je zřejmé z hodnot úhrnných konstant stability

následujících komplexů:

$$\beta_4[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-} = 10^{30,3} \quad \text{resp.:} \quad \beta_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 10^{19,8}$$

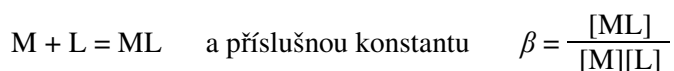
Protože konstanty stability představují velká čísla, udávají se obvykle jejich dekadické logaritmy. Velikost konstanty svědčí o stabilních a nestabilních komplexech, to znamená o zastoupení jejich disociovaných a nedisociovaných částicích v roztoku. Porovnávat stabilitu komplexů na základě přímého srovnání jejich konstant stability je možné pouze u komplexů majících stejnou stechiometrii. V příloze jsou uvedeny některé analyticky významné komplexy kovových iontů s různými ligandy a příslušné hodnoty logaritmu jejich konstant.

Z tabulky názorně vyplývá, že velmi pevné komplexy vytváří ligand kyanidový. Pokud kovový ion nereaguje s kyanidem, vytváří obvykle nejstabilnější komplex s EDTA (kyselinou ethylenediamintetraoctovou).

4.3 Vliv vedlejších reakcí na komplexotvornou rovnováhu

Mnohé chemické rovnováhy v roztocích jsou ovlivňovány vedlejšími reakcemi, na nichž se podílejí další složky roztoku. Platí to i pro komplexotvorné rovnováhy, které mohou být ovlivňovány vedlejšími reakcemi centrálního iontu i ligandu. např. s ionty amfiprotního rozpouštědla a s ionty nebo molekulami dalších přítomných látek (součástmi tlumivého roztoku, maskovacím činidlem a pod.), které váží část reagujících složek a odnímají je hlavní reakci.

Uvažme jednoduchou komplexotvornou rovnováhu:



Pro jednoduchost nejsou uváděny náboje centrálního iontu, resp. ligandu. Uvedená rovnováha může být ovlivněna reakcí iontu M, ligandu L i komplexu ML s dalšími složkami roztoku. Konstanta β je stechiometrickou konstantou hlavní reakce. Označíme-li koncentrace složek M a L, které nejsou vázány v komplexu, symboly $[\text{M}']$ a $[\text{L}']$ a koncentraci všech forem komplexu $[\text{ML}']$, můžeme rovnováhu charakterizovat vztahem

$$\beta' = \frac{[\text{ML}']}{[\text{M}'][\text{L}]}$$

kde β' je tzv. **podmíněná konstanta stability** komplexu ML, symboly $[\text{M}']$, $[\text{L}']$ a $[\text{ML}']$ podmíněné koncentrace reagujících látek a komplexu.

Pro podmíněné koncentrace reagujících látek platí:

$$[\text{M}'] = c_{\text{M}} - [\text{ML}'] \quad \text{kde } c_{\text{M}} \text{ je celková koncentrace kovového iontu,}$$

$$[\text{L}'] = c_{\text{L}} - [\text{ML}'] \quad \text{kde } c_{\text{L}} \text{ je celková koncentrace ligandu;}$$

$$[\text{ML}'] = [\text{ML}] + [\text{MXL}] + [\text{MX}_2\text{L}] + \dots \quad \text{kde X představuje vedlejší ligand, schopný vytvářet smíšené komplexy MXL atd.}$$

Míru vedlejších reakcí vyjadřujeme pomocí **koeficientů vedlejších reakcí** $\alpha_{\text{M}}(\text{OH}^-)$, $\alpha_{\text{L}}(\text{H}^+)$ a α_{ML} , které představují poměr mezi podmíněnou a rovnovážnou koncentrací reagujících látek. Můžeme psát:

$$\alpha_{\text{M}} = \frac{[\text{M}']}{[\text{M}]} \quad \alpha_{\text{L}} = \frac{[\text{L}']}{[\text{L}]} \quad \alpha_{\text{ML}} = \frac{[\text{ML}']}{[\text{ML}]}$$

Nejčastějšími vedlejšími reakcemi ve vodných roztocích je tvorba hydroxokomplexů iontu M, protonizace ligandu L a tvorba smíšených hydrogen- nebo hydroxokomplexů (nemohou vznikat simultánně - buď v kyselém prostředí vznikají hydrogenkomplexy MHL, nebo v alkalickém prostředí hydroxokomplexy M(OH)L).

Za podmínek vedlejších reakcí je nejdůležitějším krokem určení hlavní rovnováhy charakterizací konstanty stability, platné pro dané prostředí a teplotu.

Mezi konstantou stability hlavní rovnováhy β a její podmíněnou hodnotou platí vztah, který lze odvodit dosazením do podmíněné konstanty za podmíněné koncentrace ze vztahů pro koeficienty vedlejších reakcí:

$$\beta' = \beta \frac{\alpha_{ML}(\text{OH}^-, \text{H}^+)}{\alpha_M(\text{OH}^-) \cdot \alpha_L(\text{H}^+)}$$

Protože hodnoty koeficientů vedlejších reakcí jsou $\alpha \geq 1$, může nabývat podmíněná konstanta β' hodnoty maximálně rovné $\beta \cdot \alpha_{ML}(\text{OH}^-, \text{H}^+)$.

Význam podmíněné konstanty stability spočívá v tom, že umožňuje ve spojení s koeficienty vedlejších reakcí definovat přesné experimentální podmínky pro danou komplexotvornou reakci a tím i podmínky jejího analytického využití. Příkladem je optimalizace experimentálních podmínek pro konkrétní chelatometrickou titraci. Při vizuální indikaci bodu ekvivalence musí být v tomto případě splněna podmínka, že hodnota podmíněné konstanty $\beta'(\text{MY})$ nesmí klesnout pod hodnotu 10^8 až 10^9 při celkové koncentraci titrovaného kovu $c_M = 10^{-2}$ až $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$. Klesne-li hodnota $\beta'(\text{MY})$ pod uvedenou hodnotu, je titrační křivka nedostatečně strmá a stanovení zatíženo větší titrační chybou.

Z uvedené podmínky a ze znalosti tabelované stechiometrické konstanty $\beta(\text{MY})$ lze na základě závislosti koeficientů α_M nebo $\alpha(Y)$ na pH určit rozmezí pH pro stanovení určitých kovů chelatometrickou titrací.

4.4. Komplexotvorné titrace

Základním předpokladem pro využití komplexotvorné reakce v odměrné analýze je rychlá a kvantitativní tvorba rozpustných a dostatečně stabilních komplexů známé stechiometrie.

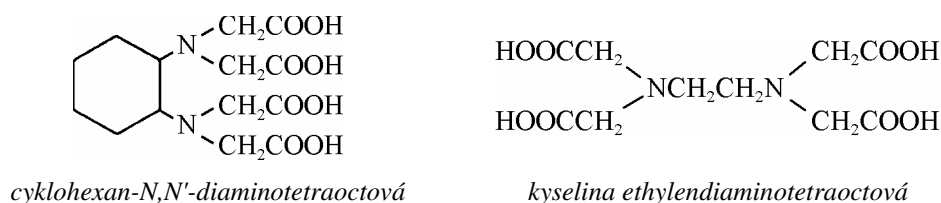
Tyto požadavky jsou splněny při reakcích chelonů s kovovými ionty, kdy se tvoří většinou rychle rozpustné a stabilní cheláty. Toho je využíváno hlavně v odměrné analýze, kdy určitý chelon (aminopolykarbonová kyselina) bývá obvykle titračním činidlem a centrální iont vznikajícího komplexu stanovovaným iontem.

Stabilní a rozpustné komplexy tvoří rovněž ionty rtuťnaté s některými anorganickými anionty, zejména s ionty Cl^- , Br^- , CN^- a SCN^- . V tomto případě je titračním činidlem roztok úplně disociované rtuťnaté soli, např. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ nebo $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ a stanovovanou složkou aniont, vytvářející rozpustnou, ale prakticky nedisociovanou sloučeninu. Na tomto principu je založena tzv. merkurimetrie.

S tvorbou komplexů souvisí dále titrace kyanidů odměrným roztokem dusičnanu stříbrného. Konec titrace však má charakter srážecí titrace, neboť stanovení je ukončeno v okamžiku vzniku sraženiny AgCN (resp. AgI) (Liebigova metoda).

4.4.1 Titrace odměrným roztokem chelatonu 3 - Chelatometrie

Skupinu vícedonorových komplexotvorných činidel, vytvářejících cyklické cheláty, představují aminopolykarbonové kyseliny. Jsou to kyselina iminodiotová $\text{HN}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$, kyselina nitrilotrioctová $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$ (Chelaton 1), kyselina cyklohexan- N,N' -diaminotetraoctová (Chelaton 4) a zejména kyselina ethylendiaminotetraoctová (Chelaton 2 a Chelaton 3):



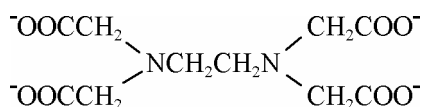
Protože jde vesměs o vícesytné protolyty, bude jejich disociační rovnováha záviset na pH . Z hlediska jejich využití jako titračních činidel budou optimální takové podmínky, kdy jsou v roztoku maximálně protolyzované.

4.4.1.1. Analytické vlastnosti chelatonu 3

Analyticky nejvýznamnější aminopolykarbonovou kyselinou, jejíž komplexotvorných vlastností je využíváno v různých oblastech analytické chemie, je 1,2-diaminoethantetraoctová kyselina, nazývaná též **kyselina ethylendiamintetraoctová**, zkráceně **EDTA**. Je označována různými obchodními názvy - Komplexon, Versen, Titriplex. V ČR se označuje jako chelaton 2 a její disodná sůl jako chelaton 3.

Vedle zkráceného označení EDTA se setkáváme v odborné literatuře se symbolem H_4Y . Aniont Y^{4-} pak

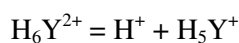
znamená deprotonizovaný zbytek molekuly kyseliny, tj.:



Disodná sůl $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ je látkou užívanou především jako titrační činidlo.

V závislosti na pH mohou ionty H_2Y^{2-} přecházet na různě protonizovanou formu: při $\text{pH} < 2,5$ vznikají částice H_3Y^- a H_4Y , v silně kyselém prostředí až H_5Y^+ a H_6Y^{2+} ; při pH 3 až 6 převládají ionty H_2Y^{2-} , při pH 7 až 10 je v roztoku monoprotonizovaný iont HY^{3-} a při $\text{pH} > 11$ vzniká úplně deprotonizovaná forma Y^{4-} .

Jednotlivým disociačním formám odpovídají následující disociační rovnováhy a jim příslušné disociační konstanty:



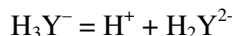
$$\text{p}K_1 = -0,1$$



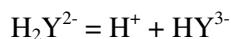
$$\text{p}K_2 = 1,5$$



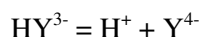
$$\text{p}K_3 = 2,0$$



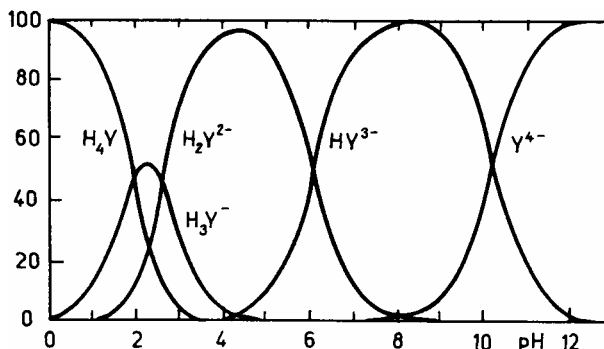
$$\text{p}K_4 = 2,68$$



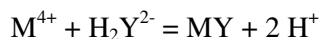
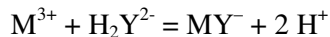
$$\text{p}K_5 = 6,32$$



$$\text{p}K_6 = 11,0$$



Uvedené různé protonizované formy EDTA reagují s kovovými ionty vždy v poměru 1 : 1 za současného uvolnění protonů, jak ukazují následující obecná schemata:



Vznikající cheláty vykazují rozdílnou stálost a jejich konstanty stability se pohybují v širokém rozmezí (10^8 až 10^{30}). Ve všech případech však vznikají cheláty v *jediném reakčním stupni* při zachování stechiometrie 1 : 1, což zjednodušuje stechiometrické výpočty v odměrné analýze.

Stabilita kovových komplexů chelatonu 3 je značně závislá na pH . Proto je třeba eliminovat vliv vznikajících protonů při titraci úpravou titrovaných roztoků vhodnými pufrů. Běžně užívanými pufrů v chelatometrii jsou amonný pufr pro pH 9 až 10 (směs $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$), octanový pufr pro pH 4 až 5 (směs $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$) a urotropin pro pH 5 až 6.

Volba pH je závislá na vlastnostech stanovovaného kovového iontu a na indikátoru použitém pro vizuální indikaci bodu ekvivalence.

Odměrné roztoky chelatonu 3 se připravují v koncentracích 0,1 až 0,005 mol.l^{-1} . K přechovávání odměrných roztoků se doporučují polyetylenové láhve (ze skleněných nádob je časem vyluhován vápník).

Vysoká čistota preparátu $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dovoluje přípravu odměrných roztoků bez standardizace. Pro kontrolu koncentrace odměrných roztoků se doporučuje krystalický chlorid olovnatý nebo dusičnan olovnatý, případně čistý kovový zinek, které splňují požadavky základních látek.

4.4.1.2. Titrační křivky chelatometrických titrací

Průběh chelatometrické titrace lze sledovat potenciometricky pomocí iontově selektivních elektrod.

Vynesení naměřených potenciálů do grafu proti spotřebě titračního činidla získáme titrační křivku, jejíž vyhodnocení je obdobné jako u titrací neutralizačních. Průběh titrační křivky vykazuje v okolí ekvivalence skok, jehož strmota a velikost závisí na stabilitě vznikajícího komplexu stanovovaného kovu s titračním činidlem.

Dosažení bodu ekvivalence je většinou sledováno vizuálně pomocí **metalochromních indikátorů**.

Teoretický průběh titrační křivky lze získat na základě funkčního vztahu mezi pM (tj. $-\log [M]$) a spotřebou titračního činidla. Pro popis průběhu titrační křivky použijeme zjednodušeného postupu určením rovnovážné koncentrace volných iontů stanovovaného kovu. V několika základních bodech křivky:

(1) na počátku - před přidáním titrantu; (2) před dosažením bodu ekvivalence; (3) v ekvivalenci; (4) za bodem ekvivalence a (5) v bodě dvojnásobné ekvivalence.

(1) Počátečním bodem titrační křivky je bod, v němž je pM dáno analytickou koncentrací stanovovaného kovu, tzn.:

$$[M] = c_M; \quad pM = -\log c_M$$

(2) Od prvních přidávek titračního činidla až do bodu ekvivalence je v roztoku přebytek dosud neztitrovaného kovu. Okamžitá koncentrace kovu se vypočte jako rozdíl původní analytické koncentrace a koncentrace přidaného titračního činidla:

$$[M] = c_M - c_L$$

Pro okamžitou koncentraci kovu platí:

$$c_M = \frac{c_{M,0} \cdot V_{M,0}}{V_{M,0} + V_L}$$

kde $c_{M,0}$ je počáteční koncentrace stanovovaného kovu v původním objemu $V_{M,0}$.

Pro koncentraci přidaného titračního činidla platí:

$$c_L = \frac{c_{L,0} \cdot V_{L,0}}{V_{M,0} + V_L}$$

kde $c_{L,0}$ je analytická koncentrace titračního činidla, V_L je okamžitá spotřeba titračního činidla.

(3) V bodě ekvivalence je převeden veškerý stanovovaný kov do komplexu ML , rovněž veškeré spotřebované titrační činidlo je vázáno v komplexu ML . Podle stability vzniklého komplexu bude v roztoku větší nebo menší rovnovážná koncentrace kovu $[M]_e$, rovná rovnovážné koncentraci ligandu $[L]_e$. Koncentrace obou složek však bude nesrovnatelně menší než koncentrace nedisociovaného komplexu $[ML]_e$, což lze vyjádřit následovně:

$$[ML]_e \gg [M]_e = [L]_e$$

Koncentrace vzniklého komplexu je prakticky rovna původní analytické koncentraci titrovaného kovu $c_{M,e}$ ve výsledném objemu $V_{M,0} + V_L$. Platí:

$$[ML]_e = c_{M,e}$$

Dosažením do výrazu pro konstantu stability obdržíme:

$$c_M = \frac{c_{M,e}}{[M]_e^2} \quad pM_e = (\log \beta_{ML} - \log c_{M,e}) / 2$$

(srovnej s výpočtem pM)

(4) Za bodem ekvivalence je v roztoku směs komplexu ML a přebytečného titračního činidla L , která se chová vůči iontům M jako *tlumivá směs*.

Z konstanty stability komplexu platí pro rovnovážnou koncentraci $[M]$:

$$[M] = \frac{1}{\beta_{ML}} \cdot \frac{[ML]}{[L]}$$

Předpokládáme-li, že všechen stanovovaný kov přešel do komplexu, pak koncentrace komplexu $[ML] = c_M$. Dále předpokládáme, že koncentrace nadbytečného ligandu je v každém okamžiku rovna:

$$[L] = c_L - c_M$$

Dosazením do výrazu (I) můžeme psát:

$$[M] = \frac{1}{\beta_{ML}} \cdot \frac{c_{ML}}{c_L - c_M} \quad \text{a dále:} \quad pM = \log \beta_{ML} + \log \frac{c_L - c_M}{c_{ML}}$$

(5) V bodě dvojnásobné ekvivalence, v němž se posuzuje výška titračního skoku, je koncentrace nadbytečného titračního činidla, tj. ligandu, rovna koncentraci přítomného komplexu, tj. $[L] = [ML]$. Dosazením do konstanty stability obdržíme pro rovnovážnou koncentraci kovového iontu jednoduchý vztah:

$$\beta_{ML} = \frac{1}{[M]} \quad \text{a dále:} \quad pM = \log \beta_{ML}$$

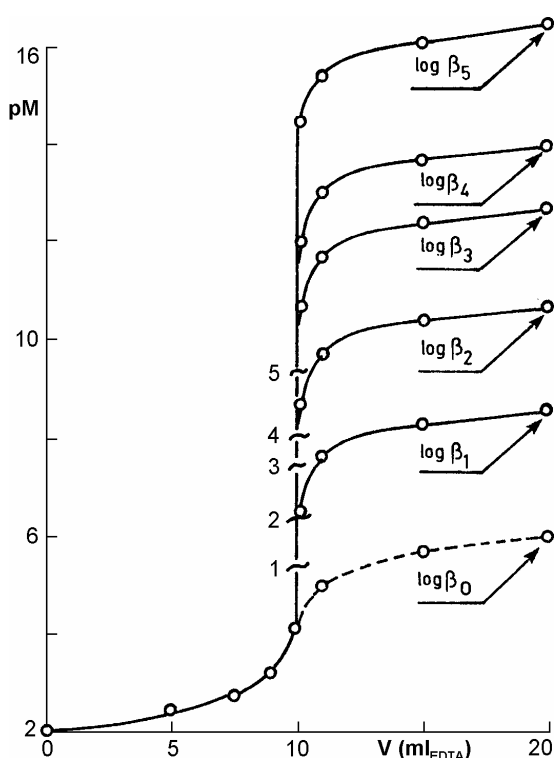
Pro názornost je propočítán průběh titrační křivky při titraci 20 ml roztoku hořečnaté soli o koncentraci $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ odměrným roztokem EDTA o koncentraci $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$. Konstanta stability vznikajícího chelatonátu hořečnatého má hodnotu $10^{8,6}$, její dekadický logaritmus $\log \beta = 8,6$. Vypočtené hodnoty pM jsou pro jednotlivé přídavky EDTA uvedeny v následující tabulce.

EDTA [ml]	celk.objem [ml]	konc. [mol/l]	pM
0,0	20,0	$1,00 \cdot 10^{-2}$	2,00
5,0	25,0	$4,00 \cdot 10^{-3}$	2,40
7,5	27,5	$1,82 \cdot 10^{-3}$	2,74
9,0	29,0	$6,90 \cdot 10^{-4}$	3,16
9,9	29,9	$6,70 \cdot 10^{-5}$	4,17
10,0	30,0	$4,07 \cdot 10^{-6}$	5,39
10,1	30,1	$2,51 \cdot 10^{-7}$	6,60
11,0	31,0	$2,50 \cdot 10^{-8}$	7,60
15,0	35,0	$5,01 \cdot 10^{-9}$	8,30
20,0	40,0	$2,50 \cdot 10^{-9}$	8,60

Titrační křivky chelatometrických stanovení iontů:

- 1) Mg^{2+} (pT_1 ; $\log \beta_1 = 8,6$)
- 2) Ca^{2+} (pT_2 ; $\log \beta_2 = 10,7$)
- 3) V^{2+} (pT_3 ; $\log \beta_3 = 12,7$)
- 4) Mn^{2+} (pT_4 ; $\log \beta_4 = 14,0$)
- 5) Zn^{2+} (pT_5 ; $\log \beta_5 = 16,5$)

Titrováno 20 ml 0,01 M roztoku kovu 0,02 M EDTA.



Vypočteným bodům odpovídá titrační křivka s titračním exponentem (1) a s vyznačením pM v bodě dvojnásobné ekvivalence hodnotou $\log \beta_1$. Pro porovnání průběhů titračních křivek, odpovídajících tvorbě stabilnějších chelatonátů, jsou na obrázku sestaveny křivky při titraci iontů Ca^{2+} s titračním exponentem (2) a $\log \beta_2$, iontů V^{2+} (3) s $\log \beta_3$, iontů Mn^{2+} (4) s $\log \beta_4$ a iontů Zn^{2+} (5) s $\log \beta_5$. Z obrázku je zřejmé, že titrační křivky iontů, tvořících cheláty s hodnotou $\log \beta(MEDTA) = 10$, jsou svým průběhem podobné titračním křivkám silných kyselin titrovaných silnými zásadami.

Při titracích iontů tvořících slabší komplexy (čárkovaná křivka pro $\log \beta_0 = 6$) by byla stanovení zatížena velkou titrační chybou v důsledku malých změn pM v okolí bodu ekvivalence.

Titrační skok pM , určený obvykle v bodě dvojnásobné ekvivalence, má obecně hodnotu:

$$\Delta pM = \log \beta_{ML} + \log c_M$$

Z křivek je dále patrné, že stejný přídavek titračního činidla vyvolá tím větší změnu pM , čím stabilnější komplex vzniká.

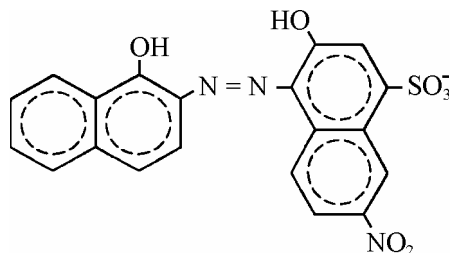
4.4.2 Metalochromní indikátory

Nejčastěji se k určení bodu ekvivalence užívá vhodných **metalochromních indikátorů**. Jsou to zpravidla slabé kyseliny nebo báze, které tvoří s titrovaným kovem **indikátorový komplex**, jehož zbarvení je odlišné od zbarvení volného indikátoru v daném prostředí.

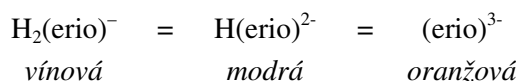
Podmínkou pro využití určitého metalochromního indikátoru k vizuální indikaci bodu ekvivalence je menší stabilita jeho komplexu s kovovým iontem ve srovnání se stabilitou komplexu titračního činidla s tímto iontem. Musí platit:

$$\beta(\text{MEDTA}) > \beta(\text{MInd})$$

Do tvorby komplexů s kovovým iontem se zapojují charakteristické funkční skupiny indikátoru a obvykle vznikají barevné cyklické cheláty. Např. **eriochromová čerň T** je azolátkou se dvěma dusíkovými donorovými atomy a dvěma hydroxyskupinami, které se stávají donory elektronů až po deprotonizaci:



Eriochromová čerň T má charakter acidobazického indikátoru se třemi barevnými acidobazickými přechody (symbolicky je eriochromová čerň T označena H_3erio):



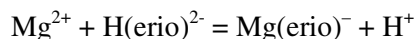
V praxi se využívá především prvních dvou disociačních stupňů, tzn. diprotonizované a monoprotionizované formy. Modrá forma $\text{H}(\text{erio})^{2-}$ se vyskytuje v rozsahu pH 7,5 až 10,5 a vytváří s řadou dvojmocných kationtů vínově červené indikátorové komplexy (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} a pod.), kde je kov vázán dusíkovými a kyslíkovými atomy.

Obecně lze funkci metalochromního indikátoru popsat následovně: Přídavkem malého množství indikátoru k titrovanému roztoku utvoří ekvivalentní část stanovovaného kovového iontu barevný indikátorový komplex, větší část stanovovaného iontu zůstává v roztoku jako volná. Většinou vyžaduje tvorba indikátorového komplexu přesné aciditní podmínky a titrovaný roztok se musí upravit vhodným pufrům nebo jiným činidlem.

Při vlastní titraci chelatonem 3 se nejprve váží do chelatonátu volné kovové ionty, po jejich vytitrování rozruší titrační činidlo indikátorový komplex a váže do pevnějšího komplexu i podíl kovu, vázaný zpočátku v indikátorovém komplexu. Tím se současně uvolní původní indikátor, jehož zbarvení při daném pH indikuje dosažení ekvivalence.

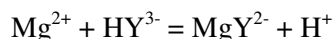
Popsané děje lze schematicky znázornit na příkladu stanovení hořečnatých iontů následujícími rovnicemi:

a) Tvorba indikátorového komplexu v prostředí amoniakálního pufru (pH 9 až 10):

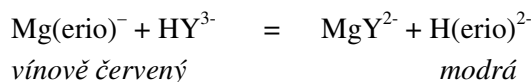


(počáteční zbarvení roztoku je vínově červené)

b) Titrace volných iontů Mg^{2+} chelatonem (bez barevné změny):



c) Těsně před ekvivalencí:



Konec titrace je určen vznikem čistě modrého zbarvení, které vyvolají 1 až 2 kapky titračního činidla.

Na průběhu titračních křivek chelatometrických titrací bylo ukázáno, že změna pM roste s hodnotou konstanty stability příslušného chelatonátu. Tím je rovněž dána velikost změny pM v okolí bodu

ekvivalence. Správná titrace předpokládá, abychom se koncem titrace přiblížili co nejvíce bodu ekvivalence.

Protože je obvykle konec titrace indikován v okamžiku barevné změny roztoku, kdy je poměr rovnovážných koncentrací indikátorového komplexu, v našem případě Mg(erio)^- a volného indikátoru H(erio)^{2-} roven jedné, tzn. že platí:

$$[\text{Mg(erio)}^-] = [\text{H(erio)}^{2-}] \quad \text{a dále} \quad pM = \log \beta'(\text{Mg(erio)}^-)$$

Pro pM v bodě ekvivalence bylo odvozeno:

$$pM_e = \frac{1}{2} (\log \beta'(\text{MgY}^{2-}) - \log c(\text{Mg}^{2+}))$$

Předpokládáme dále, že pro správný konec titrace musí platit:

$$pM_e = pM_{k.t.}$$

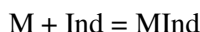
takže platí zároveň:

$$\log \beta'(\text{Mg(erio)}^-) = \frac{1}{2} (\log \beta'(\text{MgY}^{2-}) - \log c(\text{Mg}^{2+}))$$

Výsledný výraz potvrzuje již dříve uvedený požadavek pro vizuální indikaci bodu ekvivalence, aby stabilita indikátorového komplexu při příné titraci byla menší než stabilita chelatonátu titrovaného kovu s titračním činidlem.

Pro metalochromní indikátory lze odvodit výraz pro jejich funkční oblast, tzn. oblast jejich barevné přeměny. Podobně jako při odvození funkční oblasti acidobazických indikátorů vycházíme opět z podmínky postřehu barevné změny, odpovídající barevnému přechodu indikátorového komplexu na zbarvení volného indikátoru.

Komplexotvorná rovnováha indikátorového systému je vyjádřena schematem:



a odpovídající konstantou stability indikátorového komplexu:

$$\beta'_{\text{MInd}} = \frac{[\text{MInd}]}{[M][\text{Ind}]}$$

Počátek barevné změny titrovaného roztoku postřehneme při poměru obou forem:

$$\frac{[\text{MInd}]}{[\text{Ind}]} = \frac{90}{10} \approx 10$$

a konec barevné přeměny při poměru obráceném, to je:

$$\frac{[\text{MInd}]}{[\text{Ind}]} = \frac{10}{90} \approx 0,1$$

Dosazením obou poměrů do konstanty stability obdržíme po zlogaritmování vztah pro pM :

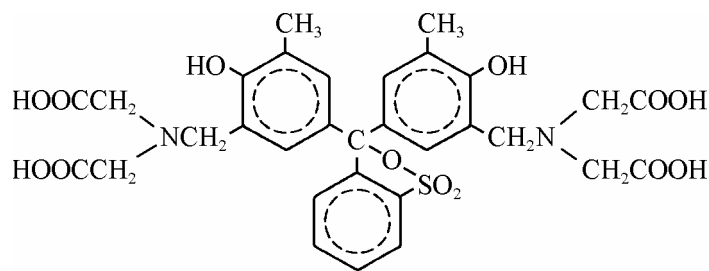
$$pM = \log \beta'(\text{MInd}) \pm 1$$

který udává **funkční oblast metalochromního indikátoru**.

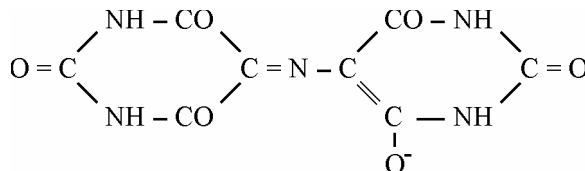
Protože většina metalochromních indikátorů reaguje velmi citlivě už na malé změny koncentrace kovového iontu a protože je tato změna při chelatometrických titracích velmi výrazná, není volba vhodného metalochromního indikátoru ve srovnání s volbou indikátorů acidobazických žádným problémem.

Mezi velmi často užívané metalochromní indikátory patří z řady sulfonftaleinů např. **xylenolová oranž**, jejíž roztok je v kyselém prostředí citronově žlutý, v alkalickém prostředí červenofialový. Tento indikátor umožňuje titrační stanovení kovových iontů v prostředí HNO_3 (např. stanovení Bi^{3+} při pH 1 až 2, nebo thoria při pH 2,5 až 3,5), rovněž však v prostředí slabě kyselém, upraveném octanovým pufrům nebo urotropinem na pH 5 až 6 (stanovení iontů Pb^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} atd). Předností xyleneolové oranže je možnost jejího využití pro následnou titraci směsi kovů, např. $\text{Bi}^{3+} + \text{Pb}^{2+}$, kdy se nejprve titruje v kyselém prostředí pouze ion Bi^{3+} a po úpravě pH na 5 až 6 teprve ion Pb^{2+} .

Chelatotvorné vlastnosti **xylenolové oranže** jsou dány větším počtem donorových atomů v molekule, jak ukazuje strukturní vzorec tohoto indikátoru:



Mezi indikátory tohoto typu patří dále fenolová červeň a kresolová červeň. Pro titrace v silně alkalickém prostředí se užívá často amonná sůl purpurové kyseliny - **murexid**:



Tento indikátor tvoří např. s ionty Ca^{2+} červenofialový komplex, s ionty Ni^{2+} , Cu^{2+} a Co^{2+} komplexy žluté. Konec titrace je indikován vznikem modrofialového až modrého zbarvení, které přísluší volnému indikátoru v alkalickém prostředí.

4.4.3 Typy chelatometrických titrací

Odměrná stanovení chelatonem se provádějí následujícími postupy:

a) **Přímou titrací** se stanovují zejména kationty dvojmocné v pufovaném alkalickém prostředí, zřídka v prostředí kyselém;

b) **Vytěsňovací titrace**, která je založena na rozdílné stabilitě chelatonátů různých kovů. Jak vyplývá z přehledu komplexů kovových iontů s různými ligandy vytváří většina kovů stabilnější komplexy s chelatonem 3 než ionty hořečnaté nebo zinečnaté. Toho lze využít ke stanovení kovů, pro které nemáme vhodný indikátor, nebo které se při pH titrace snadno vylučují z roztoku.

Obvykle se k roztoku chelatonátu hořčíku nebo zinku odměří analyzovaný vzorek. Ekvivalentní množství vytěsňených iontů Mg^{2+} nebo Zn^{2+} se ztitruje na vhodný indikátor chelatonem 3. Stanovení lze vyjádřit následujícími reakcemi:



c) **Zpětné titrace** využívají rovněž poměrně malé stability chelatonátů Mg^{2+} a Zn^{2+} ve srovnání s chelatonáty jiných kovových iontů.

Ke vzorku se přidává známý objem odměrného roztoku chelatonu 3 a jeho přebytek se stanoví titrací odměrným roztokem hořečnaté nebo zinečnaté soli. Uvedený postup je vhodný pro stanovení kovů, které netvoří se známými indikátory indikátorové komplexy, nebo naopak komplexy stabilnější, než s titračním činidlem. Příkladem posledního typu kovových iontů jsou ionty Al^{3+} , vytvářející s většinou používaných indikátorů velmi pevné komplexy, nerozložitelné chelatonem.

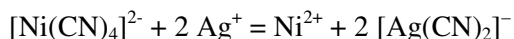
d) **Nepřímé titrace** využívají několika postupů:

1) Titruje se přebytek kationtu, který byl součástí srážecího činidla při stanovení určitého aniontu. Příkladem je titrace nadbytečného iontu barnatého po vysrážení síranu ve formě BaSO_4 .

2) Titruje se přebytek komplexotvorného kationtu. Např. při stanovení kyanidu se využívá schopnosti iontů nikelnatých vytvářet stabilní tetrakyanonikelnatan $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ působením odměrného roztoku iontu Ni^{2+} , jehož přebytek se ztitruje chelatometricky.

3) Při stanovení kovového iontu, který nelze chelatometricky titrovat, který však vytváří spolu s jiným kovovým iontem sraženinu podvojně soli, se stanoví tento druhý kov chelatometrickou titrací a z jeho obsahu se nepřímou zjistí obsah sledovaného kovu. Příkladem je stanovení iontu sodného, který vytváří potrojný octan uranylo-zinečnato-sodný vzorce $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. V této sraženině lze stanovit zinek a z jeho obsahu vypočítat obsah sodíku v původním roztoku před srážením.

4) Titrace vytěsněného kovového iontu z určitého komplexu stanovovaným kovem. Příkladem je stanovení stříbra, které nelze přímo titrovat chelatometricky. Postupujeme tak, že k roztoku kyanokomplexu niklu přidáme roztok vzorku, obsahujícího ionty Ag^+ . Proběhne reakce:



Chelatonem ztitrujeme ekvivalentní množství niklu a ze známé stechiometrie vypočteme obsah stříbra ve vzorku.

Výhodou chelatometrických titrací je možnost stanovení kationtů ve směsích. Provádí se buď z jediného podílu vzorku, nebo ze dvou alikvotních podílů. Příkladem stanovení dvou kovů z jediného podílu je titrace iontů Bi^{3+} a Pb^{2+} na xylenolovou oranž. Nejprve se ztitruje v kyselém prostředí iont Bi^{3+} a po úpravě pH na 5 až 6 se v témže roztoku titruje iont Pb^{2+} (princip byl vysvětlen v kapitole 4.4.2.)

Ze dvou alikvotních podílů se stanovuje např. směs iontů Pb^{2+} a Zn^{2+} nebo směs Mg^{2+} a Ca^{2+} . V prvním případě se ztitruje v prvním podílu suma obou iontů na xylenolovou oranž v prostředí urotropinu ($\text{Pb}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$), ve druhém podílu se zamaskuje iont zinečnatý 1,10-fenanthrolinem a ztitruje se pouze iont olovnatý. Z rozdílu spotřeb se určí spotřeba odpovídající iontu Zn^{2+} .

V kombinaci iontů $\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$ se ztitruje suma obou iontů v amoniakálním prostředí za použití eriochromové černi T, ve druhém podílu se alkalickým hydroxidem vysráží hydroxid hořečnatý a ve vzniklé suspenzi se ztitrují na murexid volné ionty Ca^{2+} . Rozdíl spotřeb odpovídá obsahu hořčíku.

Přehledně jsou teoretické základy a praktické aplikace chelatometrických titrací uvedeny v monografii *Rudolf Příbyl: Komplexometrie. SNTL, Praha 1977.*

4.4.4 Titrace odměrným roztokem rtuťnaté soli - merkurimetrie

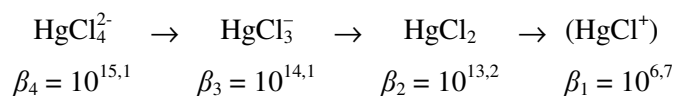
Merkurimetrické titrace spočívají na reakci rtuťnatých iontů s anionty, které vytvářejí rozpustné, ale velmi málo disociované rtuťnaté sloučeniny. Jsou to především ionty Cl^- , Br^- , CN^- a SCN^- .

Jako titrační činidlo se užívá roztok dusičnanu nebo chloristanu rtuťnatého. Ke standardizaci odměrných roztoků je vhodný chlorid sodný.

K indikaci bodu ekvivalence se užívá nitroprussid sodný $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ podle Votočka, kdy první přebytná kapka titračního činidla vyvolá vznik bílého, opalizujícího zákalu nitroprussidu rtuťnatého, zřetelného zvláště dobře proti černému pozadí.

Druhý způsob merkurimetrické titrace využívá jako indikátoru difenylkarbazidu nebo difenylkarbazonu (podle Dubského a Trtílka), které tvoří po dosažení bodu ekvivalence s rtuťnatými ionty rozpustný fialový komplex.

Vlastní merkurimetrické titrace jsou spojeny s postupnou tvorbou rozpustných komplexů různé stability. Např. při titraci iontů chloridových vznikají následující komplexy:



Hodnoty konstant β_4 až β_2 svědčí o pozvolném poklesu stability nedisociovaných sloučenin až do stechiometrie 2 : 1 (vznik HgCl_2), kdy další přidavek titračního činidla předpokládá vznik příliš slabého komplexu, tzn. prudký pokles pM. Místo příliš slabého komplexu HgCl^+ však vzniká buď bílá opalescence nitroprussidu rtuťnatého nebo fialový komplex difenylkarbazidu s ionty rtuťnatými. Oba indikátory proto v okamžiku dosažení stechiometrie $\text{Hg} : \text{X} = 1 : 2$ indikují konec titrace, kdy pro všechny uvedené anionty platí při výpočtu jejich obsahu na základě spotřeby titračního činidla poměr látkových množství:

$$n(\text{Hg}^{2+}) = \frac{1}{2} n(\text{X}^-)$$

Z této úvahy zároveň vyplývá, že předpokládaný teoretický průběh titrační křivky má v porovnání s titrační křivkou chelatometrickou opačný průběh, tzn. v okolí bodu ekvivalence prudce poklesne hodnota pM a titrační křivka svým průběhem připomíná křivku titrace zásady silnou kyselinou. Strmost titračních křivek aniontů, titrovatelných rtuťnatou solí, roste se stoupající stabilitou vznikajících nedisociovaných rtuťnatých solí, jak ukazuje následující řada:

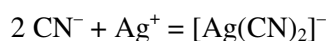


Na principu merkurimetrických titrací je založena **titrace iontů rtuťnatých** odměrným roztokem thiokyanatanu amonného nebo draselného. Její průběh však připomíná chelatometrickou titraci. Dosažení bodu ekvivalence při stechiometrii $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ je indikováno ionty železitými, které vytvoří po dosažení bodu ekvivalence krvavě červené zbarvení roztoku způsobené komplexním iontem $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$.

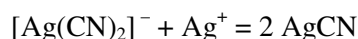
Merkurimetrické titrace je využíváno rovněž v organické analýze pro **stanovení chloru metodou Schönigerovou**. Organická látka, zabalená v bezpopelném, chloruprostém filtračním papíře, se spálí v atmosféře kyslíku nad absorpčním alkalickým roztokem peroxidu vodíku v kuželové bance, do jejíhož zábrusu je zataven platinový drátek pro upevnění naváženého vzorku. Spálením vzniklý elementární chlor se v absorpčním roztoku zredukuje na chloridový ion, který se ztitruje chloristanem rtuťnatým na difenylkarbazid jako indikátor. Pro vyloučení případné systematické chyby se provádí tzv. slepý pokus za stejných podmínek jako vlastní stanovení, spaluje se však samotný filtrační papír bez vzorku. Zjištěná spotřeba rtuťnaté soli, obvykle blízká nule, se pak odečítá od spotřeby při vlastním stanovení halogenu v organické látce. Schönigerova metoda je vhodná pro stanovení chloru i bromu, který se po spálení absorbuje za vzniku iontu Br^- .

4.4.5 Titrace kyanidů podle Liebiga

S tvorbou komplexů souvisí titrace kyanidů odměrným roztokem AgNO_3 . Do bodu ekvivalence se uplatňuje komplexotvorná reakce:



Teprve po úplném převedení iontů CN^- do stabilního kyanostříbrnanového komplexu ($\log \beta_2 = 20,5$) vznikne prvním nadbytkem iontů stříbrných zákal kyanidu stříbrného:



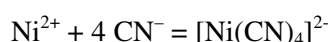
Pro titrační stechiometrii platí:

$$n(\text{Ag}^+) = \frac{1}{2} n(\text{CN}^-)$$

Podstatného zvýraznění konce titrace se dosáhne přidávkem jodidu draselného, který v ekvivalenci utvoří s první nadbytečnou kapkou titračního činidla žlutou sraženinu AgI . Titrace se obvykle provádí v amoniakálním prostředí, v němž je AgI nerozpustný.

Na principu Liebigovy metody je založeno nepřímé stanovení kovových iontů, které tvoří s kyanidem stabilní kyanokomplexy.

Jako příklad uvedeme stanovení nikelnatých iontů, které reagují s přebytečným odměrným roztokem KCN za vzniku tetrakyanonikelnatanového komplexu ($\log \beta_4 = 30,2$) podle rovnice:



Zpětnou titrací nespotřebovaného kyanidu odměrným roztokem AgNO_3 se určí látkové množství kyanidu, odpovídající přítomnému nikelnatému iontu.

Při výpočtu obsahu niklu ve vzorku je třeba uvážit obě komplexotvorné rovnováhy a jim odpovídající stechiometrii:

$$n(\text{Ni}^{2+}) = \frac{1}{4} n(\text{CN}^-) \quad \text{a} \quad n(\text{Ag}^+) = \frac{1}{2} n(\text{CN}^-)$$

Vzorové příklady komplexometrické stechiometrie

I. Příprava a standardizace odměrných roztoků Chelatonu 3, příklady stanovení

Příklad: Ke standardizaci roztoku chelatonu 3 bylo naváženo 0,742 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ rozpuštěno v odměrné baňce o obsahu 100 ml a doplněno po značku. Z tohoto zásobního roztoku základní látky bylo odpipetováno 10 ml a po zředění na 80 až 100 ml a úpravě pH přidávkem urotropinu bylo titrováno roztokem chelatonu 3. Spotřeba činila 11,2 ml. Vypočítejte látkovou koncentraci odměrného roztoku chelatonu.

Řešení: $n(\text{EDTA}) = n(\text{Pb}^{2+}) = m / M = 0,074195 / 331,23 = 2,24 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
 $c(\text{EDTA}) = n / V = 2,24 \cdot 10^{-4} / 11,2 \cdot 10^{-3} = \mathbf{0,02 \text{ mol.l}^{-1}}$

Příklad: Kolik gramů dihydrátu dvojsodné soli kyseliny ethylendiamintetraoctové (mol. hm. $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 372,24$) je třeba navážít na přípravu 500 ml empirického roztoku, aby jeho 1 ml odpovídal 100 μg Ca^{2+} ($A_r = 40,08$) ?

b) Vypočítejte látkovou koncentraci připraveného zásobního roztoku EDTA.

c) Doporučte vhodný indikátor a úpravu prostředí při titraci iontů Ca^{2+} .

Řešení: (a) 1 ml EDTA má odpovídat 100 μg Ca^{2+} , tzn. 500 ml EDTA = 0,05 g Ca^{2+}

$$n(\text{EDTA}) = n(\text{Ca}^{2+}) = 0,05 / 40,08 = 1,247 \cdot 10^{-3} \text{ mol, tj. } \mathbf{0,46437 \text{ g Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$$

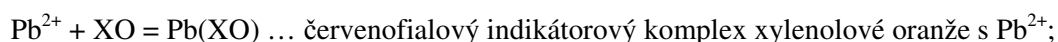
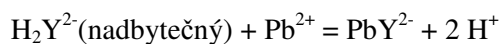
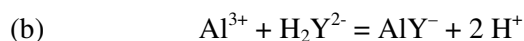
(b) $c(\text{EDTA}) = 1,247 \cdot 10^{-3} / 0,5 = \mathbf{2,494 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}}$

(c) Pro chelatometrické stanovení iontů Ca^{2+} je vhodná eriochromová čern T v prostředí amoniakálního pufru nebo murexid v silně alkalickém prostředí, upraveném hydroxidem sodným (pH 10)

Příklad: Vypočítejte látkové množství iontů Al^{3+} ve 100 ml zásobního roztoku vzorku, bylo-li pipetováno 10 ml vzorku, přidáno 20,0 ml 0,02 M roztoku EDTA a na zpětnou titraci nadbytečného chelatonu spotřebováno 12,5 ml 0,02 M roztoku $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. $A_r(\text{Al}) = 26,98$

b) Napište reakce vystihující uvažované stanovení a navrhnete vhodný indikátor a úpravu prostředí.

Řešení: (a) $n(\text{Al}^{3+}) = n(\text{EDTA}) = (20,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,02 - 12,5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,02) \cdot 10 = \mathbf{1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$



Před titrací nadbytečné EDTA se upraví reakční roztok urotropinem na pH 5 až 5,5. Konec titrace indikuje ostrý přechod žlutého zbarvení ve zbarvení fialové.

Příklad: Slitina, obsahující Bi a Pb vedle dalších kovů, byla analyzována za účelem stanovení obsahu Bi a Pb. Navážka 1,6350 g vzorku byla převedena do roztoku a po vhodné úpravě byl získán roztok 250 ml zásobního vzorku, obsahující sledované ionty Bi^{3+} a Pb^{2+} . K vlastní titraci bylo pipetováno 25 ml zásobního roztoku a při pH 1 až 2 titrován iont Bi^{3+} na xylenolovou oranž. Konec titrace byl indikován při spotřebě 10,3 ml 0,02 M EDTA. Po úpravě pH ztitrovaného roztoku urotropinem bylo v titraci pokračováno a druhý konec titrace zjištěn při celkových 17,5 ml 0,02 M EDTA.

Vypočítejte obsah obou kovů v $\%(m/m)$ v analyzovaném materiálu, je-li at. hm. Bi = 209, Pb = 207,21.

Řešení: $n(\text{Bi}^{3+}) = 10,3 \cdot 10^{-3} \cdot 0,02 \cdot 10 = 2,06 \cdot 10^{-3} \text{ mol, tj. } 0,4305 \text{ g, tj. } \mathbf{26,33 \%}$.

$$n(\text{Pb}^{2+}) = (17,5 - 10,3) \cdot 10^{-3} \cdot 0,02 \cdot 10 = 1,44 \cdot 10^{-3} \text{ mol, tj. } 0,2984 \text{ g, tj. } \mathbf{18,36 \%}$$

II. Standardizace odměrného roztoku $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, resp. $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$, příklady merkurim. stanovení

Příklad: Na standardizaci odměrného roztoku $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ bylo naváženo 1,6015 g chloridu sodného (základní látka) a rozpuštěno na objem 500 ml. Do titrační baňky bylo odpipetováno 25 ml zásobního roztoku NaCl, přidáno několik kapek nitroprusidu sodného a titrováno roztokem $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ do vzniku bílé opalescence. Spotřeba činila 13,7 ml. Vypočítejte látkovou koncentraci roztoku dusičnanu rtuťnatého.

Řešení: Titrace probíhá podle rovnice $\text{Hg}^{2+} + 2 \text{Cl}^- = \text{HgCl}_2$, takže platí:

$$n(\text{Hg}^{2+}) = \frac{1}{2} n(\text{Cl}^-)$$

$$n(\text{Cl}^-) = 1,6015 / (58,448 \cdot 20) = 1,370 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \approx 6,850 \cdot 10^{-4} \text{ mol Hg}^{2+}$$

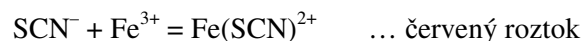
$$c(\text{Hg}^{2+}) = n / V = \mathbf{0,05000 \text{ mol.l}^{-1}}$$

Příklad: Stanovení thiokyanatanů merkurimetry spočívá v titraci známého objemu odměrného roztoku $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ roztokem vzorku za přítomnosti iontů železitých jako indikátoru.

Do titrační baňky bylo odpipetováno 10 ml 0,05 M roztoku $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ a při titraci roztokem vzorku bylo spotřebováno 15,6 ml. Vypočítejte obsah iontu SCN^- (mol. hmot. 58,085) ve 250 ml zásobního roztoku.

Řešení: Při titraci se uplatňuje následující reakce: $2 \text{SCN}^- + \text{Hg}^{2+} = \text{Hg}(\text{SCN})_2$ a ze stechiometrie plyne:

$$n(\text{Hg}^{2+}) / n(\text{SCN}^-) = 1/2$$



$$n(\text{SCN}^-) = 2 \cdot 10 \cdot 10^{-3} \cdot 0,05 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$c(\text{SCN}^-) = 6,41 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \approx 3,723 \text{ g.l}^{-1} \approx \mathbf{0,9308 \text{ g/250 ml}}$$

Další příklady pro seminární cvičení

1) 0,250 g čistého CaCO_3 bylo rozpuštěno ve zředěné HCl (1:2) a zředěno na 250 ml. Na titraci bylo pipetováno 25,0 ml tohoto roztoku a spotřeba EDTA činila 24,5 ml. Vypočítejte látkovou koncentraci roztoku EDTA, je-li mol. hmotnost CaCO_3 100,08. [0,01019 mol.l⁻¹]

2) Pro stanovení železa v rudě bylo naváženo 0,6328 g vzorku, který byl po rozpuštění kvantitativně převeden do odměrné baňky obsahu 250 ml a doplněn po značku. Na titraci 25,0 ml bylo spotřebováno 12,1 ml 0,02 M EDTA za použití kyseliny sulfosalicylové jako indikátoru. Kolik %(m/m) Fe obsahuje analyzovaná ruda? [21,36 %]

3) Vzorek obsahuje 0,75 %(m/m) sledovaného kovu. Vypočítejte teoretickou spotřebu 0,01 M EDTA při titraci navážky 1 gramu vzorku, je-li stanovovaným kovem:

a) Fe (55,85); b) Al (26,98). c) Cd (112,41); d) Pb (207,21).

[Fe 13,4 ml; Al 27,8 ml; Cd 6,67 ml; Pb 3,62 ml]

4) Při stanovení tvrdosti vody bylo ke 150 ml analyzované vody přidáno 15 ml amoniakálního pufru, indikátor eriochromová čerň T a titrováno roztokem EDTA o koncentraci 0,05 mol.l⁻¹. Spotřeba činila 6,1 ml. Vypočítejte celkovou tvrdost vody v mmol.l⁻¹. [2,033 mmol.l⁻¹]

5) Při stanovení hliníku bylo z 250 ml zásobního roztoku odpipetováno 25,0 ml a přidáno 30,0 ml 0,02 M EDTA. Roztok byl krátce povařen, po ochlazení přidána xylenolová oranž jako indikátor a roztok po úpravě pH urotropinem titrován roztokem 0,02 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ do červenofialového zbarvení. Spotřeba činila 7,5 ml. Vypočítejte obsah hlinité soli v mg Al ve 250 ml zásobního roztoku. [121,4 mg]

6) Vypočítejte rovnovážnou koncentraci kovových iontů v roztocích, připravených smísením:

a) 1,666 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (mol.hm. 666,41) rozpuštěného ve 100 ml vody + 50 ml 0,1 M EDTA a zředěného na celkový objem 200 ml; $\text{AlY}^- = 10^{6,13}$.

b) 0,828 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (mol.hm. 331,2) rozpuštěného ve 100 ml vody + 125 ml 0,02 M EDTA $\text{PbY}^{2-} = 10^{18,0}$.

c) $1,03 \cdot 10^{-3}$ mol MgSO_4 + $1 \cdot 10^{-3}$ mol EDTA; (mol.hm. $\text{MgSO}_4 = 120,3$); $\text{MgY}^{2-} = 10^{8,6}$.

[a) $1,36 \cdot 10^{-9}$; pM = 8,86; b) $1,05 \cdot 10^{-10}$; pM = 9,97; c) $2 \cdot 10^{-4}$; pM = 3,7]

7) Navážka 65,35 mg organické látky byla zabalena do bezpopelného filtračního papíru a vzorek spálen podle Schömgiera. Na titraci vzniklých iontů Cl^- bylo spotřebováno 10,3 ml 0,02 M roztoku $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ za přítomnosti difenylkarbazonu jako indikátoru. Vypočítejte obsah chloru v organické látce, je-li at. hm. Cl 35,45. [22,35 % (m/m)]

8) Ve vzorku byl stanovován nikl metodou Liebigovou. Navážka 0,628 g vzorku byla rozpuštěna ve 250 ml odměrce. K titraci bylo pipetováno 20,0 ml, přidáno 30,0 ml 0,1 M KCN a na zpětnou titraci nadbytečného kyanidu spotřebováno 10,2 ml 0,1 M AgNO_3 . Vypočítejte obsah Ni v hmotnostních procentech, je-li atom. hmotnost Ni 58,69. [28,03 %]

5. SRÁŽECÍ REAKCE

Srážecími reakcemi rozumíme obvykle reakce, při nichž se tvoří sraženiny málo rozpustných elektrolytů různého vzhledu. Z hlediska mechanismu jde o podvojně záměny, kdy kombinací iontů vznikne málo rozpustný produkt. Často je vzniklá sraženina označována jako nerozpustná, i když pojem „nerozpustný“ je velice relativní.

Výrazné srážecí reakce jsou využívány v různých oblastech analytické chemie:

V **kvalitativní analýze** umožňují vzniklé sraženiny usuzovat na přítomnost některých kationtů a aniontů. Např. bílé sraženiny chloridů iontů Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} či Tl^+ , bílé sraženiny síranů BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 a PbSO_4 , řada uhličitánů, hydroxidů nebo šťavelanů kovových iontů, sraženiny sulfidů, např. žlutý CdS nebo bílý ZnS , oranžový Sb_2S_3 , tmavohnědý Bi_2S_3 , pleťový MnS , řada černých sulfidů atd.

V **odměrné analýze** jsou srážecí reakce základem argentometrických titrací, které umožňují stanovení iontů Cl^- , Br^- , I^- , CN^- a SCN^- , případně nepřímé stanovení řady kovových iontů, tvořících s kyanidovým ligandem stabilní komplexy.

Ve **vázkové analýze** se izoluje málo rozpustná sraženina stanovovaného iontu filtrací nebo centrifugací a po promytí se vhodným způsobem tepelně zpracovává na stabilní važitelnou formu. Tento zdánlivě zdlouhavý postup však představuje velice přesnou metodu pro stanovení mnoha kationtů a aniontů. Významná je i instrumentální aplikace srážecích reakcí.

Z hlediska praktického využití je důležitá **turbidimetrie**, kdy se měří intenzita zeslabeného zářivého toku v důsledku absorpce světla jemně rozptýlenými částicemi sraženiny. Měří-li se intenzita rozptýleného světla pod určitým úhlem, hovoříme o **nefelometrii**.

5.1 Tvorba a vlastnosti sraženin

Tvorba sraženin má tři základní stadia: **nukleaci**, **růst krystalů** a **aglomeraci** (shlukování).

Při tzv. **homogenní nukleaci** dochází ke srážení z přesyceného roztoku po překročení **kritického stupně přesycení**. (Kritický stupeň přesycení je definován jako poměr součinů aktivit reagujících iontů v okamžiku počátku tvorby tuhé fáze k součinu rozpustnosti sraženiny. Tento poměr má velikost obvykle jednotky až desítky, ale třeba také až tisíce - např. u BaSO_4 .) **Krystalizační jádra (nuklei)** mají v tomto případě stejné chemické složení jako vznikající sraženina. Druhou možností je **heterogenní nukleace**, způsobená částicemi předem přítomnými v roztoku nebo vlastnostmi stěn nádoby, které katalyzují vylučování sraženiny. Heterogenní nukleace nastává při nižším přesycení, než nukleace homogenní.

Ve druhém stádiu narůstají na zárodky další částice a výsledkem může být vznik **krystalické** nebo **amorfní sraženiny**. Forma sraženiny vznikající během srážení není velmi často formou konečnou. U sraženiny se může postupně měnit celá řada jejích vlastností, především struktura, stechiometrické složení a rozpustnost. Toto tzv. **stárnutí sraženiny** může několik minut, ale také několik roků. Obvykle jsou čerstvé sraženiny rozpustnější (zvláště u hydroxidů a sulfidů). Během stárnutí se hodnota součinu rozpustnosti může změnit až o několik řádů. Např. tzv. aktivní (tj. čerstvě vysrážená) forma hydroxidu chromitého má $K_s = 10^{-30,2}$, zatímco „neaktivní“ forma má $K_s = 10^{-37,4}$. Hodnoty K_s uváděné v literatuře se vztahují obvykle k aktivním formám.

Pro analytické účely jsou žádoucí především sraženiny krystalické, které podle podmínek srážení mohou vznikat v podobě vyvinutých, čistých a dobře filtrovatelných krystalů. Optimální podmínky představují pozvolný přídavek srážedla, nejlépe zředěného, kdy v roztoku vznikne jen malý počet zárodků a tím vzniká pozvolna v celém roztoku čistá, krystalická sraženina. Při rychlém srážení koncentrovaným roztokem srážedla se vytváří jemná a značně znečištěná sraženina.

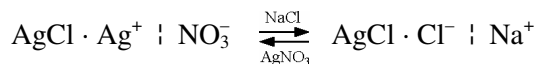
Amorfní sraženiny, pro které je typický velký povrch s velkou adsorpční mohutností, se tvoří obvykle při srážení velmi málo rozpustných elektrolytů, zejména sulfidů a hydroxidů mnoha kovových iontů. Tyto sraženiny mají sklon přecházet na koloidní systémy a tento pochod se nazývá **peptizací**. Přídavkem vhodného elektrolytu se koloidní rovnováha zruší a částice nerozpustné látky se shluknou v makroskopické částice o velikosti větší než 10^{-3} cm, které jsou zachytitelné již běžnou filtrací.

Tvorba koloidních částic je přisuzována vzniku malých částic sraženiny stejného náboje, které se v roztoku navzájem odpuzují. Vznikají poutáním přebývajících iontů na krystalizační zárodky málo rozpustné látky. Příkladem je postupné srážení iontů Ag^+ ve formě bílé sraženiny AgCl z roztoku AgNO_3 roztokem NaCl . Zárodky AgCl se obalí **primární adsorbční vrstvou** pevně vázaných nadbytečných iontů Ag^+ (tato vrstva má obvykle tloušťku v desetinách nm), jejíž náboj je kompenzován **sekundární adsorbční vrstvou** volněji vázaných iontů NO_3^- . Před úplným vysrážením iontů Ag^+ mají proto všechny částice koloidu náboj záporný a trvalý charakter koloidní disperze plyne z jejich vzájemného odpuzování. Při prvním přebytku roztoku NaCl se nejprve náboje vyrovnají (**izoelektrický bod**) a pak vzniknou částice s opačným nábojem, u kterých tvoří primární adsorbční vrstvu ionty Cl^- a sekundární vrstvu ionty Na^+ .

Snížením tloušťky sekundární vrstvy podpoříme koagulaci částecí a sbalování sraženiny. Celkový náboj sekundární vrstvy odpovídá náboji vrstvy primární (tzn. že objem sekundární vrstvy závisí na velikosti náboje primární vrstvy a koncentraci iontu tvořícího sekundární vrstvu). Snížení tloušťky sekundární vrstvy lze tedy dosáhnout zvýšením koncentrace iontů (v roztoku a v důsledku toho i ve vrstvě) které ji tvoří. Obvyklým elektrolytem používaným za tímto účelem je dusičnan amonný.

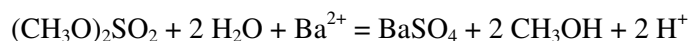
Obdobný účinek má i zvýšení teploty roztoku, proto obvykle roztok se sraženinou udržujeme teplý.

Vzájemnou přeměnu obou koloidních systémů můžeme schematicky zapsat následovně:

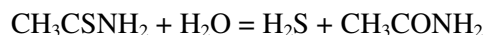


Amorfní sraženiny, znečištěné v důsledku jejich adsorpční schopnosti, můžeme vyčistit přesrážením nebo promýváním. Pro zamezení případných ztrát, zejména při vážkové analýze, používáme místo čisté vody promývacího roztoku se vhodným elektrolytem, který zabrání peptizaci a úniku části sraženiny z filtru. V některých případech se osvědčuje tzv. **zrání** sraženiny, kdy se amorfní modifikace mění pozvolna v modifikaci krystalickou potřebné čistoty. Tento pochod představuje v podstatě **rekrytalizaci** původní sraženiny a vznik dobře vyvinutých a čistých krystalů (u sulfidů je např. předpokládána jejich polymerace).

Optimální metodou získávání velmi čistých sraženin představuje **srážení z homogenního prostředí**, při němž se účinný iont srážedla tvoří až v reakčním roztoku ve všech jeho částech hydrolýzou vhodné látky. Např. při srážení iontů Ba^{2+} ve formě sraženiny BaSO_4 je vhodným činidlem dimethylsulfoxid $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$. Vznik sraženiny BaSO_4 znázorňuje rovnice:

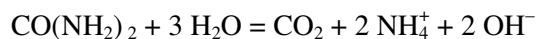


Pro vylučování sulfidů se užívá thioacetamidu, který se v reakčním roztoku rozkládá za vzniku sulfátu podle rovnice:



Uvolněný sulfát vysoké čistoty pak sráží v celém objemu pozvolna dobře filtrovatelné a čisté sraženiny sulfidů.

Pomalým rozkladem močoviny, jehož rychlost lze řídit teplotou, se v roztoku vytváří ionty OH^- :

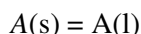


Srážet lze takto nejenom některé hydroxidy, ale i další látky, jejichž rozpustnost závisí na pH - např. BaCrO_4 .

Srážení z homogenního prostředí poskytuje velké a relativně čisté částice sraženiny. Celý proces je ale relativně časově náročný a sraženina má sklon k vylučování na stěně nádoby (zvláště to platí o hydroxidech).

Při srážecích titracích dochází ke změně náboje primární vrstvy v **izoelektrickém bodě**. Ten však závisí na afinitě částic vylučované látky k aniontům a nemusí proto souhlasit s bodem ekvivalence. Např. při titraci iontů Γ roztokem AgNO_3 poutají částice AgI na svém povrchu pevněji ionty Γ , než ionty Ag^+ , takže v isoelektrickém bodě je v roztoku (titrovaném) menší rovnovážná koncentrace iontů Γ , než odpovídá bodu ekvivalence. To znamená současně, že k dosažení *izobodu* je třeba znatelného přebytku titračního činidla proti ekvivalenci (bude vysvětleno početně v následující kapitole).

Se vznikem sraženiny vzniká heterogenní soustava, tvořená pevnou látkou a jejím nasyceným roztokem. Mezi oběma fázemi se při dané teplotě ustaví rovnováha, kterou znázorníme symbolicky takto:



kde A(s) představuje pevnou fázi a A(l) maximální rozpuštěné množství látky A při dané teplotě, které charakterizuje tzv. **stav nasycení**. Toho lze dosáhnout při rozpouštění dobře rozpustné, ale i málo rozpustné látky v daném rozpouštědle, zejména ve vodě. Ze závislosti rozpustnosti látek na teplotě plyne, že změna teploty bude ovlivňovat uvedenou dynamickou rovnováhu ve prospěch vzniku další tuhé fáze, někdy však také ve prospěch dalšího rozpouštění tuhé fáze.

Uvažujeme-li vylučování pevné fáze z nasyceného roztoku dobře rozpustné látky, označujeme tento děj jako **krystalizaci**. Vylučování z nasycených roztoků málo rozpustných látek označujeme jako **srážení**.

Rychlost růstu krystalů (tj. změna koncentrace složky v roztoku) je funkcí koncentrace:

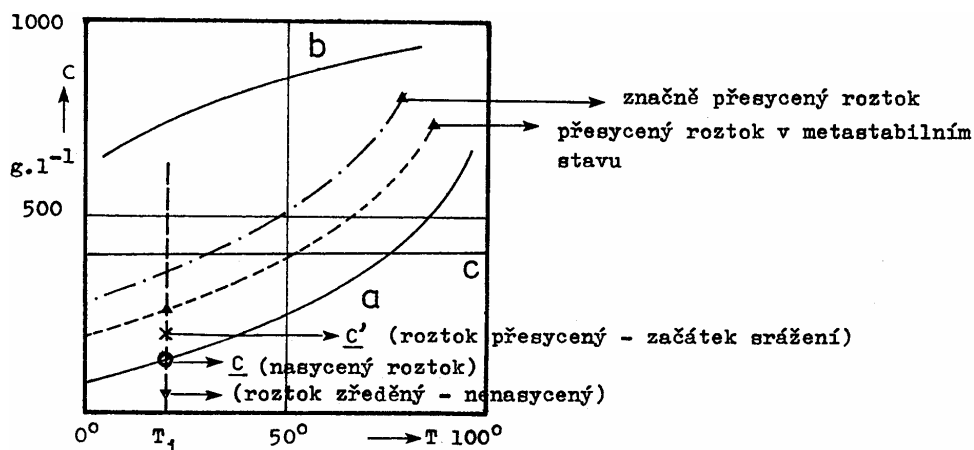
$$\frac{dc}{dt} = -k \cdot S \cdot (c - c_r)^n$$

(kde k a n jsou konstanty, S je velikost povrchu krystalů, c_r je rozpustnost (rovnovážná koncentrace) a c je koncentrace složky v čase t) resp. funkcí relativního přesycení roztoku (Weimarnův vztah):

$$\frac{dc}{dt} = -k \frac{c - c_r}{c_r}$$

Poměr $(c - c_r)/c_r$ představuje relativní přesycení roztoku.

Závislost rozpustnosti látky na teplotě vyjadřuje graficky **křivka nasycenosti roztoku** (závislost rozpustnosti dané látky na teplotě).



Na obrázku jsou znázorněny tři rozdílné průběhy křivky nasycenosti. Křivka (a) i (b) přísluší látkám, jejichž rozpustnost s teplotou stoupá (při rozpouštění teplo spotřebovávají), křivka (c) přísluší látce, jejíž rozpustnost není teplotou ovlivněna (příkladem je NaCl). Pro teplotu T_1 jsou vedle křivky nasycenosti (a) určité látky znázorněny křivky přesycených roztoků téže látky.

Z uvedeného grafu je zřejmé, že rychlost vylučování je přímo úměrná relativnímu přesycení a určuje současně i rychlost nukleace.

Pro srážení lze shrnout následující podmínky:

- a) ve zředěných roztocích vzniká malý počet nukleí, sraženina se tvoří pomalu, krystaly jsou větší a čistší, 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, pH a pod. lze změnit značně i rozpustnost.

Z uvedených poznatků plyne, že bez ohledu na chemické složení vylučovaných látek závisí vlastnosti sraženiny především na podmínkách srážení.

Častým jevem při tvorbě sraženin je jejich znečišťování (koprecipitace neboli spolusrážení), které je většinou nežádoucí. Příčinou znečištění může být:

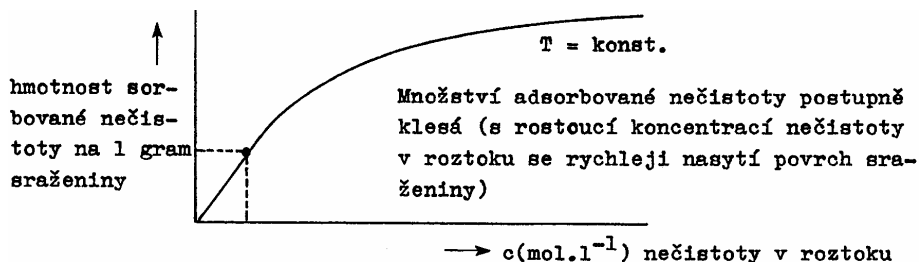
- 1) **Adsorpce** - v sekundární vrstvě se snadno zaměňují ionty v závislosti na rozpustnosti možných solí. To znamená, že na povrchu sraženiny se mohou sorbovat anionty nebo kationty cizích látek a různou měrou znečišťovat povrchově sraženinu.

Závislost adsorpce na koncentraci cizích látek v roztoku vyjadřuje Freundlichova adsorpční izoterma, podle níž je množství naadsorbovaných nečistot při dané teplotě dáno vztahem:

$$x = K \cdot c^{1/n} \quad (T = \text{konst.})$$

kde K a n jsou konstanty závislé na charakteru rozpouštědla, sraženiny i rozpouštěné látky (n je vždy < 1). Uvedený tvar adsorpční izotermy znamená, že množství látky (nečistoty) adsorbované jedním gramem sraženiny je exponenciálně závislé na koncentraci c této látky v roztoku. Z grafického průběhu adsorpční

izotermie je zřejmé, že tato závislost platí pouze pro malé koncentrace nečistot:



2) **Okluze** - je způsobena mechanickým strháváním nečistot během srážení, případně uzavíráním nečistot a matečného louhu do narůstajících krystalů - **inkluzie**. Na rozdíl od naadsorbovaných nečistot není snadné okludované neb inkludované nečistoty vymýt. Obvykle se odstraňují přesrážením.

3) **Izomorfie** - je charakterizována tvorbou směsných krystalů, např. AgCl-AgBr nebo $\text{Ca(COO)}_2\text{-Mg(COO)}_2$. Podmínkou izomorfie je přítomnost dvou iontů stejného náboje a přibližně stejného iontového poloměru, které se proto mohou v krystalové mřížce zastupovat, i když zcela nestechiometricky. Izomorfie je často provázena vznikem intenzívně zbarvených krystalů v důsledku deformace krystalové mřížky. V takových případech je využívána v analytické chemii např. pro kvalitativní důkaz stop kationtu ve zkoumaném roztoku (Montequiho činidlo).

4) **Dodatečné srážení** - označované též jako **indukované** srážení - bývá způsobeno zvýšenou koncentrací srážedla na povrchu sraženiny v důsledku jeho adsorpce. Koncentrace účinného iontu srážení je pak příčinou překročení součinu rozpustnosti nežádoucí látky a prisrážení doprovodného iontu. Příkladem je vysrážení bílého ZnS na povrchu černého HgS v kyselém prostředí, v němž se samotný ZnS nevylučuje.

Podobně jako izomorfie je v analytické chemii využíváno pro speciální případy také adsorpce, která je, jak bylo ukázáno, ve vážkové analýze naprosto nežádoucí. Jde např. o vybarvování sraženin hydroxidů v kvalitativní analýze. Výrazně se takto vybarvuje sraženina hydroxidu hořečnatého některými organickými látkami, zejména magnesonem (2,4-dihydroxy-4'-nitroazobenzen) intenzívně modře, chinalizarinem (1,2,5,8-tetrahydroxyanthrachinon) chrpově modře, titanovou žlutí intenzívně červeně. Obvykle je příčinou vybarvení hydroxidu hořečnatého tvorba laků v důsledku adsorpce organického barviva na povrchu gelovitého Mg(OH)_2 .

Jiným příkladem využití adsorpce je nakoncentrování stopových koncentrací sledovaného iontu na povrchu vhodné sraženiny. Po izolaci sraženiny a jejím rozpuštění se získá roztok nakoncentrovaného vzorku (např. prisrážení stop Pb^{2+} na povrchu CaCO_3 při stanovení olova ve vodách).

5.2 Rovnováha srážecích reakcí

Při srážecích reakcích se ustavuje rovnováha mezi nasyceným roztokem elektrolytu v polárním rozpouštědle (H_2O) a tuhou fází. Obvykle přechází tuhá fáze do roztoku za vzniku více složek (iontů). Pro obecný případ látky M_mA_n můžeme psát:



Dynamickou rovnováhu této reakce charakterizuje termodynamická rovnovážná konstanta ve tvaru:

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

která se zjednoduší za předpokladu jednotkové aktivity tuhé fáze na tvar:

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

označovaný jako **termodynamický součin rozpustnosti** látky M_mA_n .

Takto definovaný součin rozpustnosti platí pro určitou teplotu v nasyceném roztoku, který je ve styku s pevnou fází.

Na základě velmi nízkých koncentrací rozpuštěných látek v nasycených roztocích lze aktivity nahradit rovnovážnými koncentracemi (symboly v hranatých závorkách) a psát:

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

$(K_S)_c$ označujeme jako **koncentrační** neboli **stechiometrický součin rozpustnosti látky** $M_m A_n$. Je definován pro určitou teplotu a iontovou sílu I .

Podmínkou pro vznik sraženiny je překročení součinu iontových koncentrací. Pro náš obecný případ platí (pro jednoduchost jsou vynechány náboje iontů):

- 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 bude vznikat tak dlouho, až se ustaví rovnováha mezi roztokem a pevnou fází, tzn. kdy platí:

$$(K_S)_c = [M]^m \cdot [A]^n$$

Znalost součinu rozpustnosti umožní výpočet molární rozpustnosti málo rozpustného elektrolytu v čisté vodě i v roztocích s nadbytečným srážedlem, rozpustnost za přítomnosti látek, které vyvolávají vedlejší reakce, např. protolytické nebo komplexotvorné. Naopak lze ze známé molární rozpustnosti elektrolytu vypočítat součin rozpustnosti.

V příloze jsou uvedeny hodnoty součinů rozpustnosti některých skupin vybraných málo rozpustných látek při 25°C.

5.2.1 Výpočet rozpustnosti málo rozpustných elektrolytů

V nasyceném vodném roztoku málo rozpustného elektrolytu $M_m A_n$ předpokládáme vznik iontů podle disociační reakce:



Molární rozpustnost c látky $M_m A_n$ (počet molů rozpuštěných v 1 litru roztoku) můžeme vypočítat ze známého součinu rozpustnosti na základě rovnovážných koncentrací vzniklých iontů, pro které platí (bez nábojů):

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

Dosazením do součinu rozpustnosti získáme vztah:

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

a dále pro molární rozpustnost látky $M_m A_n$:

$$c = \sqrt[m+n]{\frac{K_{S,c}}{m^m \cdot n^n}}$$

Uvedený vztah mezi součinem rozpustnosti a rozpustností látky $M_m A_n$ platí pouze v nasyceném roztoku čistého elektrolytu, kde nejsou přítomny cizí ionty. Praktická aplikace odvozeného vztahu mezi $(K_S)_c$ a rozpustností c vyplýve z následujících příkladů.

I. Výpočet molární rozpustnosti

Příklad: Vypočítejte molární rozpustnost AgCl ve vodě, je-li hodnota součinu rozpustnosti při 25°C $(K_S) = 1,8 \cdot 10^{-10}$; mol.hmot. AgCl je 143,32 g.mol⁻¹.

Řešení: Chlorid stříbrný se rozpouští podle rovnice



Při rozpouštění c molů AgCl vznikne rovněž c molů Ag⁺ a c molů Cl⁻.

Mezi součinem rozpustnosti a rozpustností AgCl platí.

$$K_S(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = c \cdot c = c^2$$

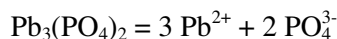
Pro molární rozpustnost AgCl můžeme psát:

$$c(\text{AgCl}) = \sqrt{K_S} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

Rozpustnost má hodnotu: $m(\text{AgCl}) = 1,34 \cdot 10^{-5} \cdot 143,32$; $m(\text{AgCl}) = 1,92 \cdot 10^{-3} \text{ g.l}^{-1}$

Příklad: Vypočítejte molární rozpustnost $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ o mol. hmotnosti $811,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, je-li hodnota K_S při 25°C $8 \cdot 10^{-43}$.

Řešení: Rozpouštění fosforečnanu olovnatého vystihuje rovnice



podle níž z c molů $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ vznikne $3c$ molů Pb^{2+} a $2c$ molů PO_4^{3-} . Dosazením do součinu rozpustnosti fosforečnanu olovnatého obdržíme vztah:

$$K_S(\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2) = [\text{Pb}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3c)^3 \cdot (2c)^2 = 108 c^5$$

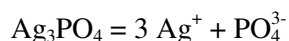
ze kterého vypočteme molární rozpustnost c :

$$c = \sqrt[5]{\frac{K_S}{108}} = \sqrt[5]{\frac{8 \cdot 10^{-43}}{108}} = 1,49 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ tj. } 1,21 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$$

II. Výpočet součinu rozpustnosti

Příklad: Vypočítejte součin rozpustnosti Ag_3PO_4 (mol.hmot. 418,58), obsahuje-li 1 litr nasyceného roztoku $6,72 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ této soli.

Řešení: Fosforečnan stříbrný se rozpouští podle rovnice:



to znamená, že z c molů Ag_3PO_4 vznikne $3c$ molů Ag^+ a c molů PO_4^{3-} iontu.

Mezi součinem rozpustnosti a rozpustností proto platí vztah:

$$K_S(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = [\text{Ag}^+]^3 [\text{PO}_4^{3-}] = (3c)^3 \cdot c = 27 c^4$$

V nasyceném roztoku Ag_3PO_4 je rozpuštěno $6,72 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, takže látková koncentrace má hodnotu:

$$c = m / M = 6,72 \cdot 10^{-3} / 418,58 = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Pro výpočet K_S pak platí:

$$K_S(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 27 \cdot (1,6 \cdot 10^{-5})^4 = 1,8 \cdot 10^{-18}$$

Příklad: Vypočítejte hodnotu součinu rozpustnosti síranu barnatého, je-li při teplotě 25°C ve 300 ml nasyceného roztoku této soli rozpuštěno 0,729 mg (mol.hmot. je 233,40).

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

$$c = (7,29 \cdot 10^{-4} \cdot 1) / (233,4 \cdot 0,3) = 1,041 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}; \quad K_S(\text{BaSO}_4) = c^2 = 1,084 \cdot 10^{-10}$$

Z příkladů je zřejmé, že k posouzení rozpustnosti dvou rozdílných látek nestačí porovnání jejich součinů rozpustnosti. Na příkladu AgCl a Ag_3PO_4 vidíme, že přes podstatně větší součin rozpustnosti AgCl ($1,8 \cdot 10^{-10}$) jde o látku méně rozpustnou, než je Ag_3PO_4 ($1,8 \cdot 10^{-18}$). Rozhodující je vztah mezi součinem rozpustnosti a molární rozpustností příslušné látky, který vždy závisí na stechiometrii této látky. U látek stejné stechiometrie (AgCl a AgBr) lze naproti tomu posoudit jejich rozpustnost pouhým porovnáním součinu rozpustnosti (AgBr přísluší tisíckrát menší součin rozpustnosti, tzn. přibližně dvacetkrát menší rozpustnost).

5.2.2 Ovlivňování rozpustnosti

Z definice součinu rozpustnosti vyplývá, že heterogenní systém tuhá fáze - nasycený roztok je v rovnováze potud, pokud nepřidáme k roztoku některý z iontů tvořících sraženinu, nebo ionty cizí, např. komplexotvorné. Přídavek některé z uvedených látek změní rozpustnost látky $M_m A_n$.

5.2.2.1 Vliv nadbytku některého z iontů tvořících sraženinu

Zvýšíme-li při srážení nerozpustné látky koncentraci iontu tvořícího sraženinu, např. nadbytkem srážedla, porušíme rovnováhu mezi tuhou fází a roztokem a v souladu s Guldberg-Waagovým zákonem se projeví nadbytek srážedla potlačením disociace rozpuštěného podílu a zvýšením koncentrace nedisociovaných molekul. Při dané teplotě se roztok přesytí a nedisociovaná část se vyloučí z roztoku ve formě sraženiny.

Jinými slovy - zmenšila se rozpustnost látky.

Uvažujme jako příklad nasycený roztok AgCl při teplotě 20°C, v němž je koncentrace iontů Cl^- a Ag^+ stejná a má hodnotu

$$K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10} = c^2; \quad c = \sqrt{K_s} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} = [\text{Ag}^+]$$

Zvýšíme-li koncentraci iontu Ag^+ přidavkem přebytku roztoku stříbrné soli na hodnotu $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$, způsobí zvýšení koncentrace Ag^+ iontů snížení koncentrace iontů Cl^- . Platí:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10} \Rightarrow 1 \cdot 10^{-4} [\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10} \Rightarrow [\text{Cl}^-] = \mathbf{1,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}}$$

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

Příklad: Porovnejte rozpustnost fosforečnanu olovnatého $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ v jeho nasyceném vodném roztoku a v roztoku s koncentrací iontu PO_4^{3-} 0,1 mol.l⁻¹. $K_s = 8 \cdot 10^{-43}$, mol.hmot. $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ je 811,5.

Řešení: a) v nasyceném roztoku $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ platí mezi součinem rozpustnosti a rozpustností fosforečnanu vztah:

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3c)^3 (2c)^2 = 108 c^5$$

a pro molární rozpustnost $c = \mathbf{1,49 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}}$

Rozpustnost vyjádřená v gramech na litr roztoku je: $c \cdot M = \mathbf{1,21 \cdot 10^{-6} \text{ g.l}^{-1}}$

b) v roztoku s nadbytečným iontem PO_4^{3-} platí:

$$[\text{Pb}^{2+}]^3 = K_s / [\text{PO}_4^{3-}]^2 = 8 \cdot 10^{-41} / 0,1^2 = 8 \cdot 10^{-41} \text{ mol.l}^{-1}; \quad [\text{Pb}^{2+}] = \mathbf{4,31 \cdot 10^{-14} \text{ mol.l}^{-1}}$$

Molární rozpustnost fosforečnanu olovnatého $c[\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2] = 1/3 [\text{Pb}^{2+}]$, tj. $1,436 \cdot 10^{-14} \text{ mol.l}^{-1}$, tj. $\mathbf{1,165 \cdot 10^{-11} \text{ g.l}^{-1}}$.

Ze získaných výsledků je patrné, že přebytkem iontu PO_4^{3-} se mnohonásobně zmenšila rozpustnost fosforečnanu olovnatého.

Tohoto poznatku se využívá ve vážkové analýze k dosažení kvantitativního vysrážení stanovovaného iontu.

Teoreticky lze vliv přebytku stejnojmenného iontu zobecnit následující úvahou: Přídavek přebytku aniontu ve formě soli NaA k nasycenému roztoku látky M_mA_n zvýší koncentraci aniontu nad sraženinou přibližně na hodnotu analytické koncentrace přidaného aniontu, takže platí

$$[\text{A}] \approx c(\text{NaA})$$

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

$$K_s(\text{M}_m\text{A}_n) = [\text{M}]^m \cdot [\text{A}]^n = [\text{M}]^m \cdot c(\text{NaA}) \quad [\text{M}] = \sqrt[m]{\frac{K_s}{c(\text{NaA})^n}}$$

Rozpustnost látky M_mA_n je pak dána vztahem:

$$c(\text{M}_m\text{A}_n) = \frac{[\text{M}]}{m} = \frac{1}{m} \sqrt[m]{\frac{K_s}{c(\text{NaA})^n}}$$

Uvedený vztah platí jen teoreticky. Skutečná rozpustnost je silně ovlivněna vedlejšími reakcemi a její hodnota je obvykle podstatně vyšší.

5.2.2.2 Vliv pH na rozpustnost

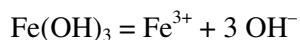
Mnoho kationtů tvoří málo rozpustné sloučeniny, jejichž vylučování může být ovlivněno úpravou pH. Jsou to především hydroxidy kovových iontů a kovové soli slabých, vícesytných kyselin, zejména sulfidy a uhličitany.

Vliv pH na vylučování hydroxidů je patrný z definice jejich součinů rozpustnosti. Naproti tomu vliv pH na vylučování sulfidů vyplývá ze závislosti koncentrace účinných iontů srážení, tj. iontů S^{2-} , resp. SH^- na

koncentraci protonů, jak plyne z definice disociační konstanty sulfátu.

Nerozpustné hydroxidy

Uvažujme hydroxid železitý $\text{Fe}(\text{OH})_3$, který se nepatrně rozpouští ve vodě za vzniku iontů Fe^{3+} a OH^- podle disociační rovnice:



Součin rozpustnosti je definován vztahem

$$K_s[\text{Fe}(\text{OH})_3] = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 3,7 \cdot 10^{-40}$$

a dovolí jednoduchý výpočet pH pro začátek srážení a pH pro kvantitativní vyloučení hydroxidu železitého. Předpokládejme roztok železitě soli o látkové koncentraci $c(\text{Fe}^{3+}) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. Ze součinu rozpustnosti plyne pro výpočet rovnovážné koncentrace iontu OH^- :

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_s}{[\text{Fe}^{3+}]}} = 3,33 \cdot 10^{-13} \text{ mol.l}^{-1}; \quad \text{pOH} = 12,48 \quad \text{a} \quad \text{pH} = 1,52$$

Zjistili jsme, že při $\text{pH} = 1,52$ začíná vylučování $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Považujeme-li za mezní koncentraci pro kvantitativní vyloučení jakékoli látky její zbytkovou koncentraci v roztoku $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$, vypočteme snadno pH , při němž je iont železitý z roztoku kvantitativně vysrážen:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_s}{10^{-6}}} = 7,18 \cdot 10^{-12} \text{ mol.l}^{-1}; \quad \text{pH} = 2,86$$

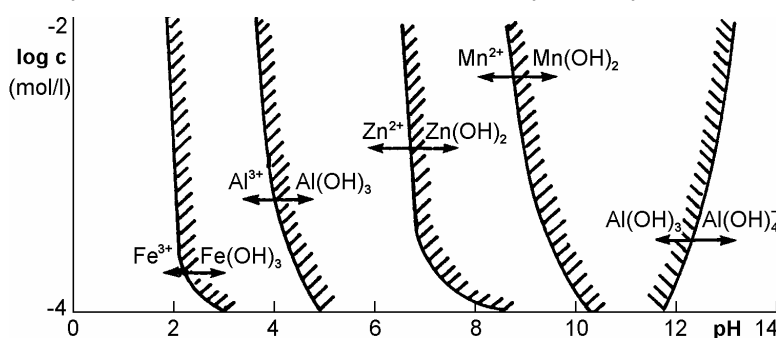
Analogicky můžeme vypočítat pH pro počátek srážení hydroxidu hořečnatého z jeho roztoku o látkové koncentraci $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$:

$$K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1,2 \cdot 10^{-11};$$

$$[\text{OH}^-] = 3,35 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}; \quad \text{pOH} = 5,47 \quad \text{a} \quad \text{pH} = 8,52.$$

Porovnáním hodnot pH pro vylučování obou hydroxidů zjišťujeme, že vhodně voleným prostředím lze oddělit ionty Fe^{3+} od iontů Mg^{2+} ve formě jejich hydroxidů. Prakticky lze přidávkem urotropinu upravit pH na hodnotu 5,5 až 6, kdy je z roztoku $\text{Fe}(\text{OH})_3$ kvantitativně vysrážen, avšak k vysrážení $\text{Mg}(\text{OH})_2$ je třeba zvýšit pH alkalickým hydroxidem na hodnotu přibližně 11.

Podobně je možno pomocí vhodných pufrů dělit směsi různých kovových iontů ve formě hydroxidů nebo zvolit pH pro selektivní vysrážení určitého iontu ze směsi s rušivými ionty.



Závislost vylučování některých hydroxidů na pH

Z obrázku je možno vyčíst vhodné pH pro dělení iontů Fe^{3+} od iontů Zn^{2+} , Mn^{2+} i obor pH , v němž lze oddělit ionty Fe^{3+} od hliníku ve formě komplexního iontu $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

Ne vždy se dosáhne přebytkem srážedla (např. NaOH , NH_4OH) zmenšení rozpustnosti hydroxidu kovu a jeho kvantitativního vysrážení. Jde zejména o amfoterní hydroxidy $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ a pod., které přebytkem alkalického hydroxidu tvoří hydroxokomplexy rozpustné ve vodě. Při srážení iontů Zn^{2+} se ještě mohou tvořit amminkomplexy s nadbytečným amoniakem. V těchto případech je proto třeba pečlivě volit srážedlo i vhodné pH pro kvantitativní srážení. Pro oddělení iontů Al^{3+} od iontů Zn^{2+} je optimální pH urotropinového pufru (5,5 až 5,8), při němž se vyloučí kvantitativně samotný $\text{Al}(\text{OH})_3$.

V následující tabulce jsou uvedeny některé experimentální a vypočtené hodnoty pH , potřebné pro kvantitativní vysrážení vybrané skupiny hydroxidů:

	Fe(OH) ₃	Al(OH) ₃	Zn(OH) ₂	Pb(OH) ₂	Mn(OH) ₂
pH experiment	3	5	6,5	7,0	10,5
pH výpočet	3,1	-	8,4	6,3	11,5

Nerozpustné sulfidy

Sulfidy představují soli slabé kyseliny H_2S , která disociuje ve vodných roztocích podle rovnice:



Jednotlivým disociačním stupňům přísluší odpovídající disociační konstanty:

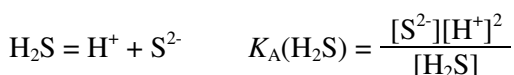
$$K_1 = \frac{[HS^-][H^+]}{[H_2S]} \quad K_2 = \frac{[S^{2-}][H^+]}{[HS^-]}$$

Výsledná konstanta, definovaná vztahem:

$$K_A(H_2S) = K_1 \cdot K_2 \frac{[S^{2-}][H^+]^2}{[H_2S]} \approx 10^{-22}$$

ukazuje, že účinná koncentrace iontů S^{2-} bude závislá na kyselosti roztoku. Snížením koncentrace protonů se zvýší koncentrace S^{2-} , takže ve slabě kyselém, neutrálním nebo slabě zásaditém roztoku jsou příznivější podmínky pro vylučování sulfidů. V kyselých roztocích se budou vylučovat pouze sulfidy kovů s velmi nízkými hodnotami součinů rozpustnosti, u nichž jsou tyto hodnoty překročeny už za přítomnosti nízkých koncentrací iontů S^{2-} .

Pro odvození vztahu, dovolujícího výpočet optimálního pH pro srážení sulfidu určitého kovu, vyjdeme z příslušného součinu rozpustnosti a z disociační konstanty sulfátu:



Z disociační konstanty sulfátu obdržíme po dosazení ze součinu rozpustnosti pro $[H^+]$:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_A(H_2S) \cdot [H_2S] \cdot [M^{2+}]}{K_S(MS)}}$$

Využití odvozeného vztahu ukážeme na výpočtu pH , při němž je kvantitativně vysrážen sulfid kadmátový.

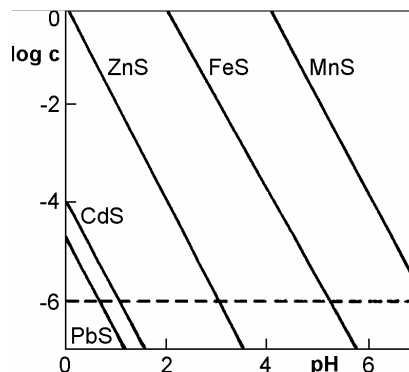
$$c(Cd^{2+}) = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \text{ (předpokládaná zbytková koncentrace iontu } Cd^{2+})$$

$$K_S(CdS) = 2,5 \cdot 10^{-27}; \quad K_A(H_2S) = 1 \cdot 10^{-22}; \quad [H_2S] = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-22} \cdot 10^{-1} \cdot 10^{-6}}{2,5 \cdot 10^{-27}}} = 6,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}; \quad \mathbf{pH = 1,2}$$

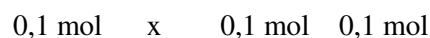
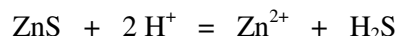
Názorně je ukázán vliv pH na rozpustnost vybraných sulfidů v nasyceném roztoku sulfátu při 20°C na následujícím obrázku. Na ose (Y) je uveden logaritmus molární koncentrace kovových iontů, jejichž sulfidům přísluší tyto přímky:

Z grafu lze vyčíst, že při pH 1 jsou z roztoku již kvantitativně vysráženy PbS a CdS, které však nelze za těchto podmínek vzájemně oddělit. Zároveň je z grafu patrné, že při zachování odpovídajících hodnot pH lze oddělit ve formě sulfidů ionty Pb^{2+} od iontů Fe^{2+} nebo ionty Zn^{2+} od Mn^{2+} . Naproti tomu nelze oddělit ionty Fe^{2+} od iontů Mn^{2+} v podobě jejich sulfidů.



Analogicky lze kombinací součinu rozpustnosti s disociační konstantou sulfátu vypočítat např. potřebné množství kyseliny k rozpuštění určitého množství sulfidu. Jako příklad zvolíme rozpouštění 0,1 molu ZnS v minerální kyselině na celkový objem 1 litru roztoku.

Předpokládejme, že rozpouštění ZnS probíhá podle rovnice:



$$K_A(\text{H}_2\text{S}) = 1.10^{-22}; [\text{H}_2\text{S}] = 1.10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}; [\text{Zn}^{2+}] = 1.10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}; K_S(\text{ZnS}) = 4,5.10^{-24}$$

Pro výpočet potřebné kyseliny platí:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{1.10^{-22} \cdot 0,1^2}{4,5.10^{-24}}} = 0,47 \text{ mol.l}^{-1}$$

Obdobné vztahy lze aplikovat pro vyjadřování závislosti pH na vylučování nebo rozpouštění uhličitánů, resp. šřavelanů.

5.2.2.3 Vliv tvorby komplexů na rozpustnost

Při srážení některých kovových iontů srážedlem, které obsahuje komplexotvorný ligand, může docházet k nežádoucímu jevu (zejména ve vážkové analýze), kdy se přechodně utvořená sraženina nadbytkem srážedla rozpouští za vzniku komplexu. Příkladem je srážení amfoterních hydroxidů, které snadno přecházejí na příslušné hydroxokomplexy (např. srážení $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ a pod.).

Na tomto místě uvedeme další příklady komplexotvorných aniontů, které vytvářejí s kovovými ionty koordinační sloučeniny. Jsou to kyanidy, thiokyanatany, chloridy a jodidy, které tvoří v první fázi málo rozpustné, často výrazně zbarvené sraženiny, ve druhé fázi však nadbytkem srážedla přecházejí do roztoku. Např. při srážení iontů Ag^+ roztokem kyanidu vzniká nejprve bílá sraženina AgCN , která v nadbytku KCN přechází na rozpustný komplexní ion $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. Podobně sráží ionty chloridové bílý AgCl , případně PbCl_2 , tvořící s přebytečnými ionty Cl^- rozpustné komplexy $[\text{AgCl}_2]^-$ nebo $[\text{PbCl}_4]^{2-}$.

Analyticky využívaná je např. reakce jodidu s ionty rtuťnatými vedoucí nejprve ke vzniku červené sraženiny HgI_2 , který se v nadbytku KI rozpouští na prakticky bezbarvý komplexní ion $[\text{HgI}_4]^{2-}$, který je podstatou Nesslerova činidla pro důkaz amoniaku a amonných solí.

Některá komplexotvorná činidla rozpouštějí málo rozpustné sloučeniny za tvorby komplexu, aniž by v první fázi tvořila sama sraženiny. Typickým příkladem je již dříve diskutovaný chelaton 3, který rozpouští sraženinu BaSO_4 za tvorby chelatonátu barnatého.

Amoniak má schopnost rozpouštět AgCl za vzniku komplexního iontu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ již ve zředěném stavu. Pomocí součinu rozpustnosti AgCl a konstanty stability amminkomplexu stříbra bychom snadno dokázali, že v nasyceném roztoku AgCl , který je ve styku s pevným AgCl , je dostatečná koncentrace iontů Ag^+ , aby se mohl zmíněný amminkomplex stříbra utvořit. Tím současně zdůvodníme, proč se z amoniakálního roztoku stříbrného iontu nemůže vysrážet AgCl , na rozdíl od AgBr nebo AgI , jejichž rozpustnost ve vodě je tak malá, že koncentrace volných iontů Ag^+ v amoniakálním roztoku je dostatečná pro překročení součinu rozpustnosti obou halogenidů stříbrných ($K_S(\text{AgBr}) = 4,9.10^{-13}$; $K_S(\text{AgI}) = 8,3.10^{-17}$).

Vliv komplexotvorného činidla na srážecí rovnováhu dokážeme jednoduchým výpočtem na následujících dvou příkladech.

1) Předpokládejme roztok kademnaté soli, z něhož působením nasyceného roztoku sulfátu snadno vysrážíme žlutý CdS , působením alkalického hydroxidu vyloučíme $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Převědeme-li ionty kademnaté do kyanokomplexu $[\text{Cd}(\text{OH})_4]^{2-}$, poklesne za přítomnosti mírného nadbytku ligandu OH^- rovnovážná koncentrace volných iontů Cd^{2+} na hodnotu, která dovoluje pouze vysrážení CdS , nikoliv však $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Zjednodušený výpočet provedeme za těchto podmínek:

$$\begin{array}{lll} c(\text{Cd}^{2+}) = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} & [\text{CN}^-] = 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1} & c(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1} \\ K_S(\text{CdS}) = 10^{-29} & K_S(\text{Cd}(\text{OH})_2) = 4.10^{-15} & \beta_4(\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}) = 10^{-17} \end{array}$$

Vzhledem k dostatečné stabilitě kyanokomplexu kadmia můžeme předpokládat, že rovnovážná

koncentrace komplexního iontu se rovná analytické koncentraci iontu Cd^{2+} , takže platí.

$$[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}] = c(\text{Cd}^{2+}) = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

Rovnovážnou koncentraci volných iontů kademnatých v kyanidovém roztoku o koncentraci $[\text{CN}^-] = 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ vypočteme z konstanty stability:

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]}{\beta_4 \cdot [\text{CN}^-]^4} = \frac{10^{-2}}{10^{17} \cdot (0,1)^4} = 1 \cdot 10^{-22} \text{ mol.l}^{-1}$$

Výsledek dokazuje, že při srážení nasyceným roztokem sulfátu ve vodě, jehož koncentrace nepřestoupí obvykle hodnotu $10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$, dosáhneme překročení součinu iontových koncentrací CdS a tím i jeho vysrážení ($[\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 10^{-23} > K_s$). Působením alkalického hydroxidu se však nepodaří vysrážet $\text{Cd}(\text{OH})_2$, neboť žádným reálným přebytkem hydroxidu nedosáhneme překročení součinu iontových koncentrací, odpovídajícího součinu rozpustnosti.

2) Ve druhém případě ukážeme vliv komplexotvorného činidla pro účely **stínění (maskování)** při srážecí reakci.

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

Výpočet provedeme na základě těchto údajů:

$$\begin{aligned} c(\text{Zn}^{2+}) = c(\text{Ni}^{2+}) &= 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} & K_s(\text{ZnS}) &= 4,5 \cdot 10^{-24} & K_s(\text{NiS}) &= 3 \cdot 10^{-19} \\ \beta_4(\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}) &= 10^{22} & \beta_4(\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}) &= 8,3 \cdot 10^{17} \end{aligned}$$

Předpokládáme přbytek ligandu o koncentraci $[\text{CN}^-] = 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ a výslednou koncentraci nadbytečného sulfátu $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$.

Předpokládáme dále, že rovnovážné koncentrace obou kyanokomplexů jsou rovny analytické koncentraci jednotlivých kovových iontů, tj. $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. Za těchto podmínek vypočteme z příslušných konstant stability kyanokomplexu rovnovážné koncentrace volných iontů Zn^{2+} a Ni^{2+} :

$$\begin{aligned} [\text{Zn}^{2+}] &= \frac{[\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}]}{\beta_4 \cdot [\text{CN}^-]^4} = \frac{10^{-2}}{8,3 \cdot 10^{17} \cdot (0,1)^4} = 1,2 \cdot 10^{-16} \text{ mol.l}^{-1} \\ [\text{Ni}^{2+}] &= \frac{[\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}]}{\beta_4 \cdot [\text{CN}^-]^4} = \frac{10^{-2}}{10^{22} \cdot (0,1)^4} = 1 \cdot 10^{-20} \text{ mol.l}^{-1} \end{aligned}$$

Podmínkou pro vysrážení ZnS , resp. NiS je překročení jejich součinu rozpustnosti, což je splněno pouze u sulfidu zinečnatého ($[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-17} > K_s(\text{ZnS})$) nikoliv však u sulfidu nikelnatého ($[\text{Ni}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 10^{-21} < K_s(\text{NiS})$).

Uvedeného způsobu maskování využíváme při kvalitativním důkazu iontů zinečnatých za přítomnosti rušivých iontů Ni^{2+} .

5.2.2.4 Vedlejší reakce a podmíněný součin rozpustnosti

V předešlých odstavcích bylo ukázáno, že ionty málo rozpustného elektrolytu, vznikající jeho disociací, mohou podléhat vedlejším reakcím a tím ovlivňovat rozpustnost tohoto elektrolytu. Vedlejší reakce (komplexotvorné nebo protolytické) zpravidla způsobují zvýšené rozpouštění sraženiny, aby byla znovu ustavena rovnováha mezi pevnou fází a roztokem.

Pro charakterizaci vlivu vedlejších reakcí na srážecí rovnováhu je proto účelné definovat místo stechiometrického nebo termodynamického součinu rozpustnosti tak zvaný **podmíněný součin rozpustnosti K_s'** .

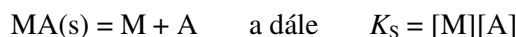
Uvažujme obecně málo rozpustný elektrolyt M_mA_n , pro který definujeme podmíněný součin rozpustnosti ve tvaru:

$$(K_s)_{\text{podmíněný}} \equiv (K_s)' = [\text{M}]^m [\text{A}]^n$$

platný pro dané experimentální podmínky.

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

Pro hlavní rozpouštěcí rovnováhu jednoduché látky typu MA můžeme psát:



Částice M se může za přítomnosti dostatečné koncentrace hydroxidových iontů podílet na vedlejší hydrolytické reakci za vzniku částic $M(OH)$, $M(OH)_2 \dots M(OH)_x$, vesměs rozpustných. Za přítomnosti amoniaku mohou v důsledku amonolýzy vznikat amminkomplexy $M(NH_3)$, $M(NH_3)_2 \dots M(NH_3)_y$. Oba typy vedlejších reakcí jsou tedy závislé na pH .

V dostatečně kyselém prostředí může naopak docházet k protonizaci částice A za vzniku různě protonizovaných forem, např. HA , $H_2A \dots H_xA$.

Podmíněné koncentrace částic M a A pak definujeme následovně:

$$[M'] = [M] + [M(OH)] + [M(OH)_2] + \dots + [M(NH_3)] + [M(NH_3)_2] = [M] \cdot \alpha_{M(OH^-, NH_3)}$$

$$[A'] = [A] + [HA] + [H_2A] + \dots = [A] \cdot \alpha_{A(H^+)}$$

kde α_M a α_A jsou **koeficienty podmíněných rovnováh**, vyjadřující míru vedlejších reakcí částice M s ionty OH^- , resp. NH_3 a částice A s ionty H^+ .

Pro výpočet podmíněného součinu rozpustnosti pak platí:

$$(K_S)_{\text{podm.}} = K_S \cdot \alpha_M \cdot \alpha_A$$

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

Neprobíhá-li ve sledovaném systému vedlejší reakce, má koeficient α hodnotu jedna, v opačném případě je $\alpha > 1$.

Z uvedeného plyne, že podmíněný součin rozpustnosti může dosáhnout maximálně hodnoty stechiometrického součinu rozpustnosti K_S , jak je zřejmé z logaritmického tvaru:

$$-\log(K_S)_{\text{podm.}} = -\log K_S - \log \alpha_M - \log \alpha_A$$

užívaného např. pro vyjadřování vlivu pH na rozpustnost elektrolytu. Graficky je např. zpracována závislost $-\log(K_S)_{\text{podm.}} = f(pH)$ pro různé hydroxidy, udávající vhodné rozpětí pH při jejich srážení.

5.3 Frakcionované srážení

Dostatečně rozdílná rozpustnost dvou nebo více elektrolytů, obsahujících jeden společný iont (kation nebo anion), umožňuje v některých případech jejich dělení tzv. **frakcionovaným srážením**.

Příkladem je frakcionované srážení halogenidových iontů dusičnanem stříbrným ve formě AgI , $AgBr$ a $AgCl$. Z hodnot jejich součinů rozpustnosti jednoznačně vyplývá, že nejméně rozpustný je AgI , který se proto vysráží nejdříve. Jako druhý se počne srážet $AgBr$ a nakonec se vyloučí nejrozpuštěnější z této řady - $AgCl$.

Podmínkou pro kvantitativní oddělení dvou iontů společným srážedlem je co největší rozdíl jejich součinů rozpustnosti.

Z poměru součinů rozpustnosti AgI a $AgCl$:

$$\frac{[Ag^+][Cl^-]}{[Ag^+][I^-]} = \frac{K_S(AgCl)}{K_S(AgI)} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{8,3 \cdot 10^{-17}} = 2,16 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$$

plyne, že při srážení stříbrnou solí dojde k selektivnímu vyloučení AgI . Teprve po dosažení poměru koncentrací obou aniontů $[Cl^-] : [I^-] = 2,16 \cdot 10^6 : 1$, to je prakticky při kvantitativním vysrážení AgI , nastane dalším přidáním iontu Ag^+ vylučování $AgCl$. Tato úvaha je však pouze teoretická, neboť i v tomto případě, kdy je splněna podmínka kvantitativního oddělení dvou látek, tj. rozdíl jejich součinů rozpustnosti alespoň o 6 řádů, bude AgI strhávat určité množství $AgCl$.

Naproti tomu dělení $AgCl$ a $AgBr$ bude v důsledku blízkých součinů rozpustnosti obou látek velmi nedokonalé a bude provázeno značným přisrážováním $AgCl$ do sráženiny $AgBr$ ještě před kvantitativním

vysrážením AgBr.

Opakem frakcionovaného srážení je **frakcionované rozpouštění**, při němž se obvykle uplatňuje vztah mezi součiny rozpustnosti směsi málo rozpustných látek a stability komplexních sloučenin, které při frakcionovaném rozpouštění vznikají. Jako příklad poslouží dělení AgCl, AgBr a AgI frakcionovaným rozpouštěním AgCl ve zředěném amoniaku, AgBr v koncentrovaném NH₃ od AgI, který se v amoniaku prakticky nerozpouští vůbec. K jeho převedení do roztoku je třeba užít komplexotvorného činidla, které tvoří s ionty Ag⁺ velmi stabilní komplex, např. KCN nebo Na₂S₂O₃.

5.4 Konverze sraženin

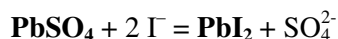
Princip konverze vysvětlujeme jako snahu o převedení určité málo rozpustné látky na látku ještě méně rozpustnou.

Obecně můžeme konverzi látky MA na látku MB popsat následujícím způsobem: látka MA je ve vodě velmi málo rozpustná za vzniku částic M⁺ a A⁻ podle rozpouštěcí rovnice

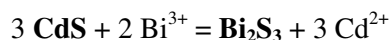


Přidáme-li k nasycenému roztoku této látky, který je ve styku s pevnou fází, aniont B⁻, tvořící s kationtem M⁺ méně rozpustnou látku MB, dojde k posunu rozpouštěcí rovnováhy směrem doprava a k postupnému rozpouštění pevné fáze. Při určitém množství iontu B⁻ se rozpustí všechna látka MA a vyloučí se elektrolyt MB.

Příkladem konverze je reakce síranu olovnatého s ionty I⁻, kterou lze sledovat vizuálně přeměnou bílého síranu olovnatého na žlutý jodid olovnatý ve smyslu reakce.



Podobně lze pevným sulfidem kademnatým ve vodné suspenzi vysrážet méně rozpustný sulfid bismutitý, což se opět projeví změnou zbarvení původní žluté suspenze na tmavohnědou vyloučeným Bi₂S₃ ve smyslu reakce:



Příklady pro seminární cvičení

1) Vypočítejte součiny rozpustnosti následujících látek z údajů o jejich rozpustnosti:

- | | |
|---|---------------------------|
| a) 17,8 mg BaCO ₃ (M _r = 197,37) je rozpuštěno ve 1000 ml roztoku | [8,1.10 ⁻⁹] |
| b) 6,06 mg MgNH ₄ PO ₄ (M _r = 137,34) rozpuštěno v 700 ml roztoku | [2,5.10 ⁻¹³] |
| c) 1,6.10 ⁻⁶ g AgI (M _r = 234,77) rozpuštěno v 1000 ml roztoku | [4,64.10 ⁻¹⁷] |
| d) 0,2608 g Ag ₂ CrO ₄ (M _r = 331,77) rozpuštěno v 6 litrech | [8,99.10 ⁻¹²] |
| e) 4,2 mg PbCl ₂ (M _r = 278,1) v 1 ml roztoku | [1,38.10 ⁻⁵] |
| f) 0,165 mg Pb ₃ (PO ₄) ₂ (M _r = 811,58) v 1200 ml roztoku | [1,5.10 ⁻³²] |
| g) 3,4.10 ⁻⁵ g Hg ₂ Cl ₂ (M _r = 472,09) ve 100 ml roztoku | [1,49.10 ⁻¹⁸] |
| h) 1,17.10 ⁻³ mol.l ⁻¹ Mg ²⁺ (M _r = 472,09) v 1000 ml nasyc. MgF ₂ | [6,4.10 ⁻⁹] |
| ch) 0,1595 g F ⁻ (M _r = 19) je obsaženo v 2000 ml nasyceného roztoku PbF ₂ | [3,7.10 ⁻⁸] |

2) Vypočítejte molární rozpustnost následujících látek za těchto podmínek:

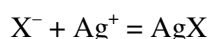
- a) AgCl v 0,01 M KNO₃ a v 0,01 M KCl, je-li K_s(AgCl) = 2.10⁻¹⁰ [1,41.10⁻⁵; 2,0.10⁻⁸]
- b) Ag₂S v roztoku o pH = 4, je-li K_s(Ag₂S) = 5,5.10⁻⁵¹, pK₁(H₂S) = 7,07; pK₂(HS⁻) = 14,92; [5,1.10⁻¹³]
- c) Ba(IO₃)₂ o mol.hm. 487,2 v následujících roztocích, obsahuje-li 200 ml nasyceného vodného roztoku o iontové síle I = 1,45.10⁻³ 47,1 mg jodičnanu: (1) v 0,1 M KNO₃ při I = 0,1 [7,7.10⁻⁴ mol.l⁻¹]; (2) v 0,03 M KIO₃ při I = 0,03 [1,07.10⁻⁶ mol.l⁻¹]; (3) v 0,03 M Ba(NO₃)₂ při I = 0,09 [1,19.10⁻⁴ mol.l⁻¹]
- d) PbSO₄ [K_s = 1,6.10⁻⁸] v roztocích (zanedbejte iontovou sílu): (1) 0,05 M Pb(NO₃)₂ [3,2.10⁻⁷ mol.l⁻¹]; (2) 10⁻⁴ M NaNO₃ [1,26.10⁻⁴ mol.l⁻¹]; (3) 10⁻³ M Na₂SO₄ [1,6.10⁻⁵ mol.l⁻¹]; (4) v čisté vodě [1,26.10⁻⁴ mol.l⁻¹]

3) Kolik g Pb²⁺ je obsaženo v 1 litru nasyceného roztoku Pb₃(PO₄)₂, jehož K_s = 8.10⁻⁴³? M_r(Pb) = 207,2. [9,26.10⁻⁷ g.l⁻¹]

- 4) Na kolik g poklesne obsah Pb^{2+} v 1 litru roztoku $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, je-li koncentrace iontu PO_4^{3-} 0,1 mol.l⁻¹? [8,9.10⁻¹² g.l⁻¹]
- 5) Jaká musí být koncentrace iontu PO_4^{3-} v roztoku, aby koncentrace Pb^{2+} v roztoku nad sraženinou $\text{Pb}_3(\text{NO}_4)_2$ klesla v porovnání s koncentrací ve vodném nasyceném roztoku o 4 numerické řády? [2,99.10⁻³ mol.l⁻¹]
- 6) Kolik mg Tl [204,37] přejde do roztoku, jestliže sedlina byla 3 krát dekantována 50 ml vody za předpokladu, že bylo vždy dosaženo rovnováhy mezi tuhou fází a roztokem? $K_s(\text{Tl}_2\text{CrO}_4) = 9,8.10^{-13}$. [3,83 mg]
- 7) Vypočítejte rozpustnost $\text{Al}(\text{OH})_3$ při pH = 4, je-li $K_s = 1.10^{-32}$. [1.10⁻² mol.l⁻¹]
- 8) Vypočítejte pH, při němž se z 0,1 M roztoku iontů Fe^{3+} , resp. iontů Mg^{2+} začínají vylučovat jednotlivé hydroxidy. $K_s[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 2.10^{-39}$; $K_s[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 1,1.10^{-11}$. [$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 1,43; $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 9,02]
- 9) Jaká koncentrace Mg^{2+} v mol.l⁻¹ může existovat v roztoku, který obsahuje 0,5 M NH_4Cl a 0,1 M NH_3 ? $K_A(\text{NH}_4^+) = 5,55.10^{-10}$ [0,85 mol.l⁻¹]
- 10) Jaká minimální koncentrace amonné soli (mol.l⁻¹) musí být v 1 litru roztoku, který obsahuje 0,1 mol Mg^{2+} a 0,6 mol NH_3 , aby nedošlo k vysrážení $\text{Mg}(\text{OH})_2$? [1,03 mol]

5.5 Srážecí titrace

Nejrozšířenější srážecí odměrnou metodou je argentometrie, to znamená titrace odměrným roztokem AgNO_3 , jejíž princip vystihuje jednoduchá rovnice:



kde X^- mohou být ionty halogenidové (Cl^- , Br^- , I^-), kyanidové nebo thiokyanatanové, tvořící vesměs málo rozpustné stříbrné soli.

Ve všech případech je odměrným roztokem dusičnan stříbrný v koncentracích 0,05 až 0,1 mol.l⁻¹. Titrační činidlo se připravuje buď z pevného preparátu AgNO_3 nebo z čistého kovového stříbra, které lze považovat za základní látku a po rozpuštění přesné navážky v HNO_3 lze jeho koncentraci vypočítat.

Odměrný roztok, připravený z pevného AgNO_3 , se obvykle standardizuje pomocí chloridu sodného čistoty p.a. Vzhledem k nestálosti AgNO_3 na světle je třeba odměrný roztok uchovávat ve tmavé lahvi.

Podle experimentální metodiky rozlišujeme **argentometrické titrace přímé**, založené na přímé titraci stanovovaného iontu, zejména iontu Cl^- , odměrným roztokem AgNO_3 za použití chromanu draselného jako vizuálního srážecího indikátoru.

Při dosažení bodu ekvivalence vznikne prvním přebytkem titračního činidla červenohnědá sraženina Ag_2CrO_4 , která zbarví původní žlutý roztok světle smetanově. Uvedený způsob indikace je v podstatě praktickou aplikací frakcionovaného srážení iontů Cl^- a CrO_4^{2-} stříbrnou solí. Nejprve se sráží méně rozpustný AgCl , v jehož roztoku nepřekročí až do ekvivalence koncentrace iontů Ag^+ hodnotu 10⁻⁵ mol na litr. Teprve po vysrážení veškerého chloridu ve formě AgCl se zvýší koncentrace Ag^+ iontů na hodnotu, odpovídající překročení součinu iontových koncentrací chromanu stříbrného.

Popsaná **přímá metoda Mohrova** je vhodná též pro stanovení bromidů. Je třeba mít na zřeteli, že nažloutlé zbarvení vznikajícího AgBr znesnadňuje přesné postřehnutí správného konce titrace.

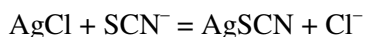
Druhou metodikou je **titrace podle Volharda**, spočívající ve vysrážení stanovovaného aniontu nadbytečným odměrným roztokem AgNO_3 a určením jeho nespotebovaného množství odměrným roztokem NH_4SCN . Jako vizuální indikátor se užívá sůl železitá, zbarvující titrovaný roztok po dosažení ekvivalence červeně vytvořeným rhodanoželezitým komplexem $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$.

Volhardova metoda byla původně určena ke stanovení stříbrných iontů, později doporučena jako nepřímá metoda pro stanovení halogenidů, kyanidů, thiokyanatanů a je principiálně použitelná ke stanovení všech aniontů, které se srážejí kvantitativně dusičnanem stříbrným.

Titrace podle Volharda se provádějí v kyselém prostředí (HNO_3).

Zatímco stanovení bromidů a jodidů probíhá bez potíží, neboť rozpustnosti stříbrných solí obou halogenidů jsou menší než rozpustnost AgSCN , nelze popsáním postupem stanovovat chloridy. Menší

rozpuštnost AgSCN ($K_s = 1,1 \cdot 10^{-12}$) je příčinou možné vytěšňovací reakce (konverze) ve smyslu reakce:



kteřá by byla příčinou nesprávných výsledků. Této konverzi lze zabránit dvojím způsobem:

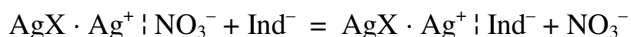
a) lze odfiltrovat vysrážený AgCl a přebytečné ionty Ag^+ titrovat thiokyanatanem odděleně od sraženiny. Tento postup je zatížen určitou chybou v důsledku adsorpce iontů Ag^+ na sraženinu AgCl ;

b) jednodušší způsob představuje přidavek nitrobenzenu k suspenzi $\text{AgCl} + \text{Ag}^+$, který vytvoří na částicích AgCl ochranný film, zabráňující konverzi AgCl na AgSCN .

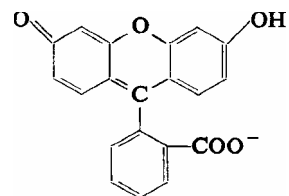
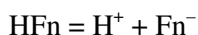
Praktický význam a značné využití má přímá **titrace podle Fajanse**, zejména pro stanovení halogenidů a thiokyanatanů. Metoda využívá adsorpčních indikátorů skupiny fluoresceinu. Mechanismus indikace bodu ekvivalence vysvětlujeme takto:

Před bodem ekvivalence se adsorbují na povrchu koloidně dispergovaných částic AgX dosud neztitrované halogenidové anionty z roztoku (vytvářející tzv. primární adsorbční vrstvu, pevně vázanou na povrch částice), jejichž náboj je v tzv. sekundární adsorbční vrstvě kompenzován kladným nábojem volněji vázaných sodných kationtů. Jednotlivé částice koloidu nesou náboj stejného znaménka a v roztoku se navzájem odpuzují. Iont indikátoru nese záporný náboj, který mu neumožňuje se adsorbovat v sekundární vrstvě. Roztok bude mít žlutozelenou barvu volného fluoresceinu a bude slabounce zakalen koloidními částicemi.

Po ztitrování veškerého halogenidu se s prvním nadbytkem Ag^+ v roztoku změní charakter adsorbčních vrstev. Primární vrstva je nyní tvořena ionty Ag^+ a nese kladný náboj, sekundární vrstva, nesoucí záporný náboj, bude obsahovat anionty z roztoku, tj. kromě iontu dusičnanového i iont indikátoru. Na povrchu částic bude tedy zvýšená koncentrace iontu Ind^- , který má jinou barvu, než nedisociovaný a neadsorbovaný HInd . Iont indikátoru má větší tendenci se adsorbovat, než iont dusičnanový. Důsledkem je menší tloušťka sekundární adsorbční vrstvy, která spolu se sníženým celkovým nábojem koloidních částic (jsme nyní v blízkosti izoelektrického bodu) způsobí aglomeraci (koagulaci) částic do větších celků, tj. vypadnutí sraženiny. Roztok se téměř odbarví a na dně bude sraženina s šedočerveným povrchem.



Typickým indikátorem pro titrace s adsorpční indikací je např. **fluorescein**, zkráceně označovaný symbolem HFn . Jde o slabou organickou kyselinu, jejíž disociace je závislá na pH roztoku, jak plyne z protolytické rovnováhy:



Před ekvivalencí je titrovaný roztok zbarven žlutozeleně a pH je optimální v rozsahu 6,5 až 10. V ekvivalenci vznikne růžovofialové zbarvení, které je přisuzováno deformaci iontů Fn^- na částicích sraženiny vlivem polarizace.

Vhodnými indikátory pro titrace dle Fajanse jsou dále **dichlorofluorescein** (pH 4 až 10) a **eosin** (tetrabromfluorescein) v širokém rozsahu pH 2 až 10.

Eosin se užívá zejména při stanovení iontů Br^- , I^- a SCN^- . Původní oranžový roztok se titruje v prostředí kyseliny octové (0,1 M) do trvalého purpurově červeného zbarvení.

Adsorpční indikátory obvykle fluoreskují v UV světle, kdy se současně uplatňuje vliv pH . Této vlastnosti adsorpčních indikátorů je proto využíváno při acidobazických titracích, zejména v potravinářství, např. při stanovování kyselosti ovocných v šťáv a sirupů. Pomocí zdroje UV světla se sleduje změna fluorescence titrovaného roztoku, indikující dosažení ekvivalence. V některých případech se projeví změna zbarvení fluorescence, někdy okamžité zhasnutí původní fluorescence.

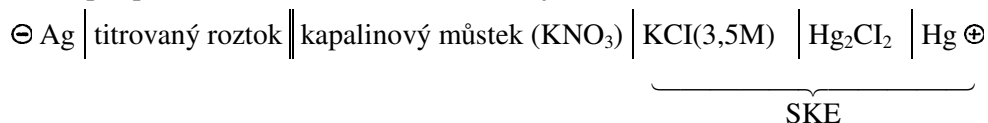
Ve všech metodách argentometrických titrací se uplatňuje jednoduchá stechiometrie mezi titračním činidlem a stanovovanými anionty, tj. $n(\text{Ag}) = n(\text{X})$.

Vedle vizuální indikace bodu ekvivalence lze s výhodou aplikovat potenciometrickou metodiku, která spočívá obvykle v záznamu titračních křivek a jejich vyhodnocování známými postupy.

5.5.1 Titrační křivky srážecích titrací

Průběh srážecích titrací můžeme sledovat experimentálně potenciometrickou metodikou za použití indikačního systému stříbrná - nasycená kalomelová nebo argentochloridová elektroda, nebo teoreticky výpočtem jednotlivých bodů titrační křivky.

Měrný článek pro potenciometrickou titraci znázorňuje schéma:



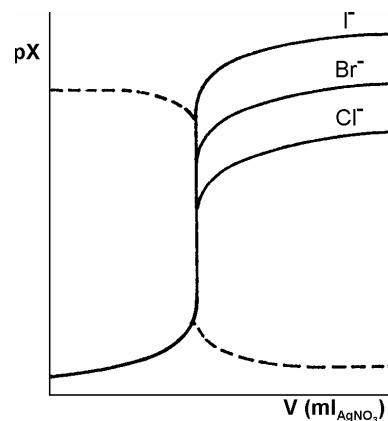
Potenciál stříbrné indikační elektrody je závislý na aktivitě, resp. koncentraci iontů Ag^+ , což vyjadřuje Nernstova rovnice:

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

Titrační křivky mají podobně jako v předchozích typech titrací esovitý průběh, který je však souměrný pouze v případě shodných nábojů obou iontů, tvořících sraženinu. Tato podmínka bývá při titracích halogenidových, kyanidových i thiokyanatanových iontů splněna.

Na křivce je zřetelný potenciálový skok v okolí bodu ekvivalence, který je tím větší, čím méně rozpustnou je vznikající sraženina.

Přítomnost cizích iontů v roztoku titrované látky ovlivňuje rozpustnost tvořící se sraženiny, na které se může zároveň adsorbovat titrační činidlo. Stanovení jsou proto zatížena poněkud větší systematickou chybou ve srovnání s jinými odměrnými metodami. Pro zmenšení této chyby na minimum je třeba dodržovat přesné experimentální podmínky u opakovaných titrací, mezi které patří důkladné míchání titrovaného roztoku a odečítání rovnovážného napětí měrného článku v přesných časových intervalech po jednotlivých přidávcích titračního činidla. V závislosti na součinech rozpustnosti vznikajících sraženin mění se velikost titračního skoku, jak je patrné z titračních křivek iontů I^- , Br^- a Cl^- na vedlejším obrázku.

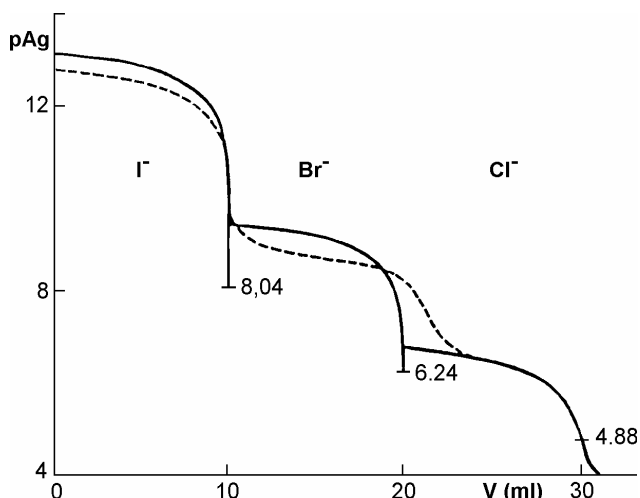


Na obrázku jsou plnou čarou znázorněny závislosti $\text{pX}^- - V(\text{ml})$, čárkovaně $\text{pAg}^+ - V(\text{ml})$. Oběma závislostem musí samozřejmě odpovídat tatáž spotřeba titračního činidla v bodě ekvivalence.

Největší titrační skok se projeví při titraci jodidů ($K_s(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$), menší u bromidů ($K_s(\text{AgBr}) = 4,9 \cdot 10^{-13}$) a nejmenší při stanovení chloridů ($K_s(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$).

Obecně platí, že první titrační skok odpovídá vždy nejméně rozpustné vznikající stříbrné soli.

Ze směsi halogenidů se tedy při postupných přidávcích stříbrné soli sráží nejdříve jodid, pak bromid a na závěr chlorid. Teoreticky by mohlo být možné stanovit tyto anionty i ve směsi jedinou titrací s potenciometrickou indikací. Jak ale můžeme vidět na obrázku, skutečný průběh titrace se od teoretického poněkud liší. Správného výsledku lze dosáhnout ve směsi jodid-chlorid případně i jodid-bromid. U směsi bromid-chlorid je možné stanovit celkový obsah halogenidů, ale titrace samotného bromidu je obvykle spojena s velkou systematickou chybou. Ta je způsobena spolusrážením chloridu, které si můžeme vysvětlit např. tak, že v těsné blízkosti povrchu krystalu bromidu stříbrného dochází k překročení součinu rozpustnosti i pro chlorid stříbrný.



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

Teoretický průběh symetrické titrační křivky ukážeme na příkladu titrace 20 ml 0,1 M roztoku

KBr odměrným roztokem AgNO_3 o koncentraci $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. Titrační křivka bude propočtena jako závislost $\text{pAg} - V(\text{ml})$.

Při titraci bude probíhat základní reakce $\text{Br}^- + \text{Ag}^+ = \text{AgBr}$, z čehož plyne jednoduchá stechiometrie při výpočtu obsahu iontu Br^- : $n(\text{Ag}^+) = n(\text{Br}^-)$. Součin rozpustnosti AgBr má hodnotu $K_s = 4,9 \cdot 10^{-13}$.

Charakterizaci titrační křivky rozdělíme opět na tři části, to je výpočet jednotlivých bodů křivky před ekvivalencí, bod ekvivalence a body za ekvivalencí. Odpovídající rovnovážné koncentrace iontu Ag^+ pro výpočet pAg od počátku titrace získáme následujícím postupem:

(1) Počáteční bod titrační křivky je dán analytickou koncentrací iontu Br^- , ze které se pomocí součinu rozpustnosti vypočte $[\text{Ag}^+]$ a odpovídající pAg .

(2) Před dosažením ekvivalence způsobí každý přídavek titračního činidla úbytek $[\text{Br}^-]$. Rozpustnost vznikajícího AgBr je potlačena přebytkem iontu Br^- . Lze předpokládat, že pro okamžitou rovnovážnou koncentraci Br^- platí:

$$[\text{Br}^-] = c(\text{Br}^-) = c(\text{Ag}^+) \quad \text{a dále} \quad [\text{Br}^-] = \frac{c_0(\text{Br}^-) \cdot V_0(\text{Br}^-) - c_0(\text{Ag}^+) \cdot V(\text{Ag}^+)}{V_0(\text{Br}^-) + V(\text{Ag}^+)}$$

kde $c_0(\text{Br}^-)$ je původní látková koncentrace iontu Br^- v původním objemu $V_0(\text{Br}^-)$; $c_0(\text{Ag}^+)$ je látková koncentrace titračního činidla; $V(\text{Ag}^+)$ je objem spotřebovaného titračního činidla.

Dosažením vypočtených hodnot $[\text{Br}^-]$ do součinu rozpustnosti se získají pro jednotlivé přídavky titračního činidla hodnoty $[\text{Ag}^+]$, resp. pAg .

Např. pro přídavek $5,0 \text{ ml}$ AgNO_3 obdržíme:

$$[\text{Br}^-] = \frac{(0,1 \cdot 20,0 - 0,1 \cdot 0,5) \cdot 10^{-3}}{(20,0 + 5,0) \cdot 10^{-3}} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{4,9 \cdot 10^{-13}}{6 \cdot 10^{-2}} = 8,16 \cdot 10^{-12} \text{ mol.l}^{-1} \quad \text{tj.:} \quad \text{pAg} = \mathbf{11,08}$$

(3) V bodě ekvivalence, jemuž u symetrických titračních křivek odpovídá inflexní bod křivky, platí, že:

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_s} \quad \text{pAg} = -\frac{1}{2} \log K_s = \mathbf{6,15}.$$

(4) Za bodem ekvivalence je přebytek titračního činidla; platí:

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

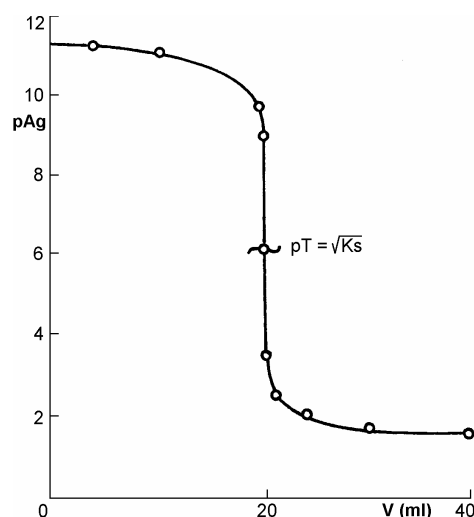
Např. pro spotřebu $21,0 \text{ ml}$ $0,1 \text{ M}$ AgNO_3 je $[\text{Ag}^+] = 2,44 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; $\text{pAg} = \mathbf{2,61}$

Analogicky v bodě dvojnásobné ekvivalence (pro posouzení titračního skoku) nalezneme při spotřebě $40,0 \text{ ml}$ hodnotu $\text{pAg} = \mathbf{1,48}$.

Z vypočtených bodů v tabulce byla sestrojena následující titrační křivka:

ml AgNO_3	celkový objem ml	$[\text{Br}^-] \text{ mol.l}^{-1}$	pAg
0,0	20,0	$1 \cdot 10^{-1}$	11,31
4,0	24,0	$6,66 \cdot 10^{-2}$	11,13
5,0	25,0	$6 \cdot 10^{-2}$	11,09
10,0	30,0	$3,33 \cdot 10^{-2}$	10,83
19,0	39,0	$2,56 \cdot 10^{-3}$	9,72
19,9	39,9	$2,5 \cdot 10^{-4}$	8,71

ml AgNO_3	celkový objem ml	$[\text{Ag}^+] \text{ mol.l}^{-1}$	pAg
20,0	40,0	$7,08 \cdot 10^{-7}$	6,15
20,1	40,1	$2,5 \cdot 10^{-4}$	3,60
21,0	41,0	$2,44 \cdot 10^{-3}$	2,61
24,0	44,0	$9,1 \cdot 10^{-3}$	2,04
30,0	50,0	$2 \cdot 10^{-2}$	1,7
40,0	60,0	$3,33 \cdot 10^{-2}$	1,48



Uvedený postup výpočtu bodů titrační křivky je třeba zpřesnit v blízkosti bodu ekvivalence, tzn. při 99,9 % a 100,1 % ztitrovanosti, kdy je rozpustnost sraženiny největší a je třeba vzít v úvahu zvýšenou koncentraci obou iontů, tzn. iontů Br^- i Ag^+ .

Pro koncentraci Br^- pak platí:

$$[\text{Br}^-] = \frac{1}{2}[\text{Br}^-] + \sqrt{K_s + \left(\frac{[\text{Br}^-]}{4}\right)^2}$$

Analogický výraz se použije pro zpřesněný výpočet rovnovážné koncentrace $[\text{Ag}^+]$ při 100,1 % ztitrovanosti.

Pro spotřebu 19,9 ml 0,1 M AgNO_3 bylo takto vypočteno $p\text{Ag} = 9,13$ a pro spotřebu 20,1 ml AgNO_3 $p\text{Ag} = 3,17$. Porovnáním původních a zpřesněných výsledků zjistíme, že význam zpřesněného výpočtu je spíše teoretický, než praktický.

Srovnáním průběhu teoretické titrační křivky s křivkou experimentálně naměřenou bychom zjistili určitý rozdíl, způsobený vznikem znečištěné sraženiny. Výpočet předpokládá na rozdíl od experimentu vznik sraženin čistých.

5.5.2 Praktické aplikace argentometrických titrací

Pro přehlednost uvádíme na tomto místě pro jednotlivé anionty vhodné metodiky argentometrických titrací.

Chloridy: a) Mohrova metoda za použití K_2CrO_4 jako srážecího indikátoru je nejpoužívanější.

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

c) Fajansova metoda je vhodná za použití adsorpčních indikátorů fluoresceinu nebo dichlorofluoresceinu.

Bromidy: a) Mohrova metoda je použitelná, nutno však zvolit dostatečně vysokou koncentraci indikátoru. Určitou nepřesnost vyvolává vznik nažloutlé sraženiny AgBr , která stěžuje postřehnutí bodu ekvivalence.

b) Volhardova metoda poskytuje dobře reprodukovatelné výsledky.

c) Při aplikaci Fajansovy metodiky je doporučován jako adsorpční indikátor eosin.

Jodidy: a) Mohrova metoda je nevhodná vzhledem ke vzniku intenzivně žluté sraženiny AgI , která stěžuje postřehnutí barevného přechodu v ekvivalenci.

b) Nejdoporučovanější metodikou je postup dle Volharda.

c) Fajansova metodika je vhodná za použití kteréhokoli indikátoru, tj. fluoresceinu, dichlorofluoresceinu i eosinu.

Kyanidy: a) Mohrova metoda, prováděná v alkalickém prostředí, nemá většího použití; běžná je pro stanovení kyanidů metoda Liebigova.

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

c) Fajansova metoda za použití fluoresceinu nebo dichlorofluoresceinu nečiní potíží.

Thiokyanatany: a) Blízké hodnoty součinu rozpustnosti AgSCN a Ag_2CrO_4 nezaručují dostatečnou přesnost výsledků.

b) přímá titrace thiokyanatanů roztokem AgNO_3 za přítomnosti iontů Fe^{3+} jako indikátoru je zatížena značnou chybou v důsledku adsorpce indikátoru na sraženinu AgSCN , což stěžuje vystižení ekvivalence; vhodnější je obrácená titrace známého objemu standardního roztoku 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 jako základní látky spotřebováno 10,25 ml AgNO_3 při titraci podle Mohra na K_2CrO_4 ?

Řešení: Z rovnice srážecí reakce plyne, že $n(\text{AgNO}_3) = n(\text{NaCl})$.

$$n(\text{NaCl}) = m / M = 0,3021 / 58,448 = 5,168 \cdot 10^{-4} \text{ mol};$$

$$c(\text{AgNO}_3) = n / V = 5,168 \cdot 10^{-4} / 10,25 \cdot 10^{-3} = \mathbf{0,05042 \text{ mol.l}^{-1}}$$

Příklad: Vypočtete hodnotu systematické chyby Mohrovy metody při stanovení chloridů, bylo-li titrováno 15,0 ml 0,05 M roztoku NaCl roztokem 0,05 M AgNO_3 a byla-li v celkovém objemu titrovaného roztoku (včetně zředění vodou), tj. 50 ml, koncentrace indikátoru K_2CrO_4 0,001 mol.l⁻¹.

Řešení: V průběhu titrace nepřekročí koncentrace iontů Ag^+ hodnotu $1,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$, jak plyne ze součinu rozpustnosti AgCl :

$$K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10}; \quad [\text{Ag}^+] = \sqrt{K_s} = \mathbf{1,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}}$$

Potřebná koncentrace iontu Ag^+ pro počátek srážení Ag_2CrO_4 vyplývá opět z příslušného součinu rozpustnosti:

$$K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 1,3 \cdot 10^{-12}; \quad [\text{Ag}^+]^2 = 1,3 \cdot 10^{-12} / 10^{-3} = 1,3 \cdot 10^{-9};$$
$$[\text{Ag}^+] = \mathbf{3,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}}$$

V bodě ekvivalence je teoreticky látkové množství iontu Ag^+ v objemu 50 ml rovno:

$$n(\text{Ag}^+) = 1,34 \cdot 10^{-5} \cdot 0,05 = 6,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol}.$$

Titraci však ukončíme po vzniku první sraženiny Ag_2CrO_4 , kdy je látkové množství Ag^+ v roztoku:

$$n(\text{Ag}^+) = 3,6 \cdot 10^{-5} \cdot 0,05 = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol},$$

což představuje přetitrování o $1,13 \cdot 10^{-6} \text{ mol Ag}^+$, tj. o $2,26 \cdot 10^{-5}$ litru, resp. $2,26 \cdot 10^{-2}$ ml. Tento přebytek představuje chybu ve spotřebě titračního činidla **0,15 %**.

Příklad: Vypočtete obsah iontu Γ^- (v gramech) v 1 litru roztoku, bylo-li při stanovení dle Volharda odpipetováno 25,0 ml vzorku, přidáno 20,0 ml 0,1005 M roztoku AgNO_3 a na retitraci přebytečného AgNO_3 spotřebováno 12,5 ml 0,05 M roztoku NH_4SCN .

Řešení: Z rovnice $\text{Ag}^+ + \Gamma^- = \text{AgI}$ plyne, že $n(\text{AgNO}_3)$ a $n(\Gamma^-)$; z rovnice $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- = \text{AgSCN}$, která se uplatňuje při zpětné titraci, plyne $n(\text{Ag}^+) = n(\text{SCN}^-)$ a zároveň $n(\text{SCN}^-) = n(\Gamma^-)$.

$$n(\text{SCN}^-) = 12,5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,05 = 6,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol}; \quad n(\text{Ag}^+) = 2,01 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

Výsledné látkové množství AgNO_3 , odpovídající jodidu, je dáno rozdílem $n(\text{Ag}^+) - n(\text{SCN}^-) = 1,385 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

Látkové množství jodidu v 1 litru zásobního roztoku je rovno:

$$n(\Gamma^-) = 1,385 \cdot 10^{-3} \cdot 40 = 5,54 \cdot 10^{-2} \text{ mol}; \quad m(\Gamma^-) = \mathbf{7,0308 \text{ g.l}^{-1}}.$$

Příklad: Kolik %(m/m) NaBr obsahuje vzorek technického bromidu, bylo-li na navážku 0,2253 g vzorku po rozpuštění ve vodě a přidavku dichlorofluoresceinu jako indikátoru spotřebováno 18,7 ml roztoku AgNO_3 o koncentraci 0,04983 mol.l⁻¹?

Řešení: $n(\text{AgNO}_3) = n(\text{NaBr}) = 18,7 \cdot 10^{-3} \cdot 0,04983 = 9,318 \cdot 10^{-4} \text{ mol}.$

$$m(\text{NaBr}) = n \cdot M = 9,318 \cdot 10^{-4} \cdot 102,894 = 9,587 \cdot 10^{-2} \text{ g, tj. } \mathbf{42,55 \%}.$$

Příklad: Navážka 0,1500 g technického NaCN byla po rozpuštění v destilované vodě titrována roztokem AgNO_3 o koncentraci 0,05 mol.l⁻¹ do prvního žlutého zákalu AgI (jako indikátor pro zvýraznění bodu ekvivalence byl přidán KI). Spotřeba činila 21,8 ml AgNO_3 . Kolik %(m/m) NaCN obsahuje předložený vzorek ?

Řešení: Z rovnice $\text{Ag}^+ + 2 \text{CN}^- = [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ plyne pro poměr látkových množství reagujících složek:

$$n(\text{Ag}^+) = \frac{1}{2} n(\text{NaCN}); n(\text{NaCN}) = 2 \cdot 21,8 \cdot 10^{-3} \cdot 0,05 = 0,00218 \text{ mol};$$

$$m(\text{NaCN}) = 0,1068 \text{ g, tj. } \mathbf{71,23 \%}.$$

Další příklady titrační stechiometrie:

1) Vypočítejte spotřebu 0,05 M AgNO₃, potřebnou na ztitrování 0,2500 g vzorku KCl, který obsahuje 20,37 % chloru. [28,72 ml]

2) Kolik g AgNO₃ je ekvivalentní 30 ml 0,100 M SCN⁻? [0,50962 g]

3) Jakou koncentraci K₂CrO₄ při titraci Cl⁻ podle Mohra by musel obsahovat titrovaný roztok, aby se neuplatnila systematická chyba metody?

$$K_s(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}; K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,3 \cdot 10^{-12}. [7,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}]$$

4) Kolik ml 0,001 M K₂CrO₄ je třeba na vysrážení 0,7 ml 0,1 M AgNO₃? [35 ml]

5) Jaká koncentrace indikátoru K₂CrO₄ musí být přítomna v titrovaném roztoku při titraci 0,1 mol.l⁻¹ NaBr roztokem 0,1 M AgNO₃ Mohrovou metodou, aby v bodě ekvivalence vznikla sraženina Ag₂CrO₄? [c(K₂CrO₄) > 2,6 mol.l⁻¹]

6) Ke vzorku, obsahujícímu 40 % NaCl, bylo po rozpuštění přidáno 40,0 ml roztoku AgNO₃ o koncentraci 0,1 mol.l⁻¹ a na zpětnou titraci nadbytečného AgNO₃ spotřebováno 15,0 ml 0,1 M KSCN. Jaká navážka vzorku byla vzata k analýze? [0,3653 g]

7) Vyjádřete obecně procentický obsah Cl ve vzorku, spotřebuje-li se na zpětnou titraci nadbytečného AgNO₃, přidaného původně v množství 30,0 ml 0,1 mol.l⁻¹, 15,0 ml 0,1 M NH₄SCN. [% (m/m) = 5,319/navážka]

8) K roztoku, obsahujícímu 0,2000 g NaCl v objemu 100 ml roztoku, bylo odměřeno 40,0 ml AgNO₃ a po přidavku nitrobenzenu byl přebytek AgNO₃ ztitrován 7,22 ml roztoku NH₄SCN. Vypočítejte látkovou koncentraci odměrných roztoků, odpovídá-li 1 ml NH₄SCN 0,80 ml AgNO₃. [c(AgNO₃) = 0,1 mol.l⁻¹; c(NH₄SCN) = 0,08 mol.l⁻¹]

9) Na titraci 0,3035 g čistého stříbra bylo spotřebováno 13,25 ml roztoku NH₄SCN. Vypočítejte látkovou koncentraci titračního činidla. [0,2122 mol.l⁻¹]

10) Navážka 1,000 g vzorku obsahující bromid byla rozpuštěna ve vodě a doplněna na celkový objem 250 ml. Na titraci bylo pipetováno 20 ml zásobního roztoku, přidáno 25,0 ml 0,0514 M AgNO₃ a na zpětnou titraci nadbytečného AgNO₃ spotřebováno 7,85 ml roztoku KSCN o látkové koncentraci 0,04893 mol.l⁻¹. Kolik % (m/m) Br obsahuje analyzovaný vzorek? [8,99 %]

11) Jaká je látková koncentrace odměrného roztoku AgNO₃, bylo-li na navážku 0,1500 g čistého NaCl spotřebováno 23,5 ml tohoto roztoku? [0,1092 mol.l⁻¹]

12) Kolik ml 0,1 M AgNO₃ se spotřebuje na ztitrování 0,4000 g vzorku, který obsahuje 50,56 % (m/m) NaCl? [34,61 ml]

13) Kolika gramům AgNO₃ odpovídá spotřeba 30,00 ml 0,1 M KSCN? [0,5096 g]

14) K navážce 0,6974 g vzorku technického K₃[Fe(CN)₆] bylo po rozpuštění přidáno 50,0 ml 0,1507 M AgNO₃. Po odfiltrování a promytí sraženiny bylo na zpětnou titraci přebytečného iontu Ag⁺ spotřebováno 12,80 ml 0,1025 M NH₄SCN. Vypočítejte procentický obsah K₃[Fe(CN)₆] ve vzorku. [97,92 % (m/m)]

15) Navážka 0,4982 g arsenové rudy byla rozpuštěna v kyselině dusičné a vzniklá H₃AsO₄ izolována ve formě Ag₃AsO₄. Po rozpuštění sraženiny v HNO₃ bylo na titraci uvolněných iontů Ag⁺ spotřebováno 18,55 ml 0,1015 M NH₄SCN. Kolik % (m/m) arsenu obsahuje analyzovaná ruda? [9,44 %]

16) Při titraci 0,1052 g směsi LiCl a LiBr podle Mohra bylo spotřebováno 24,3 ml 0,05 M AgNO₃. Vypočítejte % LiCl a % LiBr ve vzorku, je-li mol.hm. LiCl 42,31 a mol.hm. LiBr 86,84. [LiCl = 0,33 %, LiBr = 99,67 %]

17) Do 40 ml 0,1 M KCN byla kvantitativně vsypána navážka 0,3325 g směsi AgBr a AgI. Po rozpuštění byl přebytek KCN ztitrován roztokem AgNO₃ o koncentraci 0,05 mol.l⁻¹. Spotřeba činila 5,1 ml. Vypočítejte % AgBr a AgI ve směsi. [92,73 % AgBr, 7,27 % AgI]

18) Vypočítejte procentický obsah stříbra v minci, jestliže bylo rozpuštěno v HNO_3 0,3012 g a při titraci iontů Ag^+ spotřebováno 20,6 ml 0,09882 M NH_4SCN . [72,905 %]

19) Kolik procent nečistot obsahuje pevný KI, jestliže po rozpuštění navážky 0,2583 g bylo přidáno 25,0 ml 0,1012 M AgNO_3 a na zpětnou titraci nadbytečného AgNO_3 spotřebováno 9,85 ml 0,1 M NH_4SCN ? [0,71 %]

5.6 Vázková analýza - gravimetrie

Vázková analýza představuje další aplikaci srážecích reakcí v kvantitativní analytické chemii.

Při této metodě se sledovaný iont sráží ve formě čisté a málo rozpustné sloučeniny - tzv. **vylučovací formy**. Tuto sraženinu pak je nutno převést do formy vhodné k vážení - tzv. **važitelné formy**. Toto se obvykle provádí tepelným zpracováním - vysušením nebo vyžháním do konstantní hmotnosti. Zahřívání nebo sušení vyžaduje dodržování odpovídajících teplot, aby nenastaly nepředpokládané chemické změny sraženiny.

Jako příklad uvedeme gravimetrické stanovení železa srážením iontu Fe^{3+} amoniakem ve formě $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Tato sraženina je však pro vážení nevhodná vzhledem k proměnlivému obsahu vody. Žháním se však izolovaná sraženina hydroxidu železitého převede na stabilní a stechiometricky konstantní oxid Fe_2O_3 . V tomto případě tedy není vylučovací forma stanovovaného železa totožná s formou važitelnou.

V jiných případech je už vylučovací forma po příslušném tepelném zpracování vhodná k vážení a představuje formu važitelnou. Např. BaSO_4 , AgCl nebo PbSO_4 a řada dalších.

Každé vázkové stanovení představuje řadu operací, jejichž precizní provedení teprve zajistí správný a přesný výsledek. Např. při stanovení síranů vysrážíme z kyselého prostředí roztokem BaCl_2 síran barnatý, který nejprve izolujeme z reakční směsi filtrací přes vhodný (bezpopečný) filtrační papír, sraženinu na filtru promyjeme a přeneseme do sušárny, kde se sraženina BaSO_4 částečně vysuší. Předsušená sraženina nemá být úplně vysušená, aby při další manipulaci nedošlo ke ztrátám v důsledku úletu. Sraženinu pak vpravíme do vyžháného a zvážného kelímku a vyžháme do konstantní hmotnosti při optimální teplotě, uvedené obvykle v pracovním návodu. Konstantní hmotnost zjistíme opakovaným žháním a vážením, kterému předchází samovolné chladnutí vyžháné sraženiny v exikátoru. Ze zjištěné hmotnosti BaSO_4 a ze stechiometrie, podle níž 1 mol BaSO_4 obsahuje 1 gramatom síry, což znamená, že 1 g BaSO_4 odpovídá $M_r(\text{S})/M_r(\text{BaSO}_4)$ g síry, vypočteme obsah síry v procentech, resp. obsah iontu SO_4^{2-} v předloženém vzorku.

Poměr molových hmotností hledané složky a její važitelné formy nazýváme **gravimetrickým faktorem**.

Obecně platí, že stanovení určité složky ve vzorku bude zatíženo tím menší chybou, čím větší molovou hmotnost má važitelná forma, tzn. čím menší je gravimetrický faktor. Z tohoto důvodu jsou ve vázkové analýze výhodná organická srážedla, vytvářející se stanovovanými ionty, zejména kationty, dobře filtrovatelné sloučeniny s velkou molekulovou hmotností. Příkladem je diacetyldioxim (Čugajevovo činidlo, dimethyglyoxim), používaný k vázkovému stanovení iontů nikelnatých. Toto činidlo sráží nikl ve formě červené, krystalické sraženiny se stechiometrií 1 Ni : 2 DMG a gravimetrickým faktorem $M_r(\text{Ni})/M_r(\text{DMG}_2\text{Ni}) = 0,2032$.

Při výběru vhodného srážedla se obvykle řídíme přibližným obsahem stanovovaného iontu s přihlédnutím k doprovodným složkám. Máme-li z výsledků analýzy vyvodit spolehlivé závěry, je třeba provést alespoň tři paralelní stanovení.

V praxi klesá význam vázkové analýzy v důsledku vývoje moderních instrumentálních metod. Protože však žádná analytická metodika není univerzální pro stanovení příslušné složky v jakékoli kombinaci s jinými složkami a pro jakýkoli její obsah, představuje vázková analýza především metodu srovnávací nebo rozhodčí. Poskytuje výsledky správné a přesné, což eliminuje její hlavní nevýhodu, spatřovanou v časově náročných základních operacích a pracnosti postupů, jimiž je realizována. Při stanovování větších obsahů sledovaných složek jsou však vázkové postupy zpravidla jedněmi z nejpreciznějších a mají proto v analytické chemii své nezastupitelné místo.

Jinou variantou gravimetrické analýzy je **elektrogravimetrie**. Stanovovaný iont se váží jako prvek, elektrolyticky vyloučený na předem zvážené platinové elektrodě. Vedle stanovení jednotlivých kovových iontů dovoluje tato metoda v některých případech paralelní stanovení dvou iontů ve směsi. Příkladem je

stanovení mědi a olova v jediném roztoku, kdy se ionty měďnaté redukují a vylučují na katodě jako měď, ionty olovnaté se oxidují a vylučují na anodě ve formě PbO_2 .

Do gravimetrie je možno zařadit také tu část **analýzy plynů**, kde se na obsah stanovené složky usuzuje ze změny hmotnosti absorbéru naplněného vhodným činidlem, kterým jsme nechali procházet analyzovaný plyn (KOH na zachycení CO_2 ,). Obdobně lze stanovit obsah prachu či aerosolu na základě změny hmotnosti filtru, přes který byl prosáván vzduch.

Vázková metodika je dále užívána ve spojení s extrakční separací, kdy se vhodným rozpouštědlem oddělí stanovená látka ze vzorku a po odpaření rozpouštědla se zváží.

V podledních letech se rychle rozvíjí techniky používající tzv. krystalové mikrováhy (tj. rezonanční piezoelektrické senzory) které lze do jisté míry řadit ke gravimetrickým metodám. Jejich podstatou je sledování hmotnosti látek adsorbovaných na povrchu vhodného (např. křemenného) krystalu. Změna hmotnosti krystalu se projeví změnou jeho rezonanční frekvence, která je poměrně dobře měřitelná. Úpravou vlastností povrchu krystalu můžeme ovlivňovat selektivitu adsorbce.

Posledně citované modifikace vázkové analýzy však nesouvisí se srážecími reakcemi a zmínka o nich slouží jen k posouzení významu gravimetrie jako obecného principu.

Srážecí gravimetrie se stanovují kationty i anionty pomocí vhodných anorganických nebo organických srážedel. Jejich výběr závisí především na složení analyzovaného materiálu, převedeného vhodným způsobem do roztoku. Selektivní vysrážení určité složky vyžaduje v některých případech eliminaci rušivého vlivu doprovodné složky nebo optimalizaci reakčních podmínek způsobem, který zajistí nerušené vysrážení sledované složky. V rámci tohoto učebního textu budou v další části uvedeny pouze nejužívanější příklady anorganických a organických srážedel s konkrétními příklady jejich aplikací při stanovení vybraného souboru kationtů a aniontů.

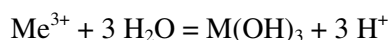
5.6.1 Stanovení kationtů

Stanovení kationtů ve formě hydroxidů

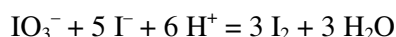
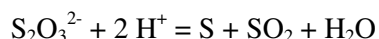
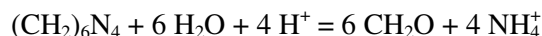
Do této skupiny patří především ionty Fe^{3+} , Al^{3+} a Cr^{3+} , které se srážejí již při nízkém pH jako hydroxidy a po vyžhání váží jako oxidy. Obsahuje-li roztok železo ve formě iontu Fe^{2+} , zoxidujeme je krátkým povařením s několika kapkami koncentrované kyseliny dusičné na Fe^{3+} . Při stanovení chromu je často v roztoku přítomen chroman, který se snadno zredukuje alkoholem na sůl chromitou, vhodnou k vysrážení $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Vhodným srážedlem pro vylučování uvedených kationtů je směs amoniaku a chloridu amonného, odpovídající optimálnímu pH pro srážení těchto hydroxidů. Malá rozpustnost $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dovoluje srážení iontů Fe^{3+} samotným amoniakem i v přebytku.

Snadná hydrolyzovatelnost uvedených iontů ve vodných roztocích podle obecné rovnice:



je využívána k vylučování jejich hydroxidů působením látek, které ochotně váží hydrolyzou vznikající protony a vystupují proto ve funkci hydrolytických činidel. Patří sem např. urotropin (hexamethylentetramin) $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, octan sodný nebo thiosíran sodný, resp. směs jodičnan-jodid, jejichž reakce s protony znázorňují následující rovnice:



Pro hydrolytické vylučování iontů Al^{3+} a Cr^{3+} není vhodný octan sodný, neboť oba ionty tvoří rozpustné acetátové komplexy. Naproti tomu je octan sodný užíván k hydrolytickému oddělování iontů Fe^{3+} od iontů Mn^{2+} , které vyžadují k vyloučení ve formě $\text{Mn}(\text{OH})_2$ podstatně vyššího pH . Ostatní činidla jsou pro vylučování hydroxidu hlinitého a chromitého vhodná, neboť regulují pH roztoků na 6 až 7, což představuje optimální pH pro kvantitativní srážení obou iontů. K vylučování hydroxidu hlinitého je vhodný zejména thiosíran sodný, kdy vznikající elementární síra podporuje tvorbu dobře filtrovatelné

sraženiny. Elementární jod se snadno odstraní thiosíranem.

Izolované hydroxidy se žíháním převádějí na važitelnou formu jednotlivých kovů, tj. na jejich oxidy. Pro vyžíhání $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a $\text{Cr}(\text{OH})_3$ je doporučována teplota 800-900°C, pro převedení $\text{Al}(\text{OH})_3$ na stabilní Al_2O_3 je třeba teploty 1100°C.

Vylučování iontů Mn^{2+} amoniakem ve formě $\text{Mn}(\text{OH})_2$ není kvantitativní a je doprovázeno částečnou oxidací Mn^{2+} na hydratovaný oxid manganičitý. Při současném působení vhodného oxidačního činidla (H_2O_2 nebo bromové vody) a amoniaku lze vysrážet kvantitativně iont Mn^{4+} ve formě $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, který se žíháním převede na definovaný Mn_3O_4 jako važitelnou formu manganu.

Stanovení kationtů ve formě síranů

I když sraženinu ve vodě nerozpustného síranu poskytují ionty Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} a Pb^{2+} , využívá se přímého vylučování síranu pouze v případě stanovení barnatých iontů. BaSO_4 se obvykle sráží v kyselém prostředí síranem amonným a váží se po vyžíhání do konstantní hmotnosti. Rušivý vliv dusičnanu se odstraňuje odkouřením vzorku s kyselinou chlorovodíkovou.

Ve formě síranu se stanovují ionty olovnaté odkouřením roztoku s koncentrovanou kyselinou sírovou. Přímé srážení PbSO_4 je vzhledem k jeho značné rozpustnosti nepoužitelné.

Važitelnou formu některých kovů představují jejich sírany zejména tehdy, můžeme-li z jejich čistých roztoků vytěsnit koncentrovanou kyselinou sírovou aniont těžké kyseliny. Toho využíváme např. při stanovení alkalických kovů, zejména jejich směsí, kdy směs chloridů o známé hmotnosti převedeme na směs síranů a výpočtem na principu nepřímé vážkové analýzy určíme obsah jednotlivých složek.

Při stanovení vápníku v jeho roztocích vylučujeme obvykle šťavelan vápenatý, který po izolaci a vyžíhání na oxid převádíme odkouřením s H_2SO_4 na stabilní CaSO_4 , který je nejčastější važitelnou formou vápníku.

Na sírany jako važitelnou formu převádíme rovněž některé sulfidy kovů, které se vyznačují většinou velmi malou rozpustností a jsou proto vhodnou vylučovací formou řady kovů. Zároveň jsou mnohé sulfidy už na vzduchu nestálé a snadno se oxidují, i když nestechiometricky. Žíháním v proudu kyslíku se převádějí proto na příslušný síran kvantitativně a jako takové se váží. Patří sem např. CdSO_4 , CoSO_4 , ZnSO_4 a další.

Stanovení kationtů ve formě šťavelanů

Z řady kationtů, které vytvářejí ve vodě málo rozpustné šťavelany, představuje iont vápenatý nejčastěji srážený iont ve formě šťavelanu. Méně rozpustné šťavelany jsou pouze šťavelan lanthanitý a olovnatý. Pro vážkové stanovení se však neužívají.

Šťavelan vápenatý je nejen vhodnou vylučovací formou vápníku při jeho stanovování, ale umožňuje oddělování vápenatých a hořečnatých iontů z jejich směsí. V tomto případě je srážedlem šťavelan amonný, při srážení čistých roztoků vápenatých iontů se užívá též šťavelan draselný. V obou případech se vylučuje bílá sraženina $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, která však není vhodnou važitelnou formou vápníku. Při zahřívání (sušení) do teploty 100°C si zachovává krystalovou vodu, ale i vlhkost po izolaci z reakčního roztoku. Nad touto teplotou začíná ztrácet krystalovou vodu a přecházet na bezvodou sůl. Odštěpení krystalové vody je ukončeno teprve při 226°C. Bezvodý šťavelan vápenatý je pak stálý až do teploty 398°C, ale dalším zvýšením teploty začíná jeho rozklad na CaCO_3 a CO . Uvedený rozklad probíhá v poměrně úzkém teplotním rozmezí 398 až 420°C. Uhličitan vápenatý je stabilní až do teploty 660°C, kdy nastává jeho disociace na $\text{CaO} + \text{CO}_2$, která je ukončena při 840-850°C. Z těchto údajů, zjištěných termickou analýzou, je zřejmé, že tepelné zpracování vylučovací formy $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ musí proběhnout za přesně známých podmínek, abychom získali přesně definovanou važitelnou formu vápníku a z její hmotnosti mohli učinit zcela jednoznačné závěry o obsahu vápníku v analyzovaném materiálu.

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

Stanovení kationtů ve formě sulfidů

Jak bylo ukázáno již v kapitole o kvalitativních důkazech vybraného souboru kationtů představuje srážení

kovových iontů ve formě málo rozpustných sulfidů významnou oblast analytické chemie. V teoretické části bylo zároveň uvedeno využívání tvorby nerozpustných sulfidů a závislosti jejich vylučování na *pH*, což umožňuje dokonalé oddělování řady kationtů ze složitých směsí. Vedle plynného sulfanu lze užít ke srážení sulfidů nasyceného roztoku sulfanu ve vodě, v některých případech je s výhodou užíván roztok sulfidu amonného nebo thiosíranu.

Výhoda malé rozpustnosti většiny kovových sulfidů je však eliminována jejich malou stálostí na vzduchu. Izolace vysrážených sulfidů a jejich tepelné zpracování na přesně definovanou važitelnou formu by vyžadovala práci v atmosféře sulfanu, což představuje značně komplikované operace.

Z uvedeného důvodu se uplatňuje srážení sulfidu především při separaci sledovaného iontu, po níž následuje izolace a převedení sraženiny na stabilní važitelnou formu. Tou může být **oxid kovu** po vyžhání sulfidu v atmosféře vzduchu nebo kyslíku, **síran kovu** po rozpuštění sulfidu a odkouření s H_2SO_4 , **čistý kov** po vyžhání sulfidu v proudu vodíku (Ag, Ni, Co).

Ve speciálních případech zůstává važitelnou formou přímo sulfid, který byl po vysrážení a vysušení vyžhán se sírou v proudu H_2 (ZnS).

Velmi čistý sulfid představuje HgS , který se váží po vysušení při 105-110°C. Jako srážedla se užívá roztok $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Vyloučený sulfid rtuťnatý se čistí rozpuštěním v sulfidu sodném, v němž se HgS rozpouští za tvorby komplexního Na_2HgS_2 , který zpětnou hydrolyzou poskytne velmi čistý sulfid.

Stanovení kationtů ve formě fosforečnanů

Kationty, které stanovujeme ve formě fosforečnanů, můžeme rozdělit do dvou skupin. Jednu skupinu tvoří kationty srážející se jako jednoduché fosforečnany. Jsou to ionty Al^{3+} a Bi^{3+} , jejichž vylučovacími formami jsou AlPO_4 a BiPO_4 a které se nemění ani po vyžhání. Druhou početnější skupinu tvoří ionty Mg^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} a Co^{2+} , které se srážejí hydrogenfosforečnanem amonným v podobě podvojných solí $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{CdPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_4ZnPO_4 a $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Srážení iontů hořečnatých probíhá za přítomnosti amoniaku a umožňuje za těchto podmínek oddělení iontů Mg^{2+} od Zn^{2+} a Cd^{2+} , které v amoniakálním prostředí tvoří amminkomplexy, rozpustné ve vodě. K vysrážení fosforečnanů těchto dvou iontů je proto třeba neutrálního prostředí.

Všechny podvojně fosforečnany se při vázkovém stanovování příslušných kovových iontů převádějí žháním na stabilní difosforečnany, které jsou vhodnými važitelnými formami ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ a $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$).

Při srážení AlPO_4 je nejvhodnější prostředí kyseliny octové, BiPO_4 se obvykle vylučuje z minerálně kyselého prostředí, zabraňující jeho hydrolyze.

Stanovení kationtů ve formě chromanů, halogenidů a thiokyanatanů

Jako chromany lze s výhodou srážet hlavně ionty barnaté a olovnaté, které jsou ve vodě jen nepatrně rozpustné. Další výhodou těchto vylučovacích forem je skutečnost, že zde nedochází k prisazování cizích iontů, zejména kationtu Ca^{2+} a aniontu NO_3^- resp. ClO_3^- .

Vylučování BaCrO_4 i PbCrO_4 probíhá nejlépe v prostředí kyseliny octové. Žluté sraženiny chromanu se obvykle suší do konstantní hmotnosti při 120°C.

K přímému oddělování iontů Ag^+ od iontů dalších skupin se užívá jeho srážení ve formě AgCl z dusičnanového, neutrálního nebo slabě kyselého prostředí zředěnou kyselinou chlorovodíkovou. Z roztoků čisté stříbrné soli lze užít též srážení žlutého AgI , jehož součin rozpustnosti je o 6 řádu menší, než $K_s(\text{AgCl})$. V obou případech se izolovaná sraženina suší do konstantní hmotnosti při 125 až 150°C.

Ionty Bi^{3+} , které snadno hydrolyzují už ve slabě kyselém prostředí, lze vyloučit ze slabě kyselého dusičnanového prostředí za přítomnosti HCl za varu jako málo rozpustný BiOCl , který se vysuší při 110°C a váží. 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, přicházející k analýze zpravidla jako iont Cu^{2+} v roztoku po rozpuštění nebo rozkladu analyzovaného materiálu. Srážení se provádí za přítomnosti redukovačů, obvykle siřičitanu sodného, kterým se redukují ionty Cu^{2+} na ionty

Cu^+ , vylučující se thiokyanatanem draselným jako bílý CuSCN . Touto metodou je možné stanovit Cu i v přítomnosti iontu Zn^{2+} a Ni^{2+} .

Jiné způsoby vážkového stanovení kationtů, resp. kovů

Vedle srážecí gravimetrie, založené na využití srážecích činidel pro získání vhodné važitelné formy stanovovaného iontu, patří k vážkovým stanovením některé speciální postupy, vycházející z typických vlastností stanovované složky i analyzovaného materiálu. Jde např. o stanovení kovů v solích organických kyselin, v organokovových sloučeninách, nebo v materiálech anorganických.

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

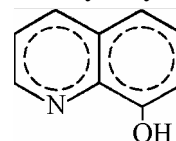
Speciálním příkladem je stanovení olova v alkylolovech, např. v tetraethylolovu, známé přísady benzínu jako antidetonačního přípravku pro zlepšení vlastností benzínu. Tato typicky organokovová sloučenina se mineralizuje elementárním bromem a odkuřuje s H_2SO_4 . Přítomné olovo se váží jako PbSO_4 .

V některých případech se organická látka nejprve opatrně zpopelní při nízké teplotě a pak teprve odkouří s HNO_3 a vyžhává. Vážitelnou formou stanovovaného kovu je pak opět jeho oxid.

Při stanovování rtuti v různých anorganických i organických materiálech a sloučeninách se využívá těkavosti elementární rtuti. Termickým rozkladem za přítomnosti vhodných přísad vzniká kovová rtuť, která se vydestilovává přes zlatý plíšek nebo zlatou vatu známé hmotnosti, kde se zachycuje ve formě amalgámy. Přírůstek hmotnosti zlatého plíšku odpovídá zachycené rtuti.

Stanovení kationtů organickými srážedly

V kapitole o komplexotvorných organických činidlech bylo uvedeno několik funkčně analytických skupin, reagujících charakteristicky s určitými kovovými ionty. Na tomto místě uvedeme nejrozšířenější organochinidla užívaná ve vážkové analýze.

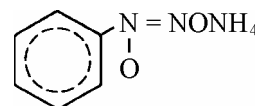


Oxin (8-hydroxychinolin) $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$ reaguje jako jednovazný ligand $\text{C}_9\text{H}_6\text{ON}$ (symbol **ox**)

Srážený iont	Vylučovací forma	Vážitelná forma	Použití
Bi^{3+}	$\text{C}_9\text{H}_7\text{ON} \cdot \text{HBiI}_4$		Dělení Bi od Cd, Fe, Al, Cr, Mn, Co, Ni
Cu^{2+}	$\text{Cu}(\text{ox})_2$	$\text{Cu}(\text{ox})_2$	Dělení Cu od Pb, Cd, Mn, Ca
Fe^{3+}	$\text{Fe}(\text{ox})_3$	$\text{Fe}(\text{ox})_3$	Dělení Fe od Ca, Sr, Ba, Mn
Al^{3+}	$\text{Al}(\text{ox})_3$	$\text{Al}(\text{ox})_3$	Dělení Al od kationtů IV. a V. třídy a Mn
Pb^{2+}	$\text{Pb}(\text{ox})_2$	$\text{Pb}(\text{ox})_2$	Vylučování Pb z amoniakálně-octanových roztoků
Cu^{2+}	$\text{Cu}(\text{ox})_2$	$\text{Cu}(\text{ox})_2$	Vylučování Cu z amminkomplexů
Zn^{2+}	$\text{Zn}(\text{ox})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}(\text{ox})_2$	Vylučování Zn z amminkomplexů
Mg^{2+}	$\text{Mg}(\text{ox})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}(\text{ox})_2$	Dělení Mg od alkálií i v přítomnosti amonných solí a za horka od Ba, Sr a Ca
Bi^{3+}	$\text{Bi}(\text{ox})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Bi}(\text{ox})_3$	Mikrogravimetrické stanovení Bi
Cu^{2+}	$\text{Cu}(\text{ox})_2$	$\text{Cu}(\text{ox})_2$	Dělení Cu od Pb, Bi, Fe, Al, Cr (vínanově-amoniakální prostředí)
Cd^{2+}	$\text{Cd}(\text{ox})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cd}(\text{ox})_2$	jako Cu^{2+}
Zn^{2+}	$\text{Zn}(\text{ox})_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}(\text{ox})_2$	jako Cu^{2+}

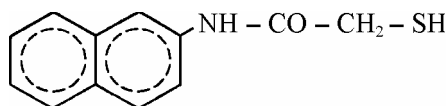
Kupferron (amonná sůl nitrosofenylhydroxylaminu) $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{NH}_4$ (symbol **ku**)

sráží v kyselém prostředí (HCl , H_2SO_4 , CH_3COOH) nečisté sraženiny jako jednovazný ligand. Vážitelnými formami jsou vesměs příslušné oxidy po vyžhání sraženiny.



Srážený iont	Vylučovací forma	Vážitelná forma	Použití
Cu^{2+}	$\text{Cu}(\text{ku})_2$	CuO	Přímé dělení Cu a Fe od jiných prvků. S amoniakem $\text{Fe}(\text{ku})_3$ přechází na $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{ku})_2$ tvoří $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
Bi^{3+}	$\text{Bi}(\text{ku})_3$	Bi_2O_3	K přímému dělení Bi od Ag, Hg, Pb, Cr, Mn, Ni, Co a některých dalších iontů
Fe^{3+}	$\text{Fe}(\text{ku})_3$	Fe_2O_3	Stanovování malých množství Fe a dělení od Al, Cr, Mn, Ni, Co
Al^{3+}	$\text{Al}(\text{ku})_3$	Al_2O_3	Dělení Al od Mg (acetátové prostředí)

Thionalid (β -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 v prostředí minerálně kyselém i alkalickém.



<i>Srážený iont</i>	<i>Vylučovací forma</i>	<i>Važitelná forma</i>	<i>Použití</i>
Hg^{2+}	$Hg(th)_2$	$Hg(th)_2$	Dělení Hg od Pb, Cd, Al, Fe, Cr, Zn, Mn, Co, Ni, Ba, Sr. Ruší Cl^- maskující Hg do stabilního komplexního iontu $HgCl_4^{2-}$
Cu^{2+}	$Cu(th)_2 \cdot H_2O$	$Cu(th)_2 \cdot H_2O$	Použití stejné jako u Hg
Bi^{3+}	$Bi(th)_3 \cdot H_2O$	$Bi(th)_3 \cdot H_2O$	Dělení Bi od Pb
alk.prostř.:			
Pb^{2+}	$Pb(th)_2$	$Pb(th)_2$	Dělení Bi a Pb od řady kovů, které lze stínit vínem a kyanidem alkalickým
Bi^{3+}	$Bi(th)_3$	$Bi(th)_3$	

Řada dalších organochinidel má charakter značně selektivních reagentů pro určité kovové ionty. Např. diacetyldioxim (Ni), 1-nitroso-2-naftol (Fe, Co), kupron (Cu , MoO_4^{2-}), salicylaldoxim (Pb, Cu). O těchto činidlech bylo pojednáno v kapitole o komplexotvorných reakcích v souvislosti s funkčně analytickými skupinami.

5.6.2 Stanovení aniontů

Pro vážkové stanovení aniontů platí stejné obecné zásady jako pro kationty. V praxi se však setkáváme jen s omezeným počtem aniontů, které přicházejí k analýze v různých materiálech. Obvykle vyžadují speciální pracovní postup, vyplývající z různorodosti analyzovaného materiálu. Proto se omezíme pouze na anionty nejvíce rozšířené.

Stanovení křemičitanů

V praxi se setkáváme se stanovením křemičitanů v řadě důležitých průmyslových materiálů, jako jsou cementy, vápence, skla, slitiny a pod. Jejich převedení do roztoku vyžaduje často speciální postupy (tavení, rozklady na mokré cestě) a v roztocích je pak křemičitan vedle řady kovových iontů.

Obecný postup pro vážkové stanovení křemičitanů spočívá v opakovaném odkuřování vzorku s koncentrovanou HCl , při kterém se vyloučí gel kyseliny křemičité, značně znečištěný naadsorbovanými cizími ionty. Proto se obsah čistého SiO_2 zjišťuje nepřímou, kdy se vyžíhaný a zvážený surový oxid křemičitý odkuřuje v platinovém kelímku s kyselinou fluorovodíkovou za přítomnosti koncentrované H_2SO_4 . Při této operaci uniká těkavý SiF_4 a v kelímku zvážíme nakonec vyžíhané nečistoty. Úbytek hmotnosti kelímku odpovídá čistému SiO_2 .

Stanovení síranů

Postup stanovení síranů je obdobou stanovení iontů Ba^{2+} ve formě $BaSO_4$. Roztok síranů se sráží roztokem $BaCl_2$, vyloučený $BaSO_4$ se po odfiltrování suší a žihá do konstantní hmotnosti. Jsme-li nuceni srážet silně kyselé roztoky, může se vytvořit nežádoucí $Ba(HSO_4)_2$, který žiháním uvolňuje oxid siřový a výsledky jsou zatíženy negativní chybou. Podle Winklera je třeba hmotnost vyžíhaného síranu barnatého násobit korekčním faktorem 1,011.

Na stejném principu je založeno vážkové stanovení síry v různých oxidačních stupních, kdy vlastnímu srážení předchází oxidace veškeré síry na iont SO_4^{2-} , např. koncentrovanou HNO_3 .

Stanovení halogenidů

Ionty chloridové, bromidové a jodidové se stanovují ve formě příslušných halogenidů stříbrných. Srážení probíhá nejlépe roztokem $AgNO_3$ z prostředí okyseleného kyselinou dusičnou. Vyloučený $AgCl$, $AgBr$ nebo AgI se po filtraci suší při $130^\circ C$ do konstantní hmotnosti.

Ionty fluoridové se srážejí ve formě $PbClF$ nasyceným roztokem $PbCl_2$ a v této formě se po vysušení váží. Metoda vyžaduje přítomnost fluoridu pouze ve formě alkalické soli. V praxi se však vyskytuje fluor

ve formě fluorokřemičitanu, fluoroboritanu nebo fluorohlinitanu, které je třeba alkalicky tavit a fluor z reakční směsi izolovat, nejlépe destilačně. Obsahuje-li vzorek bor, oddestiluje se nejdříve methylester kyseliny borité a poté fluor ve formě SiF_4 .

Stanovení fosforečnanů

V roztocích fosforečnanů alkalických kovů nebo amonného se sráží solucí hořečnatou krystalická sraženina fosforečnanu amonnohořečnatého, krystalizující s šesti molekulami vody. Obvykle se žiháním převádí na $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ jako važitelnou formu. Obsahuje-li vzorek další ionty, např. Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} nebo Mn^{2+} , které se v amoniakálním prostředí srážejí společně s $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, je třeba izolovat fosforečnan solucí molybdenovou za přítomnosti kyseliny dusičné ve formě $(\text{NH}_4)_3\text{P}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$, jehož složení však závisí na podmínkách srážení. Proto se izolovaná žlutá sraženina po odfiltrování rozpouští v amoniaku a sráží solucí hořečnatou (směs $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{koncentrovaný amoniak}$) jako přesně definovaný $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a převede žiháním na važitelnou formu $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Vzorové příklady gravimetrických výpočtů

Příklad: Určete gravimetrický faktor pro vázková stanovení:

Ca jako CaSO_4 ; MgO jako $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$; Ag jako $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ přes Ag_3PO_4 ; SCN^- jako BaSO_4 ; B_4O_7 jako B_2O_3 ; H_2SiF_6 jako CaF_2 ; Hg jako Cr_2O_3 přes Hg_2CrO_4 ; Na_2O jako NaCl .

Příklad: Z roztoku $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ byl vysrážen amoniakem $\text{Al}(\text{OH})_3$ a po izolaci vyžihán na Al_2O_3 . Zváženo bylo 0,2563 g Al_2O_3 . Kolik g Al^{3+} , resp. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ obsahuje analyzovaný roztok?

Řešení: $n(\text{Al}_2\text{O}_3) = n(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 0,2563 / 101,96 = 2 \cdot 514 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

$$m(\text{Al}^{3+}) = n \cdot M = 0,1356 \text{ g}; m(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 0,8600 \text{ g}.$$

Příklad: Nepřímá vázková analýza směsi NaCl a KCl : Při stanovení sodíku a draslíku v hornině bylo získáno 0,1758 g směsi $\text{NaCl} + \text{KCl}$. Po rozpuštění ve vodě byl iont Cl^- vysrážen dusičnanem stříbrným a získáno 0,4104 g AgCl . Vypočtete procentický obsah Na_2O a K_2O , byla-li původní navážka vzorku 0,5863 g.

Řešení: Sestavíme dvě rovnice o dvou neznámých:

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

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

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

$$\%(\text{Na}_2\text{O}) = n(\text{Na}) \cdot \frac{1}{2} M(\text{Na}_2\text{O}) \cdot 100 / 0,5863 = 12,38 \% (\text{m/m}) \text{ Na}_2\text{O}$$

$$\%(\text{K}_2\text{O}) = n(\text{K}) \cdot \frac{1}{2} M(\text{K}_2\text{O}) \cdot 100 / 0,5863 = 4,18 \% (\text{m/m}) \text{ K}_2\text{O}$$

Další příklady gravimetrické stechiometrie:

1) Při stanovení čistoty Seignettovy soli (vínanu sodno-draselného) bylo z navážky 0,9606 g vzorku získáno 0,5126 g směsi $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$. Po rozpuštění směsi síranů ve vodě bylo roztokem BaCl_2 vysráženo 0,7629 g BaSO_4 (po vyžihání). Vypočtete obsah Na a K v $\%(\text{m/m})$. [8,48 % Na; 12,19 % K]

2) Analýzou směsi $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bylo izolováno 0,1362 g BaSO_4 a 0,1129 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Kolik g AgCl bychom získali ze stejné navážky vzorku? [0,1236 g AgCl]

3) Z navážky 0,7860 g směsi chemicky čistých uhličitanů CaCO_3 a SrCO_3 bylo rozkladem kyselinou sírovou získáno 1,0210 g směsi CaSO_4 a SrSO_4 . Vypočítejte obsah uhličitanů v původní směsi. [52,80 % SrCO_3 ; 47,20 % CaCO_3]

4) Z roztoku BaCl_2 bylo vysráženo 0,2385 g BaSO_4 . Kolik gramů Ag by obsahovala sraženina AgCl , vysrážená ze stejného objemu původního roztoku BaCl_2 ? [0,2205 g Ag]

5) Vzorek složený ze směsi $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a křemene obsahuje 20,50 % chloru. Jaký bude obsah Ba v $\%(\text{m/m})$ ve vzorku po odstranění veškeré krystalové vody? [44,32 %]

6) Navlhá směs uhličitanu a chloridu draselného obsahuje 25,47 % CO_2 . Po dokonalém vysušení vzorku

obsah CO_2 vzrostl na hodnotu 28,30 %. Vypočítejte vlhkost původního vzorku v %. [10,00 %]

7) Kolik g platiny vznikne po redukci K_2PtCl_6 vysráženého z roztoku, který obsahuje 3,52 mg KNO_3 v 1 ml, bylo-li srážení provedeno z objemu 50 ml vzorku? [0,1697 g]

8) Z roztoku obsahujícího ionty vápenaté a hořečnaté byl vysrážen šťavelan vápenatý a po jeho převedení na CaSO_4 a vyžihání do konstantní hmotnosti zváženo 0,2792 g CaSO_4 . Ionty hořečnaté byly vysráženy ve formě $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a po jejich vyžihání získáno 0,3977 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Vypočítejte obsah MgO a CaO ve vzorku, byla-li jeho navážka 0,7329 g. [19,66 % MgO ; 15,75 % CaO]

9) Kolik g slitiny s obsahem 70 % Mg nutno navážít, aby vyžiháný $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ vážil přibližně 0,3 gramy? [asi 0,1 g]

5.7 Termická analýza

Metody termické analýzy umožňují sledovat pochody probíhající při zahřívání nebo ochlazování tuhých látek, méně často také kapalin nebo plynů. Těmito pochody mohou být dehydratace, oxidace, tepelná disociace, tání, sublimace atd. Jmenované pochody jsou často doprovázeny změnou hmotnosti vzorku, uvolněním nebo zabavením tepla. Na základě sledované změny vzorku hovoříme o termogravimetrii (TG) nebo její derivativní modifikaci (DTG) a o diferenční termické analýze (DTA).

5.7.1 Termogravimetrie

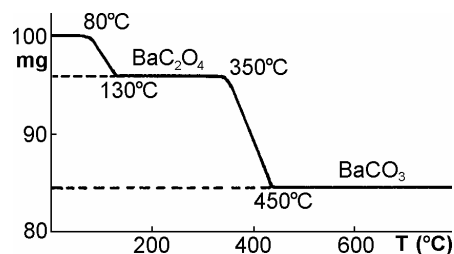
Při TG sledujeme změnu hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě, na kterou je vzorek plynule zahříván. Zároveň registrujeme hmotnostní změny (Δm) a výsledkem je **termogravimetrická**, resp. **pyrolytická křivka** jako grafická závislost $\Delta m = f(T)$. Z velikosti hmotnostních úbytků a z teplotního rozmezí, v němž k úbytkům dochází, usuzujeme na složení zkoumané látky, případně určujeme množství některých součástí vzorku.

Termogravimetrie poskytuje důležité informace i pro klasickou vážkovou analýzu, neboť vymezuje optimální teploty pro tepelné zpracování analytických sraženin. TG je důležitá např. při rozboru látek, resp. sraženin, které neuvolňují vodu při běžné laboratorní teplotě, ani teplotě blízké 100°C . Příkladem jsou gelovité sraženiny, které vyžadují pro vysušení značně vyšších teplot, abychom je zbavili posledních stop vody. Někdy unikají zbytky vody až při žihání, pokud byla voda adsorbována v jemných kapilárách sraženin, nebo byla přítomna ve formě chemicky vázané strukturní vody.

Při těchto vyšších teplotách mohou zároveň probíhat rozklady jinak stálých oxidů (HgO , Ag_2O), což se projeví hmotnostním úbytkem sraženiny. Podobně podléhají tepelnému rozkladu uhličitany, většina síranů a téměř všechny dusičnany. Některé látky se mohou při žihání na filtračním papíře částečně redukovat vznikajícím uhlíkem z filtračního papíru.

Z hlediska vážkové analýzy je proto třeba znát tepelné chování různých analytických sraženin, aby byla nakonec vážena přesně definovaná látka, vyhovující požadavkům važitelné formy stanovované složky.

Jako příklad uvádíme termogravimetrickou křivku sraženiny krystalického šťavelanu barnatého $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Z jejího průběhu je zřejmé, že už v rozmezí teplot 80 až 130°C ztrácí látka krystalovou vodu a přechází na bezvodý BaC_2O_4 , stálý až do 350°C . Dalším zvyšováním teploty se šťavelan barnatý rozkládá na BaCO_3 za současného uvolnění CO . Nad teplotou 430°C zůstává uhličitán barnatý beze změny. Z termogravimetrické křivky můžeme vyčíst, že sušením vysráženého $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ v rozmezí od 130 do 350°C do konstantní hmotnosti získáme jako važitelnou formu BaC_2O_4 . Žiháním sraženiny do červeného žáru, nejméně však nad teplotu 550°C , obdržíme jako važitelnou formu BaCO_3 .



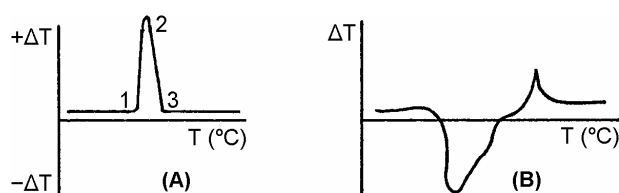
Mnohé sraženiny se při zahřívání mění bez znatelných hmotnostních změn. Z analytického hlediska je např. důležitá změna krystalické modifikace žihané sraženiny na stabilní formu. Příkladem je hydroxid hlinitý vysrážený amoniakem. Žiháním do teploty 475°C nedochází k žádné změně, sraženina však je silně hygroskopická. Při teplotě nad 1100°C dochází teprve k přeměně na α -modifikaci Al_2O_3 , která již není schopná vázat vzdušnou vlhkost a představuje vhodnou važitelnou formu hliníku.

5.7.2 Diferenční termická analýza

DTA umožňuje sledování všech pochodů, probíhajících při rovnoměrném zahřívání zkoumané látky, které jsou provázány změnou obsahu energie. Tyto energetické změny lze zaznamenávat v závislosti na čase nebo na rovnoměrně se měnící teplotě. Prakticky se však sleduje závislost teploty vzorku na teplotě standardu nebo závislost rozdílu teploty standardu a vzorku na teplotě standardu, resp. na čase. Posledně jmenovaná metodika 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, zahřívajícího ze stejných podmínek jako zkoumaná látka. U standardu předpokládáme, že ve studovaném teplotním rozmezí nedochází k exo- nebo endotermním změnám a pochodům.

Probíhá-li ve vzorku endotermní děj, je jeho teplota nižší než ve standardu (např. ztráta vody nebo rozklad). Při exotermním ději ve zkoumaném vzorku zvýší se jeho teplota v porovnání s teplotou standardu. Uvedené děje mohou být velmi citlivě registrovány na základě naměřených teplot vzorku a standardu pomocí citlivých termočlánků, zapojených proti sobě do proudového okruhu. Graficky lze sledovat zmíněné pochody takto:



(A) V bodě 1 začíná ve vzorku exotermní reakce, která se projeví extrémem 1-2-3. Teplo uvolněné probíhající reakcí zvyšuje teplotu vzorku rychleji než je rovnoměrný ohřev standardu. Od bodu 2 se z teplejšího vzorku odvádí do okolí více tepelné energie, než kolik je uvolňováno a tím teplota vzorku klesá.

(B) Z polohy maxima, resp. minima na křivce $\Delta T = f(T)$ můžeme zkoumanou látku nebo její součást identifikovat. Podle množství uvolněného nebo zabaveného tepla, kterému je úměrná plocha ohraničená křivkou, usuzujeme na kvantitativní zastoupení jednotlivých součástí ve vzorku.

Poloha extrémů na křivce DTA je pro každou látku charakteristická. Toto platí i ve směsích, pokud při analýze nedochází k reakci mezi jejími složkami.

Pro identifikaci součástí analyzovaného materiálu se využívá srovnávání experimentálně získaných křivek s křivkami uvedenými v literatuře (katalogy). Za identické se považují látky, jejichž extrémy souhlasí v rozmezí 3 až 5°C.

Pro účely kvantitativní analýzy se obvykle proměří křivka DTA zkoumaného vzorku a porovná 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 (DTG)

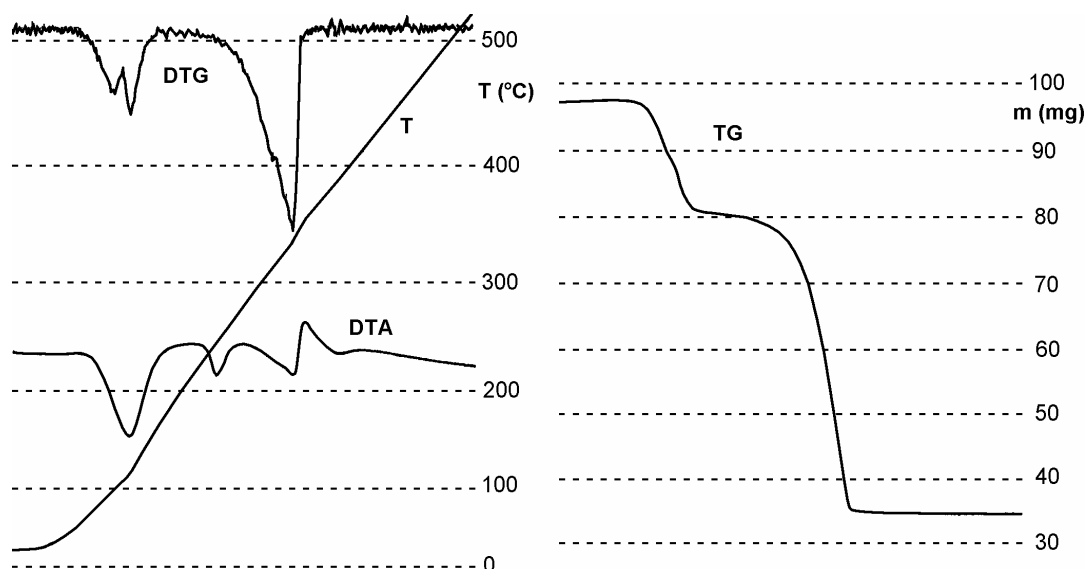
Zvláště cenné informace o tepelném chování analytických sraženin a různých materiálů poskytuje **derivační termogravimetrie**. Na rozdíl od TG, založené na registraci hmotnostních změn analyzovaného materiálu v průběhu jeho rovnoměrného záhřevu, registrují derivační termováhy proud indukovaný v elektrické cívice, zavěšené na jednom rameni vahadla mezi pólovými nástavci silného trvalého magnetu. Získaná křivka má charakter derivační křivky primitivní TG křivky. Touto modifikací termogravimetrie lze rozlišovat děje, které na TG křivce jsou jen obtížně postřehnutelné. Dovoluje také stanovit přesně teplotu inflexu primitivních TG vln.

Průběh křivek DTG je podobný průběhu křivek DTA, jejich posun je však způsoben rozdílným principem měření i vlastního zařízení. Význam metody DTG nejlépe přiblíží následující příklad: Při termické analýze magnésitu MgCO_3 , znečištěného dolomitom $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, je na křivce DTA zřetelný endotermní rozklad MgCO_3 při 680°C, nikoliv však rozklad dolomitického MgCO_3 , probíhající při teplotě 740°C. Při teplotě 870°C je zřetelný pík, odpovídající rozkladu dolomitického CaCO_3 . Naproti tomu na křivce DTG nalezneme tři píky, odpovídající úniku CO_2 z magnésitu, dolomitického MgCO_3 i dolomitického CaCO_3 . Promítnutí extrémů křivek DTG na primitivní křivku TG umožní zároveň určit množství vzniklého CO_2 z

jednotlivých složek analyzované směsi.

Záznam všech typů termoanalytických křivek (TG, DTA a DTG) umožňuje **derivátograf**, analyzující vzorek z jediné navážky za stejných podmínek. Charakteristické teploty jednotlivých křivek dobře souhlasí, na rozdíl od nezávisle zaznamenaných křivek DTA a DTG, kdy teploty extrémů jsou značně posunuty z důvodů již dříve uvedených.

Jako příklad uvádíme derivátografický záznam termické analýzy krystalického octanu zinečnatého, naváženého v množství 100 mg, jehož teplota byla zvyšována rychlostí 10°C/min. až do 500°C. Ze záznamu je zřejmé, že při 70°C nastává odštěpování krystalové vody, které je ukončeno při 150°C. Bezvodý octan zinečnatý se dále již při teplotě 200°C rozkládá za vzniku ZnO. Rozklad $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ na ZnO je ukončen při 350°C.



Derivatografický záznam analýzy $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

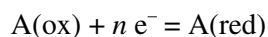
Hmotnostní úbytky na křivce TG odpovídají přesně odštěpení 2 molů vody i teoretickému hmotnostnímu zbytku vzniklého ZnO. Ze záznamu je tedy zřejmé, že analyzovaný $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ byl čistou látkou.

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

6. OXIDAČNĚ-REDUKČNÍ REAKCE

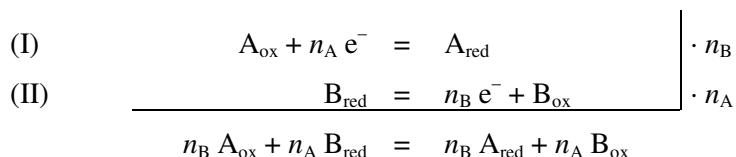
Oxidačně-redukční reakce představují reakce provázené přenosem elektronu mezi oxidovadlem a redukovadlem.

Obecně je za **oxidovadlo** považována látka schopná přijímat elektrony, za **redukovadlo** látka schopná elektrony odevzdávat. Tvoří-li určitá látka oxidovanou i redukovanou formu, které si předávají elektrony ve smyslu reakce



představují obě formy této látky **konjugovaný pár** (systém). Např. konjugovaný oxidačně-redukční pár $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$, $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ a pod.

Reakce (I) představuje jen dílčí oxidačně-redukční reakci, která nemůže sama o sobě probíhat. Bývá též označovaná jako reakce poločlánková. Oxidačně-redukční reakce v pravém slova smyslu znamená reakci oxidované formy jednoho páru s redukovanou formou druhého páru. Obecně lze psát:



Výsledná oxidačně-redukční rovnice vznikla sečtením obou parciálních reakcí, kde n_A a n_B představují počet vyměňovaných elektronů u jednotlivých konjugovaných párů.

Přímou výměnou elektronů mezi jednotlivými formami příslušných systémů probíhají jen jedno- nebo nejvýše dvouelektronové reakce. Víceelektronové reakce vystihují jen počáteční a konečný stav děje, který ve skutečnosti probíhá přes řadu mezistupňů. Neprobíhají vždy rychle, vyžadují někdy přítomnost katalyzátoru, úpravu pH atd. V některých případech tvoří určitý meziprodukt stabilní sloučeninu.

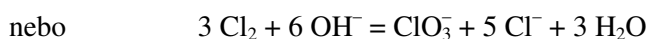
Jako příklad uvažme redukci iontu MnO_4^- na iont Mn^{2+} . Odpovídající dílčí oxidačně-redukční reakce proběhne podle rovnice:



Ve skutečnosti je průběh uvedené redukce manganistanového iontu složitější a výstižněji je znázorněna schematem:



Zvláštním případem oxidačně-redukčních reakcí je **disproporcionace**:



Jak je zřejmé z uvedených příkladů, jsou oxidačně-redukční reakce většinou reakcemi **vratnými**. Z hlediska jejich analytického využití jsou významné především takové reakce, jejichž rovnováha je výrazně posunuta jedním směrem.

6.1 Oxidačně-redukční rovnováha

Pro definování oxidačně-redukčních rovnováh slouží tzv. **oxidačně-redukční potenciály**, jejichž hodnoty jsou snadno experimentálně dostupné. Jsou objektivní mírou oxidační, resp. redukční účinnosti oxidovadel či redukovadel.

Oxidačně-redukční potenciál E definujeme jako potenciál elektrody z chemicky inertního kovu (Pt, Au) ponořené do roztoku oxidované a redukované formy určité látky. Má-li redukovaná forma velkou snahu odevzdávat elektrony, elektroda se nabije záporně. V opačném případě odevzdá elektroda část vlastních elektronů a nabije se kladně.

Oxidačně-redukční potenciál konjugovaného páru oxidované a redukované formy určité látky je definován vztahem:

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

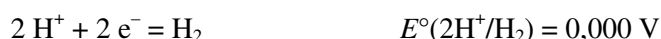
který znamená, že potenciál v určité soustavě je závislý na poměru aktivit obou forem. Jednotlivé symboly v rovnici znamenají: $E_{\text{Ox/Red}}^\circ$ - standardní oxidačně redukční potenciál, R - plynová konstanta ($8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T - teplota v kelvinech (při 25°C se $T = 298,1 \text{ K}$), F - Faradayův náboj (96500 coulombů), n - počet vyměňovaných elektronů mezi oběma formami konjugovaného páru.

Měřením potenciálů se zabýval Nernst a popis potenciálu uvedeným vztahem nazýváme **rovnici Nernstovou**.

Převedením přirozeného logaritmu na dekadický a vyčíslením konstant při 25° získáme obecný vztah:

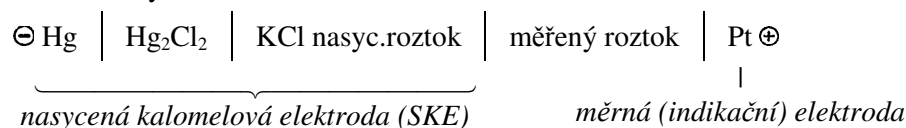
$$E = E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{0,0592}{n} \log \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

Hodnoty oxidačně-redukčních potenciálů E° nelze určovat absolutně. Vztahují se proto na zvolený základ, kterým je standardní oxidačně-redukční potenciál poločlánkové reakce:



Při experimentálním zjišťování potenciálů se používá **měrný článek** sestavený z **referentní** neboli **srovnávací elektrody** (např. kalomelové) s potenciálem nezávislým na složení měřeného roztoku, a **elektrody měrné** (obvykle platinové). Tento článek je ponořený do měřeného oxidačně-redukčního systému.

Schematicky značíme měrný článek následovně:



Pro rovnovážné napětí tohoto článku platí:

$$E_{\text{EMS}} = E = E_{\text{Pt}}^+ - E_{\text{SKE}}^- \pm E_L$$

kde E_L je kapalinový potenciál mezi měřeným roztokem a referentní elektrodou:

$$E_{\text{Pt}} = E^\circ + \frac{0,0592}{n} \log \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

Při zavedení rovnovážných koncentrací [ox] a [red] namísto aktivit, mezi nimiž platí známé vztahy:

$$a_{\text{ox}} = [\text{ox}] \cdot \gamma_{\text{ox}} \qquad a_{\text{red}} = [\text{red}] \cdot \gamma_{\text{red}}$$

a při volbě podmínek experimentu tak, aby $\gamma = \text{konst.}$ (tzn. při konstantní iontové síle I) můžeme definovat tzv. **formální potenciál oxidačně-redukčního páru** $E^{\text{of}}(T, I)$:

$$E = E^\circ + \frac{0,0592}{n} \log \frac{\gamma_{\text{ox}}}{\gamma_{\text{red}}} + \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{E^{\text{of}}(T, I)}$$

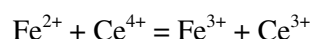
což znamená, že formální potenciál platí pro konkrétní experimentální uspořádání, např. v roztoku 1 M H_2SO_4 .

Hodnoty standardních potenciálů E° jsou tedy abstrahované z potenciálů formálních E^{of} .

Pro tabelované hodnoty standardních potenciálů E° platí, že oxidačně-redukční pár s negativnějším potenciálem vystupuje vůči páru s pozitivnějším potenciálem jako redukovaadlo.

Např.: $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}$ $E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = +1,44 \text{ V}$

Reakce mezi oběma páry bude proto vždy probíhat ve směru zleva doprava ve smyslu rovnice:



Jinými slovy to znamená, že vždy bude iont Fe^{2+} oxidován iontem Ce^{4+} na iont Fe^{3+} za současné redukce iontů Ce^{4+} na Ce^{3+} . Nikdy však neproběhne reakce zprava doleva.

Podmínkou pro kvantitativní průběh oxidačně-redukční reakce určitým směrem je dostatečný rozdíl standardních potenciálů, nejméně však 0,35 až 0,4 V, jak bude v dalším textu odvozeno.

Tabulka standardních potenciálů řady oxidačně-redukčních systémů je uvedena v příloze. Na tomto místě ukážeme na několika konjugovaných párech typická redukovaadla i oxidovaadla:

Oxidačně-redukční reakce	E° [V]
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{e}^- = 2 \text{SO}_4^{2-}$	+ 2,05
$\text{MnO}_4^- + 5 \text{e}^- + 8 \text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	+ 1,52
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	+ 0,80
$\text{I}_2 + 2 \text{e}^- = 2 \text{I}^-$	+ 0,54
$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2$	0,00
$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Zn}$	- 0,76

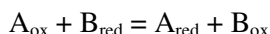
6.2 Podmínky průběhu oxidačně-redukčních reakcí

Pro analytické účely posuzujeme oxidačně-redukční rovnováhy v roztocích z hlediska: (1) určení směru reakce, (2) kvantitativnosti průběhu, (3) ovlivnění vedlejšími reakcemi, (4) kinetiky reakce.

(1) **Určení směru oxidačně-redukční reakce** bylo ukázáno na příkladu oxidace iontů Fe^{2+} ionty Ce^{4+} .

(2) Kvantitativnost průběhu oxidačně-redukčních reakcí

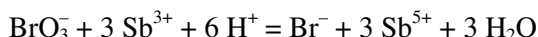
Uvážíme-li obecnou oxidačně-redukční reakci:



pak při jedoelektronové výměně je rovnováha posunuta doprava, je-li $E^\circ(\text{A}_{\text{ox}}/\text{A}_{\text{red}}) > E^\circ(\text{B}_{\text{ox}}/\text{B}_{\text{red}})$. Při kvantitativním průběhu naznačené reakce, kdy byly smíchány stejné látkové koncentrace oxidovadla A_{ox} a redukovaadla B_{red} , bychom v rovnováze zjistili velmi nízkou hodnotu poměru látkových koncentrací $[\text{A}_{\text{ox}}] : [\text{A}_{\text{red}}]$. Obecně platí, že čím je tento poměr po proběhnutí reakce menší, tím úplněji reakce proběhla.

Výpočet kvantitativnosti průběhu oxidačně-redukční reakce provedeme na příkladu reakce, charakterizující oxidaci antimonitě soli bromičnanem (princip bromátometrického stanovení iontů Sb^{3+}).

Reakce probíhá podle rovnice:



a je součtem dvou poloreakcí:



Oxidačně-redukční potenciály obou konjugovaných párů jsou vyjádřeny **Petersovými rovnicemi**:

$$E_1 = E(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-) = E_1^\circ + \frac{0,0592}{6} \log \frac{[\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]^6}{[\text{Br}^-]}$$

$$E_2 = E(\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}) = E_2^\circ + \frac{0,0592}{6} \log \frac{[\text{Sb}^{5+}]^3}{[\text{Sb}^{3+}]^3}$$

Počáteční rozdíl $E_1 - E_2$ charakterizuje rychlost průběhu reakce. Po smíchání stechiometrických množství obou látek dojde v důsledku probíhající reakce ke koncentračním změnám a tím i hodnot E_1 a E_2 (E_1 se zmenšuje s ubývající, koncentrací bromičnanu, E_2 se zvyšuje narůstáním koncentrace Sb^{5+}).

Po proběhnutí reakce se ustaví rovnováha, kdy platí $E_1 = E_2$ a také:

$$E_1^\circ + \frac{0,0592}{6} \log \frac{[\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]^6}{[\text{Br}^-]} = E_2^\circ + \frac{0,0592}{6} \log \frac{[\text{Sb}^{5+}]^3}{[\text{Sb}^{3+}]^3}$$

Úpravou dospějeme k výrazu, který udává rovnovážnou konstantu diskutované reakce:

$$K = \frac{[\text{Br}^-][\text{Sb}^{5+}]^3}{[\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]^6[\text{Sb}^{3+}]^3}$$

Pro uvedený rozdíl $E_1 - E_2$ platí:

$$E_1^\circ - E_2^\circ = \frac{0,0592}{6} \log \frac{[\text{Sb}^{5+}]^3[\text{Br}^-]}{[\text{Sb}^{3+}]^3[\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]^6}$$

Z tohoto výrazu plyne pro výpočet rovnovážné konstanty:

$$\log K = \frac{6 \cdot (E_1^\circ - E_2^\circ)}{0,0592} = \frac{6 \cdot (1,42 - 0,75)}{0,0592} = 67,9 \quad K = 7,9 \cdot 10^{67}$$

Vzhledem k obecnému pravidlu, že při kvantitativním průběhu chemické reakce uvedeného typu musí rovnovážná konstanta K nabývat hodnot nejméně 10^8 a vyšších, můžeme průběh reakce mezi bromičnanem a ionty antimonitými pokládat za kvantitativní.

Minimální hodnota konstanty K , charakterizující podmínku kvantitativně probíhající reakce, dovoluje zároveň vypočítat potřebný minimální rozdíl standardních potenciálů obou reagujících oxidačně-redukčních párů. Pro reakci námi diskutovanou platí:

$$\log 10^8 = \frac{6 \cdot (E_1^\circ - E_2^\circ)}{0,0592} \quad E^\circ = 0,0789 \text{ V}$$

Vypočtený rozdíl standardních potenciálů pro oxidačně-redukční reakci s výměnou 6 elektronů je ve srovnání s rozdílem E_1° a E_2° párů v uvažovaném příkladu BrO_3^- a Sb^{III} podstatně překročen, což znovu dokazuje kvantitativní průběh sledované reakce.

Stejným způsobem bychom zjistili, že pro kvantitativní průběh dvouelektronové reakce je potřebný rozdíl standardních potenciálů nejméně 0,24 V.

(3) Ovlivnění vedlejšími reakcemi.

Je-li rovnovážný stav oxidačně-redukční reakce ovlivněn vedlejšími reakcemi, zahrnují tyto vlivy standardní potenciály a přecházejí na potenciály formální E^{of} .

a) Vliv pH

Z přehledu poloreakcí a odpovídajících standardních potenciálů je zřejmé, že některé oxidačně-redukční reakce probíhají za přítomnosti protonů, jiné bez jejich přítomnosti. Při definování oxidačně-redukčního potenciálu určitého konjugovaného páru se musí v příslušné Petersově rovnici přítomnost protonů zahrnout. V předchozím příkladu představoval iont BrO_3^- látku, jejíž oxidační schopnost je podmíněna přítomností protonů, jak plyne z poloreakce:



Oxidačně-redukční potenciál tohoto systému je definovaný následující rovnicí:

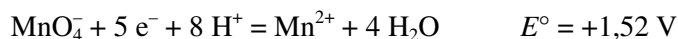
$$E(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-) = E^\circ(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-) + \frac{R T}{6 F} \ln \frac{a(\text{BrO}_3^-) \cdot a^6(\text{H}^+)}{a(\text{Br}^-)}$$

Při zavedení rovnovážných koncentrací na základě jejich vztahu s aktivitami platí:

$$E = E^\circ + \frac{R T}{6 F} \ln \frac{\gamma(\text{BrO}_3^-)}{\gamma(\text{Br}^-)} + \frac{R T}{6 F} \ln a^6(\text{H}^+) + \frac{R T}{6 F} \ln \frac{[\text{BrO}_3^-]}{[\text{Br}^-]} = E^{\text{of}} + \frac{R T}{6 F} \ln \frac{[\text{BrO}_3^-]}{[\text{Br}^-]}$$

Z posledního vztahu plyne, že rostoucí aktivita protonu zvýší hodnotu formálního potenciálu a tím i oxidační mohutnost systému $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$, vyjádřenou jeho oxidačně-redukčním potenciálem.

Podobně ovlivňuje pH oxidační schopnost KMnO_4 , jak vyplývá z poloreakce:



Oxidačně-redukční potenciál tohoto systému je vyjádřen opět Petersovou rovnicí ve tvaru:

$$E = E^\circ + \frac{R T}{5 F} \ln \frac{a(\text{MnO}_4^-) \cdot a^8(\text{H}^+)}{a(\text{Mn}^{2+})}$$

$$E = E^\circ + \frac{R T}{5 F} \ln \frac{\gamma(\text{MnO}_4^-)}{\gamma(\text{Mn}^{2+})} + \frac{R T}{5 F} \ln a^8(\text{H}^+) + \frac{R T}{5 F} \ln \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

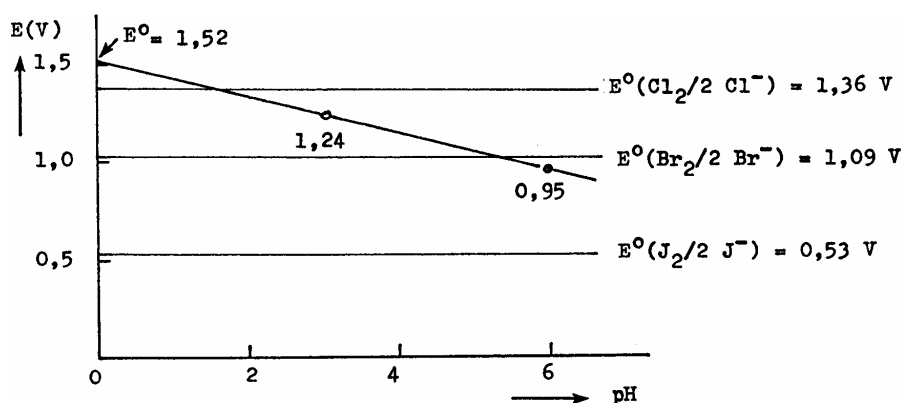
$$E^{\text{of}} = E^\circ + \frac{R T}{5 F} \ln \frac{\gamma(\text{MnO}_4^-)}{\gamma(\text{Mn}^{2+})} + \frac{R T}{5 F} \ln a^8(\text{H}^+)$$

Za podmínek jednotkové hodnoty aktivitních koeficientů a při rovnosti koncentrací obou forem páru $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ platí pro závislost potenciálu systému na pH vztah:

$$E^{\text{of}} = E^\circ + \frac{0,0592 \cdot 8}{5} \cdot \text{pH} = E^\circ - 0,0947 \text{ pH}$$

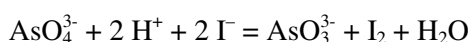
Grafickým vyjádřením této závislosti je přímka se zápornou směrnici. Pro její sestavení zvolíme tři body, odpovídající následujícím hodnotám pH:

$a(\text{H}^+) = 1 \text{ mol.l}^{-1}$	$\text{pH} = 0$	$E^{\text{of}} = 1,52 \text{ V}$
$a(\text{H}^+) = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$	$\text{pH} = 3$	$E^{\text{of}} = 1,24 \text{ V}$
$a(\text{H}^+) = 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$	$\text{pH} = 6$	$E^{\text{of}} = 0,95 \text{ V}$



Z grafu je zřejmé, že v závislosti na pH mění se oxidační schopnost KMnO_4 při reakci s halogenidy. Pro oxidaci iontů Cl^- na elementární Cl_2 je třeba silně kyselého prostředí ($pH < 2$). Naproti tomu postačí k oxidaci iontů I^- na jod už prostředí mírně kyselé.

Příkladem, kdy změnou pH můžeme směr probíhající oxidačně-redukční reakce usměrnit, je reakce:

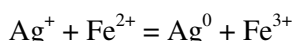


Jde o reakci, kdy standardní potenciály obou systémů jsou velmi blízké a navíc změna pH ovlivní hodnotu formálního potenciálu a tím zároveň oxidační účinnost páru $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$. Snadno bychom si výpočtem ověřili experimentální poznatek, že při $pH > 2$ je potenciál systému $\text{I}_2/2\text{I}^-$ ($E^\circ = 0,53 \text{ V}$) vyšší než potenciál systému $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$, takže uvedená reakce probíhá zprava doleva. Při $pH > 6$ je pak oxidace arsenitanu kvantitativní. Při $pH < 2$ je průběh reakce opačný a arseničnan oxiduje ionty I^- na I_2 . Tato reakce je za uvedených podmínek základem nepřímého jodometrického stanovení arseničnanu ($E^\circ(\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}) = 0,56 \text{ V}$).

b) Vliv vedlejší komplexotvorné rovnováhy

Ovlivnění průběhu oxidačně-redukční reakce přítomností činidla, které tvoří s některou složkou konjugovaného oxidačně-redukčního páru komplexní iont, ukážeme na jednoduchém příkladu.

Smícháme-li roztoky iontů Fe^{3+} , Fe^{2+} a Ag^+ , neproběhne žádná viditelná reakce. Přidáme-li do tohoto roztoku ionty F^- ve formě NaF , objeví se po chvíli na vnitřních stěnách skleněné nádoby (např. zkumavky) lesklý povlak vyloučeného kovového Ag . Důvodem tohoto jevu je oxidačně redukční reakce:



Porovnáme-li hodnoty standardních potenciálů obou reagujících párů, zjistíme, že jsou velmi blízké a nenasvědčují spontánnímu průběhu uvedené reakce. Vysvětlení vychází ze schopnosti iontů Fe^{3+} vytvářet s ionty F^- poměrně stabilní komplexní iont $[\text{FeF}_6]^{3-}$, což znamená, že v roztoku směsi Fe^{3+} a Fe^{2+} klesá přidávkou fluoridu koncentrace oxidované formy páru $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ a tím klesá i potenciál tohoto systému na hodnotu, kdy se projeví redukční vlastnosti volných iontů Fe^{2+} .

Vyjádríme-li stabilitu komplexu konstantou stability, definovanou vztahem:

$$\beta_6(\text{FeF}_6^{3-}) = \frac{[\text{FeF}_6^{3-}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{F}^-]^6} = 10^{6,4}$$

obdržíme po dosazení za rovnovážnou koncentraci $[\text{Fe}^{3+}]$ do Petersovy rovnice (za předpokladu jednotkových hodnot aktivitních koeficientů) výraz:

$$E = E^\circ + 0,0592 \log \frac{[\text{FeF}_6^{3-}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{F}^-]^6} \quad \text{kde platí:} \quad E^\circ = E^\circ + 0,0592 \log \frac{1}{\beta_6(\text{FeF}_6^{3-})}$$

Z uvedených výrazů vyplývá, že čím bude stabilita komplexu oxidované formy oxidačně-redukčního páru větší (čím vyšší hodnota konstanty stability), tím výrazněji poklesne oxidační charakter tohoto páru.

V našem případě došlo přidávkou fluoridu k výraznému rozlišení formálních potenciálů ($E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$) na rozdíl, který umožnil vyredukování kovového stříbra systémem, který za standardních podmínek neprojevuje výraznější redukční vlastnosti.

Reagují-li s určitým komplexotvorným činidlem obě formy oxidačně-redukčního páru, záleží výsledný

vliv komplexotvorného činidla na poměru hodnot konstant stability obou vznikajících komplexů.

Analogicky se projevuje odčerpání určité složky oxidačně-redukčního páru ve formě sraženiny na změnu oxidačně-redukčního potenciálu tohoto páru.

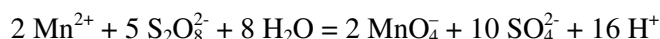
(4) Reakční kinetika

Z hlediska reakční kinetiky jsou v analytické chemii upotřebitelné především oxidačně-redukční reakce, jejichž průběh je jednoznačný a rychlý. Průběh pomalých reakcí lze zrychlit v některých případech vhodným **katalyzátorem** a tento typ reakcí označujeme jako **reakce katalytické**. Stejně označujeme i reakce, kde negativním katalyzátorem - **inhibitorem** - zabráňujeme průběhu reakce nežádoucí.

Po chemické stránce jsou oxidačně-redukčními katalyzátory látky, které mohou existovat ve dvou různých oxidačních stavech a které proto představují oxidačně-redukční pár. Přechod oxidované formy v redukovanou a naopak musí probíhat snadno, takže jde o vratný systém.

Základní podmínkou pro použitelnost určitého oxidačně-redukčního katalyzátoru je, aby jeho standardní potenciál ležel mezi standardními potenciály reagujících systémů.

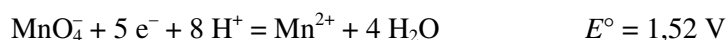
Příkladem katalytické reakce je oxidace iontů manganatých peroxodisíranem na manganistan podle celkové rovnice:



kteřá probíhá podle uvedené rovnice jen za přítomnosti iontů stříbrných. V opačném případě vzniká oxid manganičitý.

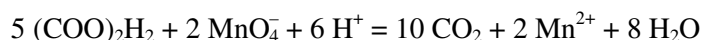
Porovnáním standardních potenciálů všech tří oxidačně-redukčních párů zjistíme, že $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 1,98 \text{ V}$ leží skutečně mezi $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,52 \text{ V}$ a E° páru $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ o hodnotě $2,05 \text{ V}$.

Poloreakce jednotlivých reagujících systémů jsou znázorněny reakcemi:



Protože ionty stříbrné jsou příčinou selektivního průběhu reakce, označujeme je jako **selektivní katalyzátor**. Stejnou funkci mají ionty Cu^{2+} při oxidaci iontů Mn^{2+} na manganistan v alkalickém prostředí bromnanem.

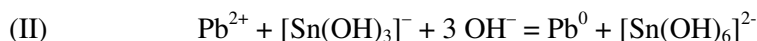
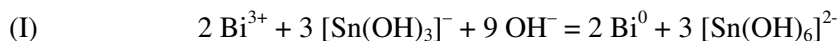
Zvyšuje-li reakční rychlost reakční produkt, označujeme tuto reakci jako **autokatalytickou**. Typickým příkladem je oxidace kyseliny šťavelové manganistanem draselným v kyselém prostředí, která je podstatou standardizace odměrných roztoků KMnO_4 :



Reakce probíhá podle uvedené rovnice zpočátku velmi pomalu, zejména za studena. Důvodem je počáteční nedostatek iontů Mn^{2+} , které ve funkci autokatalyzátoru reagují s manganistanem na další oxidační mezistupně (Mn^{3+} a Mn^{4+}) a tím značně urychlují hlavní oxidačně-redukční reakci. Rychlost reakce se podstatně zvýší hned od začátku přidávkem malého množství manganaté soli k roztoku kyseliny šťavelové, případně zahřátím reakčního roztoku.

Příkladem **negativního katalyzátoru**, čili **inhibitoru**, je opět manganatá sůl, zabráňující oxidaci chloridových iontů při manganometrickém stanovení železa, jak bude uvedeno v kapitole o manganometrii. Vysvětlení reakčního mechanismu vychází opět z přechodné tvorby iontů Mn^{IV} , které přednostně oxidují ionty Fe^{2+} na Fe^{3+} , nikoliv ionty Cl^- na Cl_2 .

Průběh oxidačně-redukční reakce může být v některých případech ovlivněn, nebo dokonce vyvolán vedlejší reakcí, probíhající ve stejné soustavě. Příkladem takové **indukované reakce** je redukce iontu olovnatých alkalickým cínatanem na elementární olovo, která sama o sobě probíhá velmi pomalu. Za přítomnosti stop iontů Bi^{3+} , které se redukují cínatanem téměř okamžitě, probíhá okamžitě i redukce olovnaté soli. Redukci iontů Bi^{3+} označujeme jako **reakci indukující (I)**, redukci iontů Pb^{2+} jako **reakci indukovanou (II)**:



Vliv indukujících reakcí se uplatňuje rovněž při srážení nebo rozpouštění.

6.3 Analytické aplikace oxidačně-redukčních reakcí

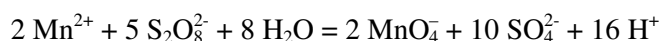
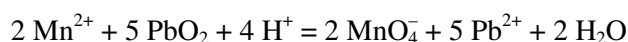
Využití oxidačně-redukčních reakcí je v analytické chemii široké. Na tomto místě nebude pojednáno o oxidačně-redukčních reakcích v souvislosti s instrumentálními metodami, které jsou předmětem předmětu Analytická chemie II. V souladu s rozsahem praktických analytických cvičení (laboratorních) bude poukázáno na aplikace oxidačně-redukčních reakcí v analýze kvalitativní i kvantitativní metodami ryze chemickými.

6.3.1 Chemická kvalitativní analýza

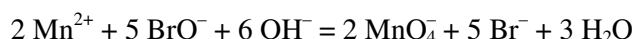
využívá oxidačně-redukčních reakcí k důkazům řady kationtů a aniontů. Ve většině případů jsou tyto reakce vysoce selektivní, spojené s výraznými změnami zbarvení analyzovaných vzorků.

Pro doplnění kapitoly o kvalitativní analýze (kapitola 2.) jsou v této části uvedeny některé typické reakce, které se uplatňují při důkazech vybraného souboru kationtů a aniontů.

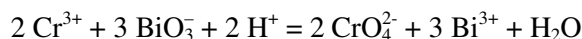
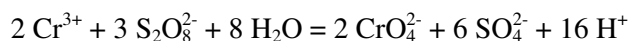
Důkaz manganatých iontů spočívá nejčastěji na jejich oxidaci na fialový manganistan v kyselém nebo zásaditém prostředí. V kyselém prostředí probíhají tyto reakce:



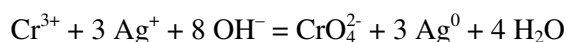
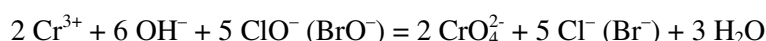
v alkalickém prostředí:



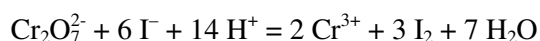
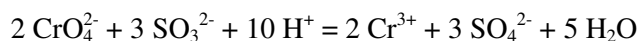
Důkazy iontů Cr^{3+} se obvykle uskutečňují jejich oxidací na žluté roztoky chromanu. V kyselém prostředí jsou oxidačními činidly peroxodisíran nebo bismutičnan:



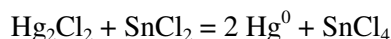
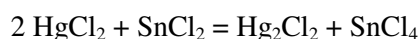
v alkalickém prostředí:



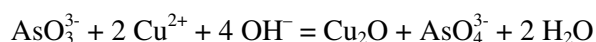
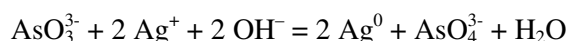
Důkazy chromanů, resp. dichromanů redukcí na ionty Cr^{3+} :



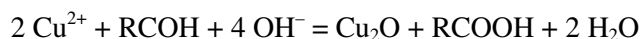
Důkaz rtuti redukcí iontů Hg^{2+} :



Důkazy redukovadel v alkalickém prostředí:



Důkaz redukujících cukrů Fehlingovým činidlem:

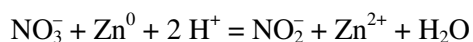


Důkaz arzenu Marsh-Liebigovou zkouškou redukcí na arsan:

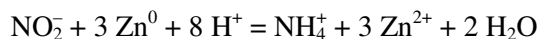


s tepelným rozkladem H_3As na kovový As při 900°C (vznik arzenového zrcátka)

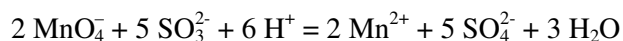
Důkaz dusičnanů jejich redukcí na ionty NO_2^- :



nebo redukcí až na amonný iont:

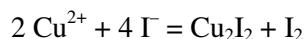
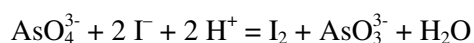
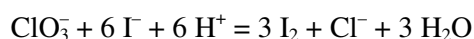


Důkazy redukujících aniontů na základě odbarvování KMnO_4 :



a analogické důkazy iontů $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , AsO_3^{3-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, Γ^- atd.

Důkazy oxidovadel reakcí s jodidem za vzniku jodu:



a důkazy vyloučeného jodu roztokem škrobového mazu za vzniku modrého až fialově hnědého zbarvení.

Vybrané reakce představují úzký výřez z užívaných kvalitativních reakcí oxidačně-redukčního typu. Jejich význam je patrný z velké rozmanitosti reagujících látek i vznikajících reakčních produktů. Většina oxidačně-redukčních reakcí probíhá rychle a kvantitativně a našla proto použití v kvantitativní analytické chemii.

6.3.2 Kvantitativní chemická analýza

využívá oxidačně-redukčních reakcí zejména při odměrných stanoveních oxidimetrických a reduktometrických. V praxi jsou tyto reakce často základem převádění analyzovaného materiálu do roztoku na formu vhodnou pro další analytický rozbor. Nacházejí uplatnění při rozkladech suchou cestou tavením, nebo rozkladem kyselinami či jejich směsmi na cestě mokré.

6.4 Oxidačně-redukční titrace

Základním požadavkem pro využití určité oxidačně-redukční reakce v odměrné analýze je zcela stechiometrický a současně i rychlý průběh. To znamená, že titrační činidlo musí za laboratorních podmínek reagovat se stanovovanou látkou jednoznačně a kvantitativně. Ze znalosti látkové koncentrace a spotřeby titračního činidla pak můžeme snadno vypočítat obsah stanovované látky v předloženém vzorku.

Podle charakteru použitého titračního činidla dělíme odměrné metody na **oxidimetrické** (titračním činidlem je oxidovadlo, např. KMnO_4 , KBrO_3 a pod.), a na metody **reduktometrické**, kdy titrujeme vhodným redukovadlem (TiCl_3 , SnCl_2 atd.).

Dosažení bodu ekvivalence se při titracích roztokem KMnO_4 projeví prvním přebytkem tohoto činidla, tj. fialovým zbarvením titrovaného roztoku. Tento způsob indikace bodu ekvivalence je prakticky ojedinělý. Při většině ostatních oxidačně-redukčních titrací je třeba použít vhodného indikátoru, a to indikátoru **specifického** pro určitý typ titrace (škrobový maz při jodometrii) nebo **vratného** či **nevratného oxidačně-redukčního** (difenylamin, resp. methyloranž). V řadě titračních metod je nejvhodnějším způsobem indikace bodu ekvivalence způsob **potenciometrický** za použití vhodného indikačního systému. Tento instrumentální způsob dovolí sledovat celý průběh titrace a zaznamenat titrační křivku.

6.4.1 Titrační křivka oxidačně-redukční titrace

Podobně jako u acidobazických titrací představuje titrační křivka grafickou závislost sledované veličiny, měnící se v průběhu titrace, na objemu přidávaného titračního činidla. Při oxidačně-redukčních titracích

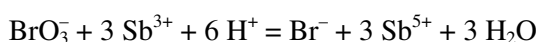
je sledovanou proměnnou veličinou oxidačně-redukční potenciál titrovaného roztoku, jehož hodnota se ve smyslu Petersovy rovnice mění s poměrem koncentrací oxidované a redukované formy stanovované látky resp. titračního činidla.

Průběh titrační křivky můžeme sledovat experimentálně potenciometrickou titrací, využívající měrného článku Pt-elektroda (měrná) - nasycená kalomelová elektroda (srovnávací), nebo teoreticky výpočtem hodnot rovnovážných potenciálů v závislosti na objemu titračního činidla a vynesení těchto hodnot do grafu.

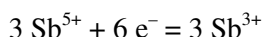
Teoretický průběh titrační křivky můžeme opět rozdělit na dva úseky, na úsek před bodem ekvivalence a po ekvivalenci. Pro charakterizaci titrační křivky vypočteme její základní body, tzn. počáteční bod (před přidáním titračního činidla), bod poloviční ekvivalence, titrační exponent (bod ekvivalence) a bod dvojnásobné ekvivalence pro posouzení titračního skoku.

Jako příklad zvolíme titraci 60 ml 0,1 mol.l⁻¹ roztoku soli Sb³⁺ bromičnanem draselným o koncentraci 0,1 mol.l⁻¹ v prostředí H₂SO₄ o $a(\text{H}^+) = 1 \text{ mol.l}^{-1}$. Dále předpokládáme konstantní jednotkovou hodnotu aktivitních koeficientů.

Během titrace probíhá reakce:



která je součtem dvou poloreakcí:



Oxidačně-redukční potenciály poloreakcí jsou za uvedených podmínek vyjádřeny následujícími rovnicemi:

$$E_1 = E_1^\circ(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-) + \frac{0,0592}{6} \log \frac{[\text{BrO}_3^-]}{[\text{Br}^-][\text{H}^+]^6} \quad E_1^\circ = 1,42 \text{ V}$$

$$E_2 = E_2^\circ(\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}) + \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{Sb}^{5+}]}{[\text{Sb}^{3+}]} \quad E_2^\circ = 0,75 \text{ V}$$

Dostatečný rozdíl standardních potenciálů i hodnota rovnovážné konstanty reakce svědčí o kvantitativním průběhu oxidace sloučenin Sb³⁺ bromičnanem:

$$\log K = \log \frac{[\text{Br}^-][\text{Sb}^{5+}]}{[\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]^6[\text{Sb}^{3+}]} = \frac{6(E_1^\circ - E_2^\circ)}{0,0592} = 67,9 \quad K = 10^{67,9}$$

Výpočet základních bodů titrační křivky

(1) **Počáteční bod křivky** - před prvním přidáním titračního činidla; teoreticky je potenciál neměřitelný, jak plyne z Petersovy rovnice pro systém při nulové koncentraci oxidované formy Sb⁵⁺:

$$E = E^\circ + \frac{0,0592}{2} \log \frac{0}{0,1} = -\infty$$

V praxi je vždy přítomna alespoň stopová koncentrace oxidované formy před započítáním titrace a proto je i naměřitelná konečná záporná hodnota E .

(2) **Před dosažením bodu ekvivalence** jsou teoreticky v reakčním roztoku přítomny všechny složky reagujících párů. Každým přidáním titračního činidla (BrO_3^-) narůstá koncentrace formy Sb⁵⁺ na úkor Sb³⁺. Zároveň se veškerý přidávaný bromičnan redukuje na Br⁻. Po ustavení rovnovážného stavu platí pro okamžitý oxidačně-redukční potenciál soustavy:

$$E = E_1^\circ + \frac{0,0592}{6} \log \frac{[\text{BrO}_3^-]}{[\text{Br}^-]} = E_2^\circ + \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{Sb}^{5+}]}{[\text{Sb}^{3+}]}$$

za předpokladu jednotkové aktivity protonů a aktivitních koeficientů. Pak také platí:

$$E_1^\circ = E^\circ(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-) \quad E_2^\circ = E^\circ(\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+})$$

Protože lze před dosažením ekvivalence koncentraci přidávaného bromičnanu v reakčním roztoku

zanedbat, uplatňuje se pro výpočet potenciálu soustavy pouze Petersova rovnice systému $\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}$.

Z chemické rovnice vyplývá pro poměr látkových množství reagujících složek:

$$n(\text{BrO}_3^-) = n(\text{Sb}^{3+}) / 3$$

a pro výpočet rovnovážných koncentrací $[\text{Sb}^{5+}]$ a $[\text{Sb}^{3+}]$ platí vztahy:

$$[\text{Sb}^{5+}] = 3 \cdot \frac{V(\text{BrO}_3^-) \cdot c(\text{BrO}_3^-)}{V(\text{Sb}^{3+}) + V(\text{BrO}_3^-)} \quad [\text{Sb}^{3+}] = \frac{V(\text{Sb}^{3+}) \cdot c(\text{Sb}^{3+}) - 3 \cdot V(\text{BrO}_3^-) \cdot c(\text{BrO}_3^-)}{V(\text{Sb}^{3+}) + V(\text{BrO}_3^-)}$$

kde $V(\text{BrO}_3^-)$ je objem přidaného KBrO_3 o koncentraci $c(\text{BrO}_3^-)$ v mol.l^{-1} .

$V(\text{Sb}^{3+})$ je původní objem vzorku o koncentraci $c(\text{Sb}^{3+})$.

Dosazením vypočítaných rovnovážných koncentrací do Petersovy rovnice systému $\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}$ obdržíme odpovídající rovnovážný potenciál soustavy. Např. pro přidavek 5,0 ml 0,1 M KBrO_3 platí:

$$[\text{Sb}^{5+}] = 3 \cdot \frac{0,005 \cdot 0,1}{0,06 + 0,005} = 0,02308 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{Sb}^{3+}] = 3 \cdot \frac{0,06 \cdot 0,1 - 0,005 \cdot 0,1 \cdot 3}{0,06 + 0,005} = 6,923 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$E = 0,75 + \frac{0,0592}{2} \log \frac{0,02308}{6,923 \cdot 10^{-2}} = 0,736 \text{ V}$$

Analogicky bychom pro bod poloviční ekvivalence (přidavek 10 ml KBrO_3) vypočítali $E = E^\circ = 0,75 \text{ V}$; pro spotřebu 19,0 ml KBrO_3 $E = 0,788 \text{ V}$ atd.

(3) **V bodě ekvivalence** platí pro stechiometrický přidavek titračního činidla:

$$[\text{Sb}^{3+}] = [\text{BrO}_3^-] \text{ a také } [\text{Sb}^{5+}] = [\text{Br}^-]$$

$$E_{\text{ekv}} = E_1^\circ + \frac{0,0592}{6} \log \frac{[\text{BrO}_3^-]}{[\text{Br}^-]} = E_2^\circ + \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{Sb}^{5+}]}{[\text{Sb}^{3+}]}$$

Úpravou dílčích rovnic a jejich sečtením obdržíme:

$$6 \cdot E_1 = E_1^\circ + 0,0592 \log \frac{[\text{BrO}_3^-]}{[\text{Br}^-]} \quad 2 \cdot E_2 = E_2^\circ + 0,0592 \log \frac{[\text{Sb}^{5+}]}{[\text{Sb}^{3+}]}$$

$$8 \cdot E_{\text{ekv}} = 6 \cdot E_1^\circ + 2 \cdot E_2^\circ + 0,0592 \log A; \quad \text{kde: } A = \frac{[\text{BrO}_3^-][\text{Sb}^{5+}]}{[\text{Br}^-][\text{Sb}^{3+}]} = 1$$

$$E_{\text{ekv}} = \frac{6 \cdot E_1^\circ + 2 \cdot E_2^\circ}{8} = 1,252 \text{ V}$$

Pro obecnou oxidačně-redukční reakci: $n_1 \cdot \text{A}_{\text{ox}} + n_2 \cdot \text{B}_{\text{red}} = n_1 \cdot \text{A}_{\text{red}} + n_2 \cdot \text{B}_{\text{ox}}$

představující součet dvou poloreakcí se standardními potenciály E_1° a E_2° :

$$\text{A}_{\text{ox}} + n_2 \cdot \text{e}^- = \text{A}_{\text{red}}; \quad E_1^\circ \quad \text{B}_{\text{ox}} + n_1 \cdot \text{e}^- = \text{B}_{\text{red}}; \quad E_2^\circ$$

platí v bodě ekvivalence obecný **Lutherův vztah pro potenciál bodu ekvivalence**:

$$E_{\text{ekv}} = \frac{n_1 \cdot E_1^\circ + n_2 \cdot E_2^\circ}{n_1 + n_2}$$

(4) **Za bodem ekvivalence** je potenciál soustavy řízen systémem $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$. Do zjednodušené Petersovy rovnice tohoto systému ($a(\text{H}^+) = 1$) ve tvaru:

$$E = E^\circ(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-) + \frac{0,0592}{6} \log \frac{[\text{BrO}_3^-]}{[\text{Br}^-]}$$

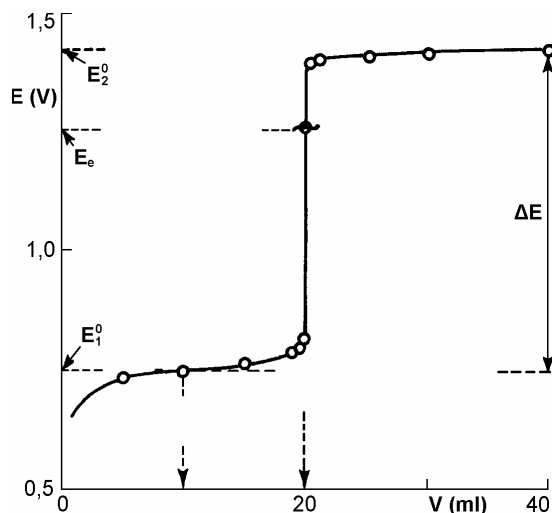
dosazujeme pro jednotlivé přídavky titračního činidla rovnovážné koncentrace $[\text{Br}^-]$ a $[\text{BrO}_3^-]$, vypočítané z těchto vztahů:

$$[\text{Br}^-] = \frac{1}{3} \cdot \frac{V(\text{Sb}^{3+}) \cdot c(\text{Sb}^{3+})}{V(\text{Sb}^{3+}) + V(\text{BrO}_3^-)} \quad [\text{BrO}_3^-] = \frac{V(\text{BrO}_3^-) \cdot c(\text{BrO}_3^-) - \frac{1}{3} \cdot V(\text{Sb}^{3+}) \cdot c(\text{Sb}^{3+})}{V(\text{Sb}^{3+}) + V(\text{BrO}_3^-)}$$

Např. pro přidavek 25,0 ml 0,1 M KBrO₃, tj. 5,0 ml za ekvivalenci, bychom vypočítali potenciál 1,414 V. V bodě dvojnásobné ekvivalence (100 % přetitrování) dojde k vyrovnání rovnovážných koncentrací BrO₃⁻ a Br⁻, takže platí: [BrO₃⁻] = [Br⁻], tzn. že $E = E^\circ$.

V následující tabulce jsou uvedeny vypočítané hodnoty potenciálů v průběhu titrace 60 ml 0,1 M roztoku antimonité soli roztokem 0,1 M KBrO₃ s uvedením stupně ztitrovanosti roztoku v %. Z těchto hodnot byla sestavena připojená titrační křivka.

0,1 M KBrO ₃ [ml]	ztitr. [%]	E [V]
5,0	25,0	0,736
10,0	50,0	0,75
15,0	75,0	0,764
19,0	95,0	0,788
19,5	97,5	0,797
19,9	99,5	0,818
19,98	99,9	0,839
20,0	100,0	1,252
20,1	100,5	1,397
25,0	125,0	1,414
30,0	150,0	1,417
40,0	200,0	1,42



ΔE je titrační skok v okolí bodu ekvivalence a jeho hodnota se rovná rozdílu standardních potenciálů obou reagujících párů, tzn. 0,67 V.

Z průběhu titrační křivky je zřejmé, že s rostoucím rozdílem standardních potenciálů roste titrační skok v okolí bodu ekvivalence. Tato skutečnost je důležitá zejména při vizuální indikaci titrace, neboť čím větší je potenciálový skok, tím více se konec titrace blíží bodu ekvivalence.

6.4.2 Vizuální indikace při oxidačně-redukčních titracích

Vyjímečným případem indikace bodu ekvivalence je zbarvení roztoku přebytkem barevného titračního činidla, které se v průběhu titrace odbarvuje. Příkladem je především manganistan draselný, jehož intenzivní fialové zbarvení dovoluje postřehnout konec titrace jednou nebo dvěma kapkami odměrného roztoku. Většina titrací oxidačně-redukčních vyžaduje vhodný indikátor, který svojí barevnou změnou určí dosažení ekvivalence.

Z hlediska reverzibility dělíme oxidačně-redukční indikátory na **nevratné** a **vratné**.

Příkladem nevratných indikátorů je methylovaný nebo methylovaný, které se v bodě ekvivalence při titracích v kyselém prostředí nevratně odbarví přebytkem titračního činidla.

Při bromátemrických titracích, kde se uvedené indikátory používají, probíhá do blízkosti bodu ekvivalence reakce mezi bromičnanem a stanovovanou látkou, což lze vyjádřit teoretickou poloreakcí:



V ekvivalenci reaguje první přebytek bromičnanu s bromidem vzniklým v průběhu titrace podle rovnice:



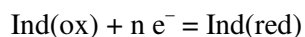
Vyloučený elementární brom rozruší přítomný indikátor, což se projeví odbarvením červeného roztoku.

Vratné oxidačně-redukční indikátory dělíme dál na **specifické** a **typické oxidačně-redukční**. Specifickým indikátorem je např. **škrobový maz**, který se barví iontem I₃⁻ (podstata odměrného roztoku jodu v jodidu draselném) modře až fialově hněd. Využívá se v přímé i nepřímé jodometrii, jak bude blíže uvedeno v příslušné kapitole.

Za specifický indikátor lze považovat i červený thiokyanatanoželezitanový komplex, který se při reduktometrických titracích odbarvuje přebytkem titračního činidla v důsledku redukce iontů Fe³⁺ na Fe²⁺.

6.4.2.1 Funkce a výběr oxidačně-redukčních indikátorů

Obecně můžeme definovat oxidačně-redukční indikátory jako organické látky (barviva), které mohou existovat ve dvou rozdílně zbarvených oxidačních stavech a vystupovat jako konjugovaný pár oxidované a redukované formy této látky, pro který platí vratná rovnováha:



zbarvení I. zbarvení II.

Oxidačně-redukční potenciál tohoto systému je vyjádřen vztahem:

$$E(\text{Ind}) = E^\circ(\text{Ind}) + \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{Ind(ox)}]}{[\text{Ind(red)}]}$$

kde $E^\circ(\text{Ind})$ je standardní potenciál oxidačně-redukčního indikátoru.

U většiny oxidačně-redukčních indikátorů se účastní dílčí rovnováhy, předpokládáme však, že se neovlivní pH roztoku při vlastních titracích. Účast protonů je obvykle zahrnuta ve formálním potenciálu $E^{\text{of}}(\text{Ind})$ oxidačně-redukčního indikátoru.

K barevné změně indikátoru dochází vždy v určitém oboru potenciálů, který nazýváme analogicky jako u acidobazických indikátorů **funkční oblastí**, resp. **oblastí barevné změny indikátoru**.

Odvození vztahu, vyjadřujícího funkční oblast oxidačně-redukčního indikátoru, vychází ze známé úvahy, že počátek a konec barevné změny roztoku postřehneme při poměru koncentrací oxidované a redukované formy indikátoru 1:10, resp. 10:1, takže platí:

$$[\text{Ind(ox)}] = 10 \cdot [\text{Ind(red)}] \quad \text{resp.:} \quad [\text{Ind(red)}] = 10 \cdot [\text{Ind(ox)}]$$

Dosazením do vztahu pro potenciál obdržíme výraz:

$$E = E^{\text{of}}(\text{Ind}) \pm \frac{0,0592}{n}$$

který určuje obor potenciálů pro barevnou přeměnu indikátoru.

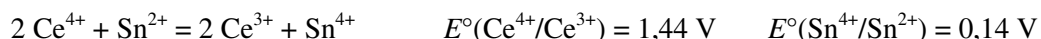
Při výběru oxidačně-redukčního indikátoru pro konkrétní oxidačně-redukční titraci se řídíme zásadou, aby se potenciál bodu ekvivalence nacházel ve funkční oblasti zvoleného indikátoru.

Z průběhu titrační křivky je patrné, že při strmějším průběhu v okolí bodu ekvivalence bude méně záležet na přesnosti volby indikátoru (srovnej s principem volby acidobazických indikátorů při neutralizačních titracích).

V následující tabulce jsou uvedeny některé typické oxidačně-redukční indikátory a jejich funkční oblasti:

Indikátor	E° (V)	Zbarvení	
		oxidované formy	redukované formy
Nitroferroin	+ 1,25	světle modré	červené
Ferroin (1 M H ₂ SO ₄)	+ 1,06	světle modré	červené
Erioglaucin	+ 1,01	růžové	zelené
2,2'-dipyridyl-Fe	+ 0,97	světle modré	červené
Kyselina difenyl-aminosulfonová	+ 0,85	purpurové	bezbarvé
Difenylamin	+ 0,76	červeno-fialové	bezbarvé
Methylenová modř	+ 0,53	modré	bezbarvé

Jako praktický příklad výběru indikátoru pro vizuální indikaci bodu ekvivalence při oxidačně-redukční titraci uvedeme cerimetrické stanovení iontů Sn²⁺, probíhající podle rovnice:



Z rozdílu potenciálů (standardních) obou systémů je zřejmé, že reakce proběhne kvantitativně doprava ($\Delta E = 1,30 \text{ V}$).

Užitím Lutherova vztahu vypočteme předpokládaný potenciál bodu ekvivalence uvedené reakce:

$$E_{\text{ekv}} = (1,44 + 2 \cdot 0,14) / 3 = 0,57 \text{ V}$$

Pomocí tabulky oxidačně-redukčních indikátorů zjistíme, že podmínce správné volby indikátoru, tj.

$E_{\text{ekv}} = E^\circ(\text{Ind}) \pm 0,0592/n$, odpovídá nejlépe methylenová modř, v jejímž oboru barevné přeměny ($0,53 \pm 0,0592/n$) se potenciál bodu ekvivalence nachází.

Vzorové příklady výpočtu rovnováh oxidačně-redukčních reakcí

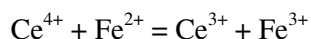
Příklad: Upravte následující oxidačně-redukční rovnice doplněním H^+ (OH^-) a H_2O :

- | | |
|--|---|
| (a) $\text{Fe}^{2+} + \text{ClO}_3^- = \text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^-$ | (b) $\text{H}_3\text{SbO}_3 + \text{MnO}_4^- = \text{H}_3\text{SbO}_4 + \text{Mn}^{2+}$ |
| (c) $\text{Zn} + \text{NO}_3^- = \text{Zn}^{2+} + \text{N}_2$ | (d) $\text{Ti}^{3+} + \text{MnO}_4^- = \text{TiO}^{2+} + \text{Mn}^{2+}$ |
| (e) $\text{PbO}_2 + \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} = \text{PbSO}_4$ | (f) $\text{IO}_3^- + \text{N}_2\text{H}_4 = \text{N}_2 + \text{I}^-$ |
| (g) $\text{CrO}_2^- + \text{ClO}^- = \text{CrO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ | (h) $\text{NO}_2^- + \text{Al} = \text{NH}_3 + \text{Al}(\text{OH})_4^-$ |
| (ch) $\text{Cl}_2 = \text{ClO}_3^- + \text{Cl}^-$ | (i) $\text{I}^- + \text{MnO}_4^- = \text{IO}_4^- + \text{MnO}_4^{2-}$ |
| (j) $\text{CrO}_2^- + \text{Na}_2\text{O}_2 = \text{CrO}_4^{2-} + \text{Na}^+$ | |

Řešení:

- | |
|---|
| (a) $6 \text{Fe}^{2+} + \text{ClO}_3^- + 6 \text{H}^+ = 6 \text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$ |
| (b) $5 \text{H}_3\text{SbO}_3 + 2 \text{MnO}_4^- + 6 \text{H}^+ = 5 \text{H}_3\text{SbO}_4 + 2 \text{Mn}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}$ |
| (c) $5 \text{Zn} + 2 \text{NO}_3^- + 12 \text{H}^+ = 5 \text{Zn}^{2+} + \text{N}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ |
| (d) $5 \text{Ti}^{3+} + \text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O} = 5 \text{TiO}^{2+} + \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}^+$ |
| (e) $\text{PbO}_2 + \text{Pb} + 2 \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ = 2 \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ |
| (f) $2 \text{IO}_3^- + 3 \text{N}_2\text{H}_4 = 3 \text{N}_2 + 2 \text{I}^- + 6 \text{H}_2\text{O}$ |
| (g) $2 \text{CrO}_2^- + 3 \text{ClO}^- + 2 \text{OH}^- = 2 \text{CrO}_4^{2-} + 3 \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ |
| (h) $3 \text{NO}_2^- + 6 \text{Al} + 3 \text{OH}^- + 15 \text{H}_2\text{O} = 3 \text{NH}_3 + 6 \text{Al}(\text{OH})_4^-$ |
| (ch) $3 \text{Cl}_2 + 6 \text{OH}^- = \text{ClO}_3^- + 5 \text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$ |
| (i) $\text{I}^- + 8 \text{MnO}_4^- + 8 \text{OH}^- = \text{IO}_4^- + 8 \text{MnO}_4^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O}$ |
| (j) $2 \text{CrO}_2^- + 3 \text{Na}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{CrO}_4^{2-} + 6 \text{Na}^+ + 4 \text{OH}^-$ |

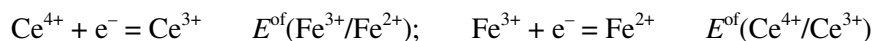
Příklad: Jakou hodnotu má rovnovážná konstanta reakce:



v prostředí 1 M H_2SO_4 , jsou-li hodnoty formálních potenciálů za těchto podmínek:

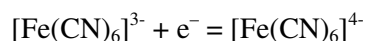
$$E^{\text{of}}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,68 \text{ V} ; E^{\text{of}}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,44 \text{ V} ?$$

Řešení: Poloreakce reagujících párů jsou



$$\log K = \frac{n \cdot (E^{\text{of}}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) - E^{\text{of}}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}))}{0,0592} = \frac{0,67}{0,0592} = 11,32 \quad K = 2,1 \cdot 10^{11}$$

Příklad: Vypočítejte hodnotu standardního potenciálu poloreakce:



je-li standardní potenciál $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ a hodnoty konstant stability:

$$\beta_6(\text{ox}) = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^6} = 10^{31} \quad \beta_6(\text{red}) = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6} = 10^{24}$$

Řešení: Do výrazu pro oxidačně-redukční potenciál systému $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ dosadíme za $[\text{Fe}^{3+}]$ a $[\text{Fe}^{2+}]$ z příslušných konstant stability:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{\beta_6(\text{ox}) \cdot [\text{CN}^-]^6} \quad [\text{Fe}^{2+}] = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}{\beta_6(\text{red}) \cdot [\text{CN}^-]^6}$$

Dosazením a úpravou obdržíme výraz:

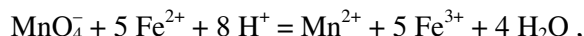
$$E = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,0592 \log \frac{\beta_6(\text{red})}{\beta_6(\text{ox})} + 0,0592 \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}$$

z něhož plyne: $E^\circ(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,0592 \log (\beta_6(\text{red}) / \beta_6(\text{ox})) = 0,3556 \text{ V}$

Hodnota vypočítaného standardního potenciálu pro systém kyanokomplexů železa je menší než standardní potenciál systému $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, neboť ionty Fe^{3+} tvoří s kyanidem stabilnější komplex.

Příklad: Jaký je potenciál soustavy v okamžiku, kdy bylo k 20 ml 0,05 M roztoku síranu železnatého přidáno 10 ml 0,05 M KMnO_4 ? Soustava obsahuje H_2SO_4 , jejíž látková koncentrace je 0,5 mol.l⁻¹, $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,52 \text{ V}$.

Řešení: V reakčním roztoku probíhá reakce



ze které vyplývá pro poměr látkových množství reagujících složek:

$$n(\text{MnO}_4^-) = \frac{1}{5} \cdot n(\text{Fe}^{2+}).$$

Smícháno bylo: $n(\text{MnO}_4^-) = 10 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-2} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$; $n(\text{Fe}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

Ze stechiometrie plyne, že přítomné ionty Fe^{2+} mohou reagovat s $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ MnO_4^- . Přidáno však bylo $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ KMnO_4 , takže v roztoku zůstává přebytek $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ KMnO_4 . Ve výsledném objemu reakčního roztoku je tedy $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ KMnO_4 a $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ iontů Mn^{2+} .

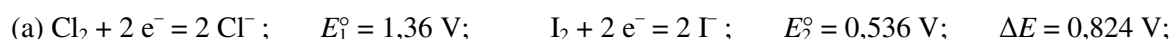
Pro potenciál soustavy platí:

$$E = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,0592}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} = 1,52 + \frac{0,0592}{5} \log \frac{3}{2} = \mathbf{1,522 \text{ V}}$$

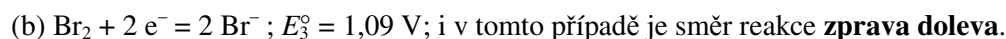
Příklad: Pomocí standardních potenciálů poloreakcí určete směr oxidačně-redukčních reakcí:



Řešení: Každou z reakcí lze rozložit na dvě poloreakce s odpovídajícími standardními potenciály:



reakce proběhne kvantitativně **zprava doleva**.

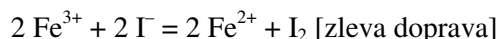


(c) i (d) zleva doprava.

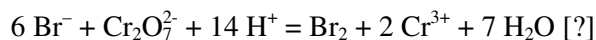
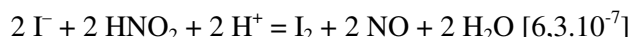
Další příklady

1) Vyčíslete rovnici $\text{Cl}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{IO}_3^- + \text{Cl}^- + \text{H}^+$

2) Určete směr oxidačně-redukční reakce porovnáním standardních potenciálů:



3) Vypočítejte rovnovážné konstanty těchto reakcí:



4) Vypočítejte potenciál bodu ekvivalence při titraci iontů Cr^{2+} jodometricky, je-li $E^\circ(\text{I}_2/2\text{I}^-) = 0,536 \text{ V}$ a $E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0,41 \text{ V}$. [0,22 V]

5) Navrhněte vhodný oxidačně-redukční indikátor pro vizuální indikaci bodu ekvivalence při cerimetrickém stanovení peroxidu vodíku. [eriglaucin]

6.4.3 Oxidimetrické titrační metody

V odměrné analýze využíváme jako titrační činidla s oxidačními vlastnostmi následující látky: manganistan draselný, bromičnan draselný, síran ceričitý a dichroman draselný. Oxidimetrickým činidlem je dále odměrný roztok jodu, jehož relativně malá oxidační schopnost je vyvážena jeho značnou selektivitou pro mnoho stanovení.

6.4.3.1 Titrace odměrným roztokem KMnO_4 - manganometrie

Manganistan draselný je užíván jako oxidační činidlo v mnoha oblastech chemie. V analytické chemii je

jeho největší předností intenzivně fialové zbarvení, umožňující jeho využití jako titračního činidla, které samo již v malém přebytku indikuje dosažení bodu ekvivalence. Patří proto k neužívanějším titračním činidlům.

Princip manganometrických titrací vystihuje následující dílčí oxidačně-redukční reakce:



V silně kyselém prostředí je manganistan silným oxidovadlem, jak je patrné z hodnoty standardního potenciálu ($E^\circ = +1,52 \text{ V}$).

V neutrálním prostředí se manganistan redukuje na oxid manganičitý podle rovnice:



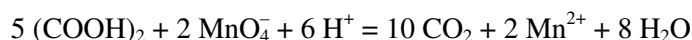
Standardní potenciál ($E^\circ = 0,59 \text{ V}$) této poloreakce svědčí o podstatně nižší oxidační schopnosti KMnO_4 v neutrálním nebo slabě alkalickém prostředí.

Nevýhodou vodných roztoků manganistanu je malá stabilita, způsobená jeho snadnou redukovatelností anorganickými i organickými nečistotami. Proto je třeba průběžně kontrolovat látkovou koncentraci odměrných roztoků KMnO_4 , která bývá obvykle 0,1 až 0,02 mol.l⁻¹.

Rušivě působí při manganometrických titracích přítomnost chloridových iontů, které se v kyselém prostředí oxidují manganistanem na elementární chlor.

Ke standardizaci odměrného roztoku KMnO_4 se užívá nejčastěji krystalická kyselina šťavelová (oxalová) $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, která splňuje požadavky základních látek (vysoká čistota, stálost, dostupnost atd.), nebo oxid arsenitý As_2O_3 , případně Mohrova sůl $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, jejíž stabilita je ve srovnání s předchozími základními látkami nižší (oxidace vzdušným kyslíkem).

Vhodnou základní látkou je rovněž hexakynoželeznan draselný $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Při standardizaci odměrného roztoku manganistanu pomocí kyseliny šťavelové (lze užít též šťavelanu sodného) probíhá nevratná oxidace šťavelanového iontu na CO_2 podle rovnice:



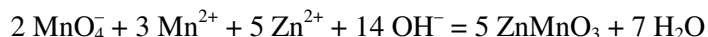
Reakce je příkladem autokatalytické reakce, kterou lze urychlit přidávkou malého množství manganaté soli nebo zahřátím.

Při titracích bezbarvých roztoků je dosažení bodu ekvivalence indikováno purpurovým zbarvením roztoku prvním přebytkem KMnO_4 . Při titraci barevných roztoků je třeba volit potenciometrické sledování průběhu titrace.

V kyselém prostředí se stanovují titrací manganistanem sloučeniny železnaté (obvykle je třeba vzorek redukovat pro převedení veškerého železa na formu Fe^{2+}), sloučeniny antimonité, cínaté, arsenité, peroxid vodíku, kyselina šťavelová a nepřímo kovy, srážející se kvantitativně ve formě málo rozpustných šťavelanů (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} atd.), které se po izolaci rozkládají kyselinou sírovou a ekvivalentní množství uvolněné kyseliny šťavelové se titruje ve smyslu rovnice (I).

Uvedená stanovení jsou příkladem nepřímých manganometrických titrací, ke kterým řadíme dále stanovení oxidovadel (peroxodisíranu, chlorečnanu, oxidu olovičitého nebo manganičitého), která redukuje přebytkem odměrným roztokem železnaté soli. Nespotebované množství iontů Fe^{2+} titrujeme roztokem manganistanu.

Příkladem manganometrického stanovení v neutrálním prostředí je titrace iontů manganatých metodou Volhardovou, jejíž princip vystihuje rovnice:

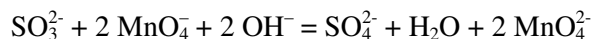
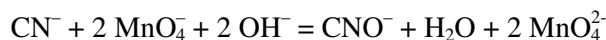
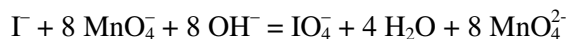


Metoda je vhodná pro stanovení manganu v železných slitinách, v nichž se po rozpuštění vzorku převede veškeré železo na ionty Fe^{3+} a po úpravě pH suspenzí ZnO a přidávkou roztoku zinečnaté soli se přítomný Mn^{2+} titruje manganistanem. Aby nedocházelo ke srážení dosud neztitrovaných iontů manganatých do sraženiny manganičitanu manganatého $\text{Mn}(\text{MnO}_3)$ a tím ke zkreslení obsahu manganu ve vzorku, je důležitá přítomnost iontů Zn^{2+} , které tvoří přednostně méně rozpustný ZnMnO_3 .

Za přítomnosti iontů barnatých jsou proveditelné titrace manganistanem v silně alkalickém prostředí, jejichž princip vyjadřuje rovnice:



Manganistan je v tomto případě redukován na manganan, který se ihned sráží přítomnou barnatou solí na manganan barnatý. Tímto postupem lze stanovit ionty I^- , CN^- nebo SO_3^{2-} . Průběh reakce vystihují tyto rovnice:



6.4.3.2 Titrace odměrným roztokem KBrO_3 - bromátrie

Bromičnan draselný je v kyselém prostředí silným oxidovadlem, schopným oxidovat anorganické i organické látky.

Princip bromátrie titrací vyjadřují dvě rovnice. Pokud je v roztoku přítomna stanovovaná látka, probíhá redukce bromičnanu podle dílčí reakce:



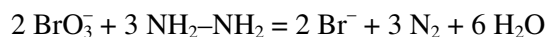
jejíž standardní potenciál je $E^\circ = 1,44 \text{ V}$. Po ztitrování veškeré stanovované látky reaguje první přebytek bromičnanu s bromidem za vzniku elementárního bromu podle rovnice:



Určení konce titrace je založeno na indikaci uvolněného bromu dvěma způsoby. Buď se využívá nevratného odbarvení methylovaného nebo methylčerveně, nebo se aplikuje jodometrická indikace, kdy první přebytek bromičnanu poskytne reakcí s přidáním jodidem elementární jod, zbarvující škrobový maz.

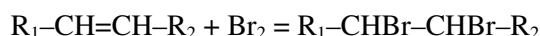
Předností KBrO_3 je jeho stabilita, čistota a dostupnost, čímž splňuje požadavky základních látek. Roztoky, připravené rozpuštěním přesné navážky na přesný objem, není třeba standardizovat.

Titrací v kyselém prostředí se bromičnanem stanovují ionty As^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Cu^+ , Ti^+ , dále hydrazin, který je oxidován na elementární dusík podle rovnice:



Roztok bromičnanu a bromidu nahrazuje v kyselém prostředí odměrný roztok bromu, který je ve srovnání s roztoky Br_2 v organických rozpouštědlech jen nepatrně těkavý. Na některé typy organických látek působí tento roztok oxidačně, adičně i substitučně.

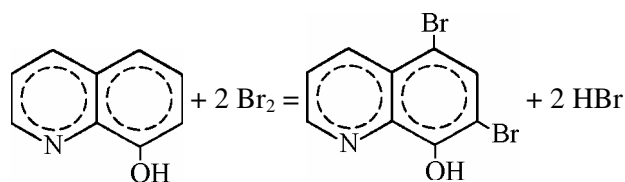
Nenasycené organické látky, adující brom na dvojně vazby, mohou být tímto způsobem bromátrieky stanoveny ve smyslu reakce:



Obvykle se organická látka smísí v Erlenmeyerově baňce (zabroušené) s přebytkem bromičnanu a bromidu v kyselém prostředí a v uzavřeném systému dojde ke kvantitativní adici bromu na dvojnou vazbu. Po určité době se k reakčnímu roztoku přidá pevný KI a uvolněný jod se titruje thiosíranem za přítomnosti škrobového mazu jako indikátoru.

Na některé fenoly a aromatické hydroxysloučeniny se váže brom kvantitativně za vzniku přesně definovaných bromderivátů, čehož se využívá k jejich odměrnému stanovení roztokem KBrO_3 za přítomnosti KBr.

Např. 8-hydroxychinolin (oxin) poskytuje při kvantitativní bromaci 5,7-dibrom-8-hydroxychinolin:



Uvážíme-li, že brom potřebný k bromaci oxinu vzniká reakcí:

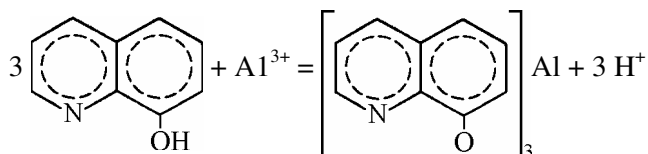


vyplývá z obou rovnic, že 1 mol BrO_3^- vyloučí 3 moly Br_2 , které reagují s $3/2$ molu oxinu.

Stanovení se obvykle provádějí v prostředí kyseliny octové, v níž je oxin snadno rozpustný. Po přidavku KBr se oxin titruje roztokem KBrO_3 do odbarvení methylovanže.

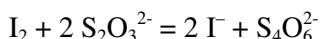
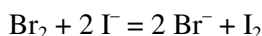
Na uvedeném principu lze stanovit nepřímo kovy, které poskytují kvantitativně ve vodě nerozpustné oxináty žluté až žlutozelené barvy.

Oxin reaguje např. s ionty Al^{3+} za vzniku oxinátu hlinitého $(\text{ox})_3\text{Al}$ podle rovnice:



Po izolaci vzniklé sraženiny filtrací se působením kyseliny chlorovodíkové uvolní oxin ekvivalentní stanovovanému hliníku, který se po přidavku KBr titruje bromičnanem do odbarvení methylovanže.

Metodu lze modifikovat tak, že se k uvolněnému oxinu přidá nadbytečný odměrný roztok KBrO_3 a KBr a po skončené bromaci se stanoví nespotebovaný brom jodometrickou titrací, při níž se uplatní následující rovnice:



Při této metodě jde v podstatě o zpětnou titraci přebytečného KBrO_3 , převedeného na Br_2 a posléze na I_2 .

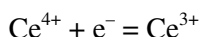
Zvážíme-li všechny rovnice, které se při uvedeném stanovení uplatní, dospějeme k velmi výhodnému stechiometrickému poměru hliníku a odměrného roztoku thiosíranu sodného;

$$n(\text{Al}^{3+}) = \frac{n(\text{ox})}{3} = \frac{n(\text{Br}_2)}{6} = \frac{n(\text{I}_2)}{6} = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{12}$$

Popsanou metodou lze stanovit ionty Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} aj.

6.4.3.3 Titrace odměrným roztokem síranu ceričitého - cerimetrie

Sůl ceričitá vykazuje prakticky stejné oxidační schopnosti jako bromičnan a proto se užívá při odměrných stanoveních řady látek redukčního charakteru. Princip cerimetrických titrací vystihuje dílčí reakce:



$$E^\circ = 1,44 \text{ V}$$

Titrace solí ceričitou, připravovanou rozpouštěním síranu ceričitého, oxidu ceričitého nebo dihydrátu síranu amonocerichitého v kyselině sírové, se provádějí v silně kyselém prostředí, jako většina oxidimetrických titrací.

Odměrné roztoky síranu ceričitého jsou zbarveny intenzivně žlutě, přesto se první přebytek při titracích indikuje vhodným indikátorem, např. ferroinem.

Ve srovnání s manganistanem je roztok ceričité soli stálý i za tepla a titrace nejsou rušeny přítomností iontů Cl^- . Vadí však přítomnost iontů F^- , které tvoří velmi stabilní komplexní ionty $[\text{CeF}_6]^{2-}$.

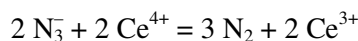
Sloučeniny ceru, používané k přípravě odměrných roztoků, obsahují jako nečistoty některé další lanthanoidy (La, Pr, Nd), které neovlivňují vlastní cerimetrické titrace.

Ke standardizaci odměrných roztoků ceričité soli užíváme stejných základních látek jako u standardizace manganistanu, tj. kyseliny šťavelové, oxidu arsenitého nebo Mohrovy soli.

Cerimetrické titrace v mírně kyselých roztocích vyžadují přítomnost katalyzátoru. Nejčastěji se užívá jodmonochlorid ICl , jodmonobromid IBr nebo oxid osmičelý v kyselině sírové.

Přímou cerimetrickou titrací se stanovují ionty Sb^{3+} , As^{3+} , Fe^{2+} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ a další, uvedené v kapitole o manganometrických titracích. V některých případech je stanovovaná látka oxidována nadbytkem odměrného roztoku iontů Ce^{4+} , jejichž přebytek se stanovuje titrací roztokem železnaté soli, obvykle Mohrovy soli. Uvedená zpětná titrace je vhodná např. pro stanovení azidů, které se oxidují na elementární

dusík podle rovnice:



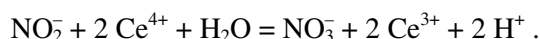
K vizuální indikaci bodu ekvivalence je vhodný ferroin, který se přebytkem titračního činidla oxiduje na modrý ferriin. Konec titrace při stanovení nadbytečné soli ceričité Mohrovou solí indikuje naopak vznik červeného ferroinu.

Podobně lze stanovit hydroxylamin, který se nadbytkem ceričité soli oxiduje na oxid dusný podle rovnice:



Zpětná titrace se provádí buď odměrným roztokem soli železnaté nebo kyseliny arsenité.

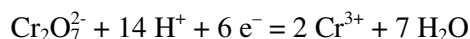
Stanovení dusitanů v kyselém prostředí není možné obvyklým způsobem. Proto se titruje odpipetovaný objem odměrného roztoku ceričité soli vzorkem, umístěným v byretě. Titraci vystihuje rovnice:



Titrace barevných vzorků vyžaduje potenciometrickou indikaci.

6.4.3.4 Titrace odměrným roztokem dichromanu draselného - dichromátrie

Principem dichromátrií je využití oxidačních vlastností dichromanu, je poloreakce



Pro $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+})$ je obvykle uváděna hodnota 1,36 V. Jak je zřejmé z uvedené dílčí reakce a odpovídající Nernst-Petersovy rovnice

$$E = E^\circ + \frac{0,0592}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

je potenciál tohoto systému značně ovlivňován koncentrací protonů. V závislosti na prostředí, v němž se titrace realizují (HCl nebo H_2SO_4), jsou uváděny různé hodnoty formálních potenciálů. Např. v roztoku 1 M HCl je $E^{\text{of}} = 1,00$ V, v roztoku 1 M H_2SO_4 je $E^{\text{of}} = 1,03$ V a v prostředí 8 M H_2SO_4 $E^{\text{of}} = 1,35$ V, běžně tabelovanou jako E° systému $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$. Za těchto podmínek ruší přítomnost Cl^- (oxidace na Cl_2).

Dichroman draselný splňuje požadavky základních látek a proto není třeba jeho odměrné roztoky standardizovat. Dichroman se používá rovněž jako základní látka ke standardizaci jiných odměrných roztoků (např. thiosíranu).

Vhodnými indikátory při titracích dichromanem jsou difenylamin, difenylaminosulfonová kyselina, dále 5,6-dimethylferroin a některé další.

Přímou titrací se obvykle stanovuje sůl železnatá, jejíž snadné oxidovatelnosti dichromanem je využíváno rovněž pro stanovení iontů, které jsou oxidovatelné železitou solí. Redukcí vzniklá železnatá sůl se pak stanoví titrací na difenylamin.

Touto nepřímou metodikou lze stanovovat ionty Cu^+ , U^{4+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , I^- a SO_3^{2-} , dále některé organické kyseliny, glycerol a pod.

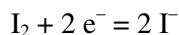
Ionty Cr^{3+} se také oxidují peroxodisíranem amonným na dichroman, který se redukuje nadbytečným roztokem železnaté soli. Přebytek iontů Fe^{2+} se nakonec ztitruje roztokem $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Při stanovení kobaltu se ionty kobaltnaté oxidují na zelený trioxalátokomplex kobaltitý. Po redukci odměrným roztokem FeSO_4 v nadbytku se nakonec opět stanoví přebytek Fe^{2+} dichromanem.

6.4.3.5 Titrace odměrným roztokem jodu - jodometrie

Název **jodometrie**, obecně vžitý pro označení přímých titrací odměrným roztokem jodu i pro stanovení oxidovadel, která vyloučí z jodidu jod, jehož množství se zjistí titrací thiosíranem, nevystihuje přesně popsané metodiky.

Jodometrií je v zahraniční literatuře často označována reduktometrická titrace, založená na snadné oxidovatelnosti iontů I^- podle dokonale vratné poloreakce:



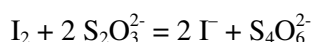
$$E^\circ = 0,53 \text{ V}$$

Naproti tomu je oxidimetrická titrace odměrným roztokem jodu v jodidu draselném, přesněji iontem I_3^- , označována jako **jodimetrie**.

V souladu se vžitým označením v české literatuře budeme v dalším textu rozumět pod pojmem *jodometrie* obě metodiky, s upřesněním *přímá* a *nepřímá* jodometrie.

Základem obou metodik je uvedená vratná rovnováha, jejíž standardní potenciál je ve srovnání s potenciály většiny oxidačně-redukčních rovnováh, užívaných při titračních metodách, podstatně nižší. Přesto jsou látky s oxidačním potenciálem nižším oxidovány jodem a stanovení označována jako **přímé jodometrické titrace**. Metoda je vhodná pro stanovení sulfidů, siřičitanů, thiosíranů, arsenitanů, solí cínatých a antimonitých, hydrazinu, formaldehydu a některých dalších redukovadel.

Látky s vyšším standardním potenciálem, než je $E^\circ(\text{I}_2/2\text{I}^-)$, oxidují jodid na jod, jehož množství, ekvivalentní stanovené látce, se stanoví titrací roztokem thiosíranu podle rovnice:



Nepřímá jodometrie je vhodná pro stanovení všech oxidačních činidel, jako jsou Cl_2 , Br_2 , IO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, BrO_3^- , Ce^{4+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , H_2O_2 , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ atd.

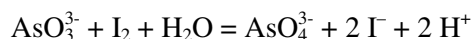
Odměrnými činidly v jodometrii jsou:

- roztok jodu v jodidu draselném (KI_3), připravovaný obvykle rozpuštěním jodu v roztoku KI (I_2 je ve vodě nerozpustný);
- roztok thiosíranu sodného $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;
- roztok arsenitanu - základní roztok pro standardizaci odměrného roztoku I_2 , připravený rozpuštěním navážky As_2O_3 v NaOH a okyselením na pH cca 8.

Specifickým indikátorem jodometrickým je škrobový maz, který se zbarvuje trijodidovým iontem modře až fialově hnědě.

Standardizace odměrných roztoků:

(1) Standardizace odměrného roztoku jodu (KI_3) se řídí metodikou jeho dalšího použití. Pro titrace přímé, probíhající většinou v neutrálním až slabě alkalickém prostředí, je třeba užít ke standardizaci As_2O_3 jako základní látky, který reaguje s jodem při pH 8 až 9 podle rovnice:



Pro úpravu prostředí na uvedenou hodnotu pH se užívá NaHCO_3 .

Pro jodometrické titrace na principu zpětné titrace nadbytečného jodu, prováděné obvykle v kyselém prostředí thiosíranem, je třeba standardizovat roztok jodu odměrným roztokem thiosíranu, který reaguje s jodem za vzniku tetrathionanu, jak již bylo uvedeno. Důvodem pro tento postup je skutečnost, že KI , používaný při rozpouštění jodu na KI_3 , bývá obvykle znečištěn malým množstvím KIO_3 , který v kyselém prostředí reaguje s jodidem podle reakce:

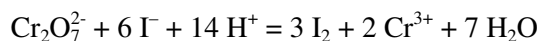


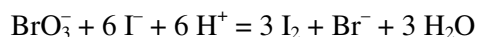
Z uvedeného vyplývá, že v kyselém prostředí zvyšuje dodatečně vznikající jod látkovou koncentraci odměrného roztoku jodu a proto je třeba s touto koncentrací počítat při výpočtu stanovené látky.

(2) Standardizace odměrného roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a častější kontrola látkové koncentrace thiosíranu je nutná vzhledem k malé stabilitě $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ve vodných roztocích, kde již nepatrné nečistoty katalyzují rozklad této látky vzdušným kyslíkem a CO_2 na HCO_3^- , S a HSO_3^- , případně vyvolávají oxidaci $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ na síran.

Ke stabilizaci je doporučován přírůstek Na_2CO_3 a několik kapek chloroformu (bakteriociidní vlastnost CHCl_3).

Jako základní látky pro standardizaci roztoku thiosíranu jsou vhodné dichroman draselný, bromičnan nebo jodičnan draselný, reagující s přebytkem jodidu v kyselém prostředí podle rovnic:

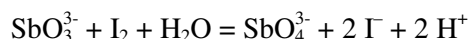




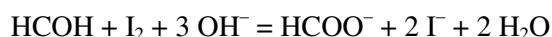
Vyloučený jod, který vzniká v teoretickém množství podle navážky základní látky, se titruje roztokem thiosíranu, jehož koncentraci zjišťujeme. Dosažení bodu ekvivalence se indikuje škrobovým mazem. Místo škrobového mazu je zejména při přímých jodometrických titracích doporučováno použití bezkyslíkatého rozpouštědla (CHCl_3 , CCl_4 , benzen), v němž se za intenzivního třepání rozpustí první nadbytečný jod modře až fialově.

Některá jodometrická stanovení vyžadují specifické reakční podmínky, proto je o nich na tomto místě stručně pojednáno.

Stanovení sloučenin Sb^{III} (podobně i As^{III}) probíhá kvantitativně jen v neutrálním prostředí, v němž však Sb^{III} hydrolyzuje. K zamezení hydrolyzy se převádí sloučeniny trojmocného antimonu na rozpustné vínanové komplexy přidávkem kyseliny vinné a hydrogenuhličitanem se upraví pH na 8 až 8,5. V takto upravených roztocích se antimon snadno stanoví podle rovnice:

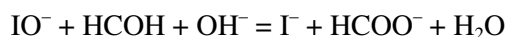
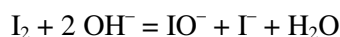


Stanovení formaldehydu je založeno na jeho oxidaci přebytkem jodu v zásaditém prostředí na mravenčan podle následujících rovnic:



Rovnice vyjadřuje celkové reakční schéma bez přesného popisu průběhu reakce; ten vystihují další rovnice:

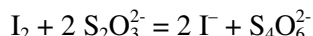
V alkalickém prostředí reaguje I_2 za vzniku jodnanu a jodidu. Oxidovadlem formaldehydu je jodnan:



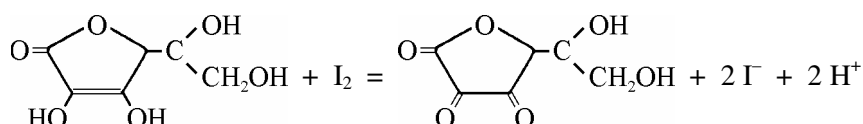
Okyslením reakčního roztoku po skončené oxidaci formaldehydu přejde nadbytečný jodnan zpět na jod:



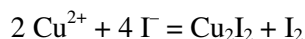
Titrací thiosíranem se poté zjistí nespotřebovaný jod podle známé reakce:



Stanovení kyseliny askorbové probíhá v kyselém prostředí přímou titrací jodem, kdy vzniká kyselina dehydroaskorbová podle rovnice:



Stanovení mědi je příkladem nepřímého jodometrického stanovení. Ionty měďnaté se redukují nadbytkem KI v kyselém prostředí na málo rozpustný jodid měďný za současného vyloučení ekvivalentního množství jodu podle rovnice:



Vyloučený jod se určí titrací odměrným roztokem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ na škrobový maz.

Na základě teoretických požadavků pro kvantitativní průběh oxidačně-redukčních reakcí (dostatečný rozdíl standardních potenciálů) by bylo možno předpokládat pomalý průběh uvedené reakce. Tvorba sraženiny však posouvá rovnováhu reakce doprava ve prospěch vznikajícího jodu. Redukce iontů Cu^{2+} za přítomnosti dostatečného přebytku jodidových iontů je pak charakterizována formálním potenciálem $E^{\text{of}}(2\text{Cu}^{2+} + 2\text{I}^- + 2\text{e}^- = \text{Cu}_2\text{I}_2)$ o hodnotě +0,86 V. Jde o typický příklad ovlivnění oxidačně-redukčního potenciálu poloreakce a tím i průběhu celkové reakce tvorbou sraženiny (6.2.)

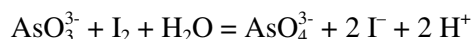
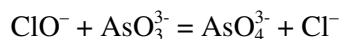
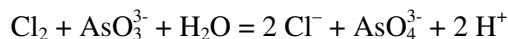
Stanovení peroxidu vodíku je příkladem katalyzovaného nepřímého jodometrického stanovení, probíhajícího podle rovnice:



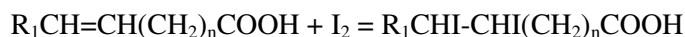
Katalyzátorem uvedené reakce je iont molybdenanový MoO_4^{2-} . Na rozdíl od manganometrického stanovení není jodometrické stanovení rušeno organickými stabilizátory, přidávanými do roztoku peroxidu.

Stanovení ostatních oxidovadel (CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- atd.) vyžaduje pouze dostatečný přebytek KI a dostatečně kyselé prostředí.

Stanovení aktivního chloru v chlorovém vápně je příkladem praktické jodometrické analýzy. Účinnými složkami chlorového vápna jsou Cl_2 a ClO^- (chlornan). Obě látky se redukuje nadbytečným standardním roztokem arsenitanu, jehož přebytek se titruje přímo jodem podle rovnice:

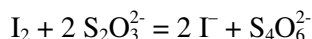
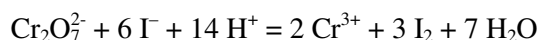
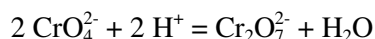
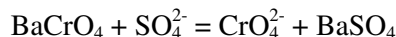


V organické analýze se jodometrického principu využíváno při **stanovení jodového čísla** na základě addice jodu na dvojnou vazbu. Schematicky vystihuje tuto reakci rovnice:



Vzorek nenasyčené organické látky se např. rozpustí v chloroformu CHCl_3 , přidá se známý objem odměrného roztoku I_2 nebo IBr v CH_3COOH a po reakci se určí nespotřebovaný jod titrací thiosíranem.

Nepřímé stanovení síranů spočívá v konverzi suspenze BaCrO_4 na BaSO_4 za současného uvolnění ekvivalentního množství iontů CrO_4^{2-} . Po okyselení filtrátu, získaného předchozím odfiltrováním směsi BaSO_4 a nadbytečného BaCrO_4 , se stanoví přítomný $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ nepřímou jodometrií. Při stanovení se uplatní následující reakce:



6.4.4 Reduktometrické titrační metody

Reduktometrické titrační metody spočívají ve využití odměrných roztoků redukovadel. V některých případech je vhodná kombinace reduktometrického a oxidimetrického činidla.

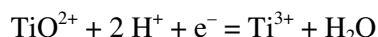
Pro přímé titrace jsou vhodné zejména odměrné roztoky **titanité soli**, hlavně TiCl_3 nebo $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$, **soli chromnaté**, např. CrCl_2 nebo CrSO_4 a **železnaté**, např. Mohrova sůl $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, méně často **soli cínaté** (SnCl_2) a **kyseliny askorbové**.

Většina jmenovaných látek je velmi snadno oxidovatelná atmosferickým kyslíkem a titrace je třeba provádět v inertní atmosféře, např. pod CO_2 nebo N_2 .

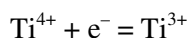
6.4.4.1 Titrace odměrným roztokem soli titanité - titanometrie

Titanité soli jsou silnými redukovadly a proto snadno oxidovatelné. Standardní roztoky musí být chráněny a chovány v inertní atmosféře. Jsou využívány pro sériové analýzy, kde se v průběhu většího počtu stanovení látková koncentrace roztoku prakticky nemění.

Princip titanometrických stanovení vystihuje poloreakce:



nebo též reakce:



$$E^\circ = -0,06 \text{ V}$$

Je zřejmé, že redukční schopnost iontu Ti^{3+} je závislá na pH , což vyplývá i ze vztahu pro oxidačně-redukční potenciál páru $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$:

$$E = E^\circ(\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}) + 0,0592 \log \frac{[\text{TiO}^{2+}][\text{H}^+]^2}{[\text{Ti}^{3+}]^2}$$

Odměrné roztoky TiCl_3 jsou zbarveny modrofialově. K jejich standardizaci se užívá dichroman draselný nebo síran amonnoželezitý $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

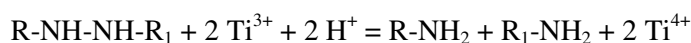
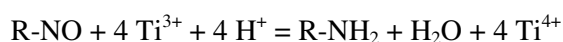
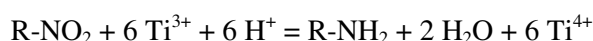
K vizuální indikaci bodu ekvivalence se užívá červený komplex thiokynoželezitanový, který se prvním přebytkem titanité soli odbarví v důsledku redukce Fe^{3+} na Fe^{2+} . Vhodným indikátorem je rovněž methylenová modř, která přechází na bezbarvou formu.

Při zpětných titracích přebytečného roztoku titanité soli odměrným roztokem soli železité se užívá jako indikátoru thiokyanatanu draselného nebo amonného, který tvoří po dosažení ekvivalence opět červený thiokyanatanoželezitanový ion.

V mnoha případech je vhodná univerzální indikace potenciometrická.

Přímou titrací se stanovují soli železité, vizmutité, měďnaté, antimoničnany, zlatitany, platičitany, molybdenany, manganistany, vanadičnany, selenany i seleničitany.

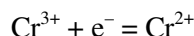
Nepřímo lze stanovit především redukovatelné dusíkaté skupiny v organických látkách. např. nitro-, nitroso-, hydrazo- a azolátky, které se redukují nadbytkem odměrného roztoku síranu titanitého na příslušný amin podle rovnic:



Po redukci analyzované látky se retitruje přebytečná sůl titanitá odměrným roztokem železité soli na thiokyanatan do vzniku červeného zbarvení.

6.4.4.2 Titrace odměrným roztokem soli chromnaté - chromometrie

Princip chromometrických titrací vystihuje dílčí reakce:



$$E^\circ = -0,41 \text{ V}$$

Ionty Cr^{2+} představují silné redukční činidlo jasně modré barvy. Redukčním vlastnostem odpovídá negativní standardní potenciál uvedené poloreakce, kterým se iont Cr^{2+} řadí k nejsilnějším redukovadlům.

Nejčastěji se používá odměrného roztoku CrCl_2 nebo CrSO_4 , které se připravují redukcí dichromanu draselného nebo síranu chromitého kovovým zinkem v HCl nebo H_2SO_4 .

Standardizace odměrných roztoků chromnatých solí se provádí pomocí základních látek CuSO_4 nebo $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Pro uchovávání roztoků platí stejná zásada, jako u solí titanitých (inertní atmosféra N_2 nebo CO_2).

Nejvhodnějším indikačním systémem je indikace potenciometrická. Vizuálně lze sledovat dosažení ekvivalence při přímých titracích pomocí ferrouinu, difenylbenzidinu, při retitraci přebytku chromnaté soli ionty železitými je výhodným indikátorem thiokyanatan.

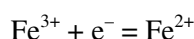
Chromometricky se stanovují sloučeniny cíničité, měďnaté, antimoničné, železité, zlatité, rtuťnaté, kobaltité a oxidující anionty (CrO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , NO_3^- , MnO_4^- , ClO_3^- a další).

Podobně jako v případě titanometrie lze chromnatými solemi snadno redukovat dusíkaté funkční skupiny v organických látkách až na aminy.

6.4.4.3 Titrace odměrným roztokem soli železnaté - ferrometrie

Odměrným roztokem při ferrometrických titracích bývá obvykle roztok Mohrovy soli $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ v 0,3 až 0,5 M H_2SO_4 , který představuje poměrně stálé reduktometrické činidlo. V neutrálním prostředí podléhá snadno oxidaci již na vzduchu.

Princip ferrometrických titrací vyjadřuje jednoduchá poloreakce systému $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$:

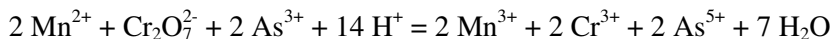


$$E^\circ = 0,77 \text{ V}$$

Vedle přímých titrací se často užívá kombinace přebytku železnaté soli k redukci stanovované látky a

určení nespoteřebovaného iontu Fe^{2+} vhodným oxidimetrickým činidlem, např. dichromanem, manganistanem nebo solí ceričitou.

Stanovení iontů Mn^{2+} je založeno na oxidaci manganaté soli nadbytečným dichromanem v kyselém prostředí za přítomnosti arsenité soli. Oxidace probíhá podle rovnice:



Vznikající sůl manganitá se váže ihned do komplexu s kyselinou fluorovodíkovou a tím je rovnováha reakce posunována jednoznačně doprava.

Nespoteřebovaný dichroman se určí titrací odměrným roztokem železnaté soli. Podobně lze stanovit ionty Ce^{3+} za použití difenylaminu jako indikátoru, kdy se titruje z modrého do zeleného zbarvení roztoku.

Současné stanovení MnO_4^- vedle $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ využívá možnosti selektivní titrace manganistanu kyselinou šťavelovou za přítomnosti malého množství MnSO_4 jako katalyzátoru (titruje se do sytě žlutého zbarvení). V témže roztoku se po přidavku difenylbenzidinu jako indikátoru titruje přítomný dichroman roztokem Mohrovy soli do odbarvení roztoku.

Stanovení chloridů je dalším příkladem nepřímé titrace, kdy se nejprve srazí stanovované ionty Cl^- známým objemem standardního roztoku AgNO_3 , jeho nadbytek se odstraní standardním roztokem $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a ve filtrátu se určí přebytek dichromanu titrací železnatou solí na difenylaminosulfonovou kyselinu jako indikátor.

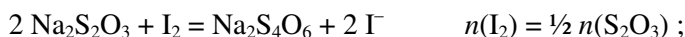
Slabý redukční účinek železnaté soli je důvodem omezeného počtu přímých titrací. Titruje-li se za přítomnosti triethanolaminu v alkalickém prostředí, váží se vznikající ionty Fe^{3+} do velmi stálého chelátu a rovnováha reakce se posouvá ve prospěch vznikajících iontů Fe^{3+} . Redukční schopnost železnaté soli se tím podstatně zvýší a dovoluje stanovit např. redukovatelné dusíkaté skupiny v organických látkách.

Ostatní redukční činidla, jako SnCl_2 , hydrochinon, síran hydrazinia, kyselina askorbová a další, mají omezené použití a jejich praktický význam ve srovnání s přechozími redukovadly je malý.

Příklady stechiometrických výpočtů oxidačně-redukčních titrací

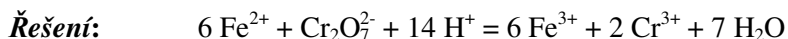
Příklad: Kolik ml 0,1 M roztoku I_2 je ekvivalentní 50 ml 0,1 M roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$?

Řešení: Základem výpočtu je ve všech případech rovnice, vyjadřující průběh reakce, a určení poměru látkových množství reagujících látek.



$$n(\text{I}_2) = \frac{1}{2} \cdot 50 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} ; V = n / c = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ litru} = \mathbf{25 \text{ ml } 0,1 \text{ M } \text{I}_2}$$

Příklad: Kolika gramům Fe je ekvivalentní 50 ml 0,02 M roztok $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$?



$$n(\text{Fe}) = 6 \cdot n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 50 \cdot 10^{-3} \cdot 0,02 \cdot 6 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}; m(\text{Fe}) = n \cdot M = \mathbf{0,335 \text{ g}}$$

Další příklady pro seminární cvičení a samopřípravu

1) Ve sloupci (B) uveďte počet ml nebo gramů příslušné látky, které je ekvivalentní počtu ml nebo gramů látky ve sloupci (A):

(A)	(B)	[výsledek]
50 ml 0,1 M KMnO_4	... g Fe	[1,4]
50 ml 0,05 M I_2	... g As_2O_3	[0,24]
0,200 g Cu	... ml 0,1 M $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	[31,4]
0,350 g KBrO_3	... ml 0,1 M $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	[125]
0,200 g $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$... ml 0,02 M KMnO_4	[31,7]
100 ml 0,1 M H_2SO_3	... ml 0,1 M KMnO_4	[40]
0,750 g As_2O_3	... ml 0,1 M Ce^{4+}	[151,6]
20 ml 0,1 M KMnO_4	... ml 0,1 M H_2S	[50]
7,8 ml 0,04 M KMnO_4	... g CaC_2O_4	[0,1]
0,200 g Fe_2O_3	... ml 0,1 M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	[4,17]

52,7 ml $1/60$ M $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$... g SnCl_2 [0,50]

2) Vypočítejte látkovou koncentraci roztoku KMnO_4 , jestliže bylo na navážku 0,2205 g $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ při titraci v kyselém prostředí spotřebováno 27,95 ml roztoku KMnO_4 . [$0,025 \text{ mol.l}^{-1}$]

3) Kolik ml 0,5 M jednosytné kyseliny HA bylo přidáno k roztoku jodičnanu a jodidu, jestliže se na titraci vyloučeného jodu spotřebovalo 25,0 ml 0,1 M roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$? [5,0]

4) Navážka 5,000 g technického FeSO_4 byla rozpuštěna a po převedení do odměrné baňky obsahu 250 ml doplněna po značku. První podíl 50,0 ml vzorku byl titrován manganometricky a spotřebováno 33,85 ml 0,02 M KMnO_4 . Další podíl 50,0 ml byl redukován v Jonesově reduktoru a opět titrován roztokem KMnO_4 o koncentraci 0,02 M. Spotřeba činila 34,80 ml. Vypočítejte obsah iontů Fe^{2+} a Fe^{3+} (v %) v původním vzorku. [18,9 % Fe^{2+} ; 0,53 % Fe^{3+}]

5) Kolik gramů $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{O}_4$ je třeba navážít aby spotřeba 0,03 M KMnO_4 byla 30,0 ml? [0,3726 g]

6) 0,4500 g slitiny obsahující Al bylo po rozpuštění vysráženo oxinem a na titraci ekvivalentního množství oxinu po rozpuštění sraženiny oxinátu bylo spotřebováno 13,45 ml 0,0125 M KBrO_3 . Kolik % Al obsahuje slitina? [0,503 %]

Příloha č.1: *Hodnoty pK_A vybraných látek ve vodných roztocích při 25°C*

Látka	Kyselina	Konjug. zásada	pK_A
adipová kyselina	$(CH_2)_4(COOH)_2$ $(CH_2)_4(COOH)(COO^-)$	$(CH_2)_4(COOH)(COO^-)$ $(CH_2)_4(COO)^{2-}$	4,42 5,41
amoniak	NH_4^+	NH_3	9,26
anilin	$C_6H_5NH_3^+$	$C_6H_5NH_2$	4,58
arsenitá kyselina	H_3AsO_3 $H_2AsO_3^-$	$H_2AsO_3^-$ $H_2AsO_3^{2-}$	9,40 13,52
arseničná kyselina	H_3AsO_4 $H_2AsO_4^-$ $HAsO_4^{2-}$	$H_2AsO_4^-$ $HAsO_4^{2-}$ AsO_4^{3-}	3,60 7,25 12,50
benzoová kyselina	C_6H_5COOH	$C_6H_5COO^-$	4,18
boritá kyselina	$B(OH)_3$	$B(OH)_4^-$	9,14
citronová kyselina	$H_3C_6H_5O_7$ $H_2C_6H_5O_7^-$ $HC_6H_5O_7^{2-}$	$H_2C_6H_5O_7^-$ $HC_6H_5O_7^{2-}$ $C_6H_5O_7^{3-}$	3,06 4,74 5,40
dichloroctová kyselina	$C_{12}HCHCOOH$	$C_{12}HCHCOO^-$	1,26
dusitá kyselina	HNO_2	NO_2^-	3,29
dimethylamin	$(CH_3)_2NH_3^+$	$(CH_3)_2NH_2$	10,71
ethanolamin	$C_2H_5ONH_3^+$	$C_2H_5ONH_2$	9,44
ethylamin	$C_2H_5NH_3^+$	$C_2H_5NH_2$	10,75
ethylendiamintetraoctová kyselina H_4Y	H_4Y H_3Y^- H_2Y^{2-} HY^{3-}	H_3Y^- H_2Y^{2-} HY^{3-} Y^{4-}	2,00 2,7 6,2 10,3
fluorovodíková kyselina	HF	F^-	3,45
fenol	C_6H_5OH	$C_6H_5O^-$	9,89
fosforečná kyselina	H_3PO_4 $H_2PO_4^-$ HPO_4^{2-}	$H_2PO_4^-$ HPO_4^{2-} PO_4^{3-}	2,12 7,21 12,00
fosforitá kyselina	H_3PO_3 $H_2PO_3^-$	$H_2PO_3^-$ HPO_3^{2-}	2,00 6,59
ftalová kyselina	$H_2C_8H_4O_4$ $HC_8H_4O_4^-$	$HC_8H_4O_4^-$ $C_8H_4O_4^{2-}$	2,89 4,41
chloroctová kyselina	$ClCH_2COOH$	$ClCH_2COO^-$	2,85
chlorná kyselina	$HClO$	ClO^-	7,49
jantarová kyselina	$(CH_2)_2(COOH)_2$ $(CH_2)_2(COOH)(COO^-)$	$(CH_2)_2(COOH)(COO^-)$ $(CH_2)_2(COO)^{2-}$	4,16 5,61
jodná kyselina	HIO	IO^-	10,64
kyanátá kyselina	$HCNO$	CNO^-	3,70
kyanovodíková kysel.	HCN	CN^-	9,14
mravenčí kyselina	$HCOOH$	$HCOO^-$	3,68
mléčná kyselina	$HC_3H_5O_3$	$C_3H_5O_3^-$	3,86
methyamin	$CH_3NH_3^+$	CH_3NH_2	10,64
octová kyselina	CH_3COOH	CH_3COO^-	4,75
propionová kyselina	$HC_3H_5O_2$	$C_3H_5O_2^-$	4,87
pyridin	$C_5H_5NH^+$	C_5H_5N	5,36
salicylová kyselina	$C_6H_4(OH)COOH$ $C_6H_4(OH)COO^-$	$C_6H_4(OH)COO^-$ $C_6H_4(O^-)(COO^-)$	2,97 13,44
siřičitá kyselina	H_2SO_3 HSO_3^-	HSO_3^- SO_3^{2-}	1,92 7,25
sírová kyselina	HSO_4^-	SO_4^{2-}	1,72
sulfán	H_2S HS^-	HS^- S^{2-}	6,96 14,00
šřavelová kyselina	$H_2C_2O_4$ $HC_2O_4^-$	$HC_2O_4^-$ $C_2O_4^{2-}$	1,42 4,30
trichloroctová kysel.	Cl_3CCOOH	Cl_3CCOO^-	0,87
trimethylamin	$(CH_3)_3NH^+$	$(CH_3)_3N$	9,72
uhličitá kyselina	H_2CO_3 HCO_3^-	HCO_3^- CO_3^{2-}	6,38 10,32
vinná kyselina	$C_2H_2(OH)_2(COOH)_2$ $C_2H_2(OH)_2(COOH)(COO^-)$	$C_2H_2(OH)_2(COOH)(COO^-)$ $C_2H_2(OH)_2(COO)^{2-}$	3,02 4,54

Příloha č.2: Celkové konstanty stability vybraných komplexů při 25°C

Ligand	M	log β	Ligand	M	log β
Y^{4-} $I = 0,1$	Al^{3+}	16,13	CN^-	Ag^+	19,8 (2)
	Ba^{2+}	7,76		Cd^{2+}	17,1 (4)
	Bi^{3+}	28,2		Cu^+	30,3 (4)
	Ca^{2+}	10,7		Fe^{2+}	24,0 (6)
	Cd^{2+}	16,5		Fe^{3+}	31,0 (6)
	Co^{2+}	16,3		Hg^{2+}	41,5 (4)
	Co^{3+}	36,0		Ni^{2+}	31,3 (4)
	Cu^{2+}	18,8	F^- $I = 0,5$	Al^{3+}	20,7 (6)
	Fe^{2+}	14,3		Fe^{3+}	16,1 (6)
	Fe^{3+}	25,1		Zr^{4+}	21,9 (6)
	Hg^{2+}	21,8	NH_3 $I = 0,1$	Ag^+	7,2 (2)
	Mg^{2+}	8,6		Cd^{2+}	6,92 (4)
	Mn^{2+}	14,0		Co^{2+}	4,75 (6)
	Ni^{2+}	18,6		Co^{3+}	35,2 (6)
	Pb^{2+}	18,0		Cu^{2+}	12,6 (4)
	Sr^{2+}	8,63		Ni^{2+}	7,6 (4)
	Th^{4+}	23,2		Ni^{2+}	8,2 (6)
	Ti^{4+}	19,4		Zn^{2+}	8,9 (4)
	Zn^{2+}	16,5	OH^-	Al^{3+}	33,3 (4)
	Zr^{4+}	19,9		Zn^{2+}	15,5 (4)
			I^-	Hg^{2+}	30,3 (4)
				Cd^{2+}	6,1 (4)

Poznámka: Čísla v závorkách udávají počet ligandů příslušného komplexu.

Příloha č.3: Součiny rozpustnosti vybraných sloučenin při 25°C

Sloučenina	K_S	Sloučenina	K_S	Sloučenina	K_S	Sloučenina	K_S
$Al(OH)_3$	$1,1 \cdot 10^{-32}$	Bi_2S_3	$1,1 \cdot 10^{-97}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$	PbF_2	$2,7 \cdot 10^{-8}$
$AlPO_4$	$5,8 \cdot 10^{-19}$	BiI_3	$8,10 \cdot 10^{-19}$	Hg_2Br_2	$5,8 \cdot 10^{-23}$	$Pb(OH)_2$	$3,2 \cdot 10^{-20}$
$AgBr$	$5,1 \cdot 10^{-13}$	$CaCO_3$	$4,8 \cdot 10^{-9}$	Hg_2Cl_2	$1,6 \cdot 10^{-18}$	PbI_2	$7,1 \cdot 10^{-9}$
Ag_2CO_3	$6,2 \cdot 10^{-12}$	CaF_2	$4,0 \cdot 10^{-11}$	$Hg_2C_2O_4$	$2 \cdot 10^{-13}$	$Pb_3(PO_4)_2$	$8,1 \cdot 10^{-43}$
$Ag_2C_2O_4$	$3,5 \cdot 10^{-11}$	$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	$2,3 \cdot 10^{-9}$	Hg_2I_2	$4,5 \cdot 10^{-29}$	$PbSO_4$	$1,6 \cdot 10^{-8}$
$AgCl$	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$CaSO_4$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	Hg_2SO_4	$7,4 \cdot 10^{-7}$	PbS	$1,25 \cdot 10^{-28}$
Ag_2CrO_4	$1,3 \cdot 10^{-12}$	$Cr(OH)_3$	$1,1 \cdot 10^{-30}$	$KClO_4$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	Sb_2S_3	$1,0 \cdot 10^{-59}$
$AgCN$	$2,2 \cdot 10^{-16}$	CoS	$1,9 \cdot 10^{-27}$	Li_3PO_4	$3,5 \cdot 10^{-9}$	$SrCO_3$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
$AgIO_3$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	$Cu(OH)_2$	$1,25 \cdot 10^{-25}$	$MgNH_4PO_4$	$2,5 \cdot 10^{-13}$	SrF_2	$2,45 \cdot 10^{-9}$
AgI	$4,5 \cdot 10^{-17}$	CuC_2O_4	$2,9 \cdot 10^{-8}$	$MgCO_3$	$1 \cdot 10^{-5}$	SrC_2O_4	$8,0 \cdot 10^{-8}$
Ag_3PO_4	$1,25 \cdot 10^{-20}$	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	MgF_2	$6,6 \cdot 10^{-9}$	$SrSO_4$	$2,9 \cdot 10^{-7}$
Ag_2S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	Cu_2I_2	$4 \cdot 10^{-12}$	$Mg(OH)_2$	$1,1 \cdot 10^{-11}$	$SrCrO_4$	$3,6 \cdot 10^{-5}$
$AgSCN$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Cu_2S	$2,5 \cdot 10^{-48}$	MgC_2O_4	$8,6 \cdot 10^{-5}$	$Sn(OH)_2$	$1,4 \cdot 10^{-28}$
$BaCO_3$	$5,5 \cdot 10^{-10}$	$CdCO_3$	$2,5 \cdot 10^{-14}$	$MnCO_3$	$8,8 \cdot 10^{-11}$	$TlCl$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
$BaCrO_4$	$1,17 \cdot 10^{-10}$	$CdC_2O_4 \cdot 3H_2O$	$2,8 \cdot 10^{-8}$	$Mn(OH)_2$	$4,5 \cdot 10^{-14}$	Tl_2CrO_4	$9,8 \cdot 10^{-13}$
BaF_2	$1,05 \cdot 10^{-6}$	CdS	$8 \cdot 10^{-27}$	MnS	$1,4 \cdot 10^{-15}$	$ZnCO_3$	$1,4 \cdot 10^{-11}$
$BaC_2O_4 \cdot 2H_2O$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$Fe(OH)_2$	$8,0 \cdot 10^{-16}$	NiS	$1,1 \cdot 10^{-27}$	$Zn(OH)_2$	$7,5 \cdot 10^{-18}$
$BaSO_4$	$1,07 \cdot 10^{-10}$	$Fe(OH)_3$	$2,0 \cdot 10^{-39}$	$PbCO_3$	$6,3 \cdot 10^{-14}$	ZnC_2O_4	$7,5 \cdot 10^{-9}$
$Bi(OH)_3$	$4 \cdot 10^{-31}$	FeC_2O_4	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$PbCl_2$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	ZnS	$4,5 \cdot 10^{-24}$
$BiPO_4$	$1,30 \cdot 10^{-23}$	FeS	$6,3 \cdot 10^{-18}$	$PbCrO_4$	$1,8 \cdot 10^{-14}$	$Zn_3(PO_4)_2$	$9 \cdot 10^{-33}$

**Hodnoty standardních a formálních oxidačně-redukčních potenciálů
vybraných poločlánkových reakcí**

<i>Poločlánková reakce</i>	<i>E° resp. E^{of} (V)</i>	<i>Poločlánková reakce</i>	<i>E° resp. E^{of} (V)</i>
$\text{Ag}^{2+} + \text{e}^- = \text{Ag}^+$	+1,98	$2 \text{Hg}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Hg}_2^{2+}$	+0,91
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	+0,799	$\text{I}_2 + 2 \text{e}^- = 2 \text{I}^-$	+0,54
$\text{AgBr} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0,071	$\text{I}_3^- + 2 \text{e}^- = 3 \text{I}^-$ (0,5 M H_2SO_4)	+0,545
$\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,222	$2 \text{IO}_3^- + 12 \text{H}^+ + 10 \text{e}^- = \text{I}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	+1,19
$\text{AgI} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{I}^-$	-0,15	$\text{IO}_3^- + 3 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{e}^- = \text{I}^- + 6 \text{OH}^-$	+0,26
$\text{Ag}_2\text{S} + 2 \text{e}^- = 2 \text{Ag} + \text{S}^{2-}$	-0,71	$\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K}$	-2,92
$\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- = \text{Al}$	-1,66	$\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$	-3,03
$\text{AsO}_4^{3-} + 2 \text{e}^- + 2 \text{H}^+ = \text{AsO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O}$ (1 M HCl nebo HClO_4)	(+0,58)	$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Mg}$	-2,37
$\text{Br}_2 + 2 \text{e}^- = 2 \text{Br}^-$	+1,09	$\text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{BrO}_3^- + 6 \text{e}^- + 6 \text{H}^+ = \text{Br}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$	+1,44	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- = \text{Br}^- + 2 \text{OH}^-$	+0,76	$\text{MnO}_4^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- = \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,69
$\text{Cd}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Cd}$	-0,403	$\text{MnO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{e}^- = \text{MnO}_2 + 4 \text{OH}^-$	+0,59
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- = \text{Ce}^{3+}$ (2,5 M K_2CO_3)	(+0,06)	$\text{NO}_3^- + 3 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
(1 M H_2SO_4)	+1,44	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- = \text{NO}_2^- + 2 \text{OH}^-$	+0,01
(1 M HClO_4)	+1,70	$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$	-2,70
$\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- = 2 \text{Cl}^-$	+1,36	$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Ni}$	-0,23
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- = \text{Cl}^- + 2 \text{OH}^-$	+0,89	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{ClO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- = \text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$	+1,44	$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- = 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{ClO}_4^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,19	$\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68
$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- = \text{Co}^{2+}$	+1,79	$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Pb}$	-0,13
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- = \text{Cr}^{2+}$	-0,41	$\text{PbCl}_2 + 2 \text{e}^- = \text{Pb} + 2 \text{Cl}^-$	-0,26
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- = 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	+1,33	$\text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,47
$2 \text{CO}_2 + 2 \text{e}^- = (\text{COO})_2^{2-}$	-1,31	$\text{S} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2\text{S}$	+0,14
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Cu}$	+0,337	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{e}^- = 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,09
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$	+0,52	$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Sn}$	-0,14
$\text{Cu}(\text{EDTA})^{2-} + 2 \text{e}^- = \text{Cu} + \text{EDTA}^{4-}$ (0,1 M EDTA ; pH 4-5)	+0,13	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{e}^- = 2 \text{SO}_4$	+2,01
$2 \text{Cu}^{2+} + 2 \text{I}^- + 2 \text{e}^- = \text{Cu}_2\text{I}_2$	+0,86	$\text{Sb}^{\text{V}} + 2 \text{e}^- = \text{Sb}^{\text{III}}$	+0,75
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	+0,77	$\text{Sb}^{\text{V}} + 2 \text{e}^- = \text{Sb}^{\text{III}}$ (6 M HCl)	(0,82)
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^- = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,356	$\text{Sn}^{4+} + 2 \text{e}^- = \text{Sn}^{2+}$ (1 M HCl)	(+0,14)
$\text{Fe}(\text{EDTA})^- + \text{e}^- = \text{Fe}(\text{EDTA})^{2-}$ (0,1 M EDTA)	+0,12	$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2 \text{e}^- = \text{Sn}(\text{OH})_3^- + 3 \text{OH}^-$	-0,90
$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2$	0,00	$\text{Ti}^{4+} + \text{e}^- = \text{Ti}^{3+}$	-0,04
$\text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{e}^- = 2 \text{Hg}$	+0,79	(5 M H_3PO_4)	(-0,15)
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- = 2 \text{Hg} + 2 \text{Cl}^-$	+0,268	$\text{TiO}^{2+} + 2 \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,10
$\text{Hg}_2\text{Br}_2 + 2 \text{e}^- = 2 \text{Hg} + 2 \text{Br}^-$	+0,14	$\text{Ti}^{3+} + 2 \text{e}^- = \text{Ti}^+$	+1,28
$\text{Hg}_2\text{I}_2 + 2 \text{e}^- = 2 \text{Hg} + 2 \text{I}^-$	-0,04	$\text{VO}_2^+ + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,337
		$\text{VO}_2^+ + 2 \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	+1,00
		$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Zn}$	-0,76

OBSAH

1. **ÚVOD**
 - 1.1. Základní pojmy
 - 1.2. Rozdělení analytických metod
 - 1.3. Chemické reakce v analytické chemii
 - 1.4. Chemické rovnováhy v roztocích
 - 1.4.1. Koncentrace, aktivita, aktivitní koeficient
 - 1.5. Vyjadřování koncentrace roztoků
Vzorové příklady pro seminární cvičení
 - 1.6. Základní principy chemické analýzy
2. **KVALITATIVNÍ CHEMICKÁ ANALÝZA**
 - 2.1. Kvalitativní analýza kationtů
 - 2.1.1. Skupinové reakce vybraných kationtů
 - 2.1.2. Rozdělení kationtů do analytických tříd
 - 2.1.3. Selektivní reakce kationtů
 - 2.2. Kvalitativní analýza aniontů
 - 2.2.1. Selektivní reakce aniontů
 - 2.3. Kvalitativní analýza organických látek
3. **PROTOLYTICKÉ REAKCE**
 - 3.1. Rovnovážné konstanty protolytických reakcí
 - 3.2. Výpočty pH roztoků protolytů
 - 3.2.1. Roztoky silných kyselin a zásad
 - 3.2.2. Roztoky slabých kyselin a zásad
 - 3.2.3. Roztoky vícesytných kyselin
 - 3.2.4. Roztoky směsí kyselin
 - 3.2.5. Roztoky solí
 - 3.2.5.1. Roztoky solí silných kyselin a silných zásad
 - 3.2.5.2. Roztoky solí slabých kyselin a silných zásad
 - 3.2.5.3. Roztoky solí slabých zásad a silných kyselin
 - 3.2.5.4. Roztoky solí slabých kyselin a slabých zásad
 - 3.2.5.5. Roztoky hydrogensolí
 - 3.2.6. Tlumivé roztoky - pufrы
Příklady pro seminární cvičení
 - 3.3. Analytické aplikace protolytických reakcí
 - 3.3.1. Titrace acidobazické
 - 3.3.1.1. Potenciometrická indikace
 - 3.3.1.2. Chemická indikace - acidobazické indikátory
 - 3.3.1.3. Volba acidobazických indikátorů
 - 3.3.2. Titrační křivky acidobazických titrací
 - 3.3.3. Brønstedtova-Lowryho teorie rozpouštědel, titrace v nevodných prostředích
Příklady pro seminární cvičení
 - 3.3.4. Příklady acidobazických stanovení
 - 3.3.4.1. Acidimetrie
 - 3.3.4.2. Alkalimetrie
Příklady pro seminární cvičení - titrační stechiometrie
4. **KOMPLEXOTVORNÉ REAKCE**
 - 4.1. Organická analytická činidla
 - 4.2. Rovnováha komplexotvorných reakcí
 - 4.3. Vliv vedlejších reakcí na komplexotvornou rovnováhu
 - 4.4. Komplexotvorné titrace
 - 4.4.1. Titrace odměrným roztokem chelatonu 3
 - 4.4.1.1. Analytické vlastnosti chelatonu 3
 - 4.4.1.2. Titrační křivky chelatometrických titrací
 - 4.4.2. Metalochromní indikátory
 - 4.4.3. Typy chelatometrických titrací
 - 4.4.4. Titrace odměrným roztokem rtuťnaté soli
 - 4.4.5. Titrace kyanidů podle Liebiga
Příklady pro seminární cvičení

5. **SRÁŽECÍ REAKCE**
 - 5.1. Tvorba a vlastnosti sraženin
 - 5.2. Rovnováha srážecích reakcí
 - 5.2.1. Výpočet rozpustnosti
 - 5.2.2. Ovlivnění rozpustnosti
 - 5.2.2.1. Vliv nadbytku některého z iontů tvořících sraženinu
 - 5.2.2.2. Vliv pH
 - 5.2.2.3. Vliv tvorby komplexů
 - 5.2.2.4. Vedlejší reakce a podmíněný součin rozpustnosti
 - 5.3. Frakcionované srážení
 - 5.4. Konverze sraženin
Příklady pro seminární cvičení
 - 5.5. Srážecí titrace
 - 5.5.1. Titrační křivky srážecích titrací
 - 5.5.2. Praktické aplikace argentometrických titrací
Příklady pro seminární cvičení
 - 5.6. Vážková analýza
 - 5.6.1. Stanovení kationtů
 - 5.6.2. Stanovení aniontů
Příklady výpočtů pro seminární cvičení
 - 5.7. Termická analýza
 - 5.7.1. Termogravimetrie
 - 5.7.2. Diferenční termická analýza
 - 5.7.3. Derivační termogravimetrie
6. **OXIDAČNĚ-REDUKČNÍ REAKCE**
 - 6.1. Oxidačně-redukční rovnováha
 - 6.2. Podmínky průběhu oxidačně-redukčních reakcí
 - 6.3. Analytické aplikace oxidačně-redukčních reakcí
 - 6.3.1. Kvalitativní chemická analýza
 - 6.3.2. Kvantitativní chemická analýza
 - 6.4. Oxidačně-redukční titrace
 - 6.4.1. Titrační křivka oxidačně-redukční titrace
 - 6.4.2. Vizuální indikace
 - 6.4.2.1. Funkce a výběr oxidačně-redukčních indikátorů
Příklady pro seminární cvičení
 - 6.4.3. Oxidimetrické titrační metody
 - 6.4.3.1. Titrace odměrným roztokem KMnO_4
 - 6.4.3.2. Titrace odměrným roztokem KBrO_3
 - 6.4.3.3. Titrace odměrným roztokem $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$
 - 6.4.3.4. Titrace odměrným roztokem $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
 - 6.4.3.5. Titrace odměrným roztokem I_2
 - 6.4.4. Reduktometrické titrační metody
 - 6.4.4.1. Titrace odměrným roztokem TiCl_3
 - 6.4.4.2. Titrace odměrným roztokem CrCl_2
 - 6.4.4.3. Titrace odměrným roztokem Mohrovy soli
Příklady výpočtu pro seminární cvičení - stechiometrie



Publikace vznikla recyklací stejnojmenných skript (s přísadou z dalších zdrojů) a je dále recyklovatelná.



Publikace byla a je testována pouze na studentech.