Farmaceutická fakulta Univerzity Komenského

Aurélia Pikulíková, Edita Dvořáková, Eva Riečanská

# LABORATÓRNE CVIČENIA Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

## I

## Chemická analýza

UNIVERZITA KOMENSKÉHO BRATISLAVA

Farmaceutická fakulta Univerzity Komenského

Aurélia Pikulíková, Edita Dvořáková, Eva Riečanská

# LABORATÓRNE CVIČENIA Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

## I

HOA –

## Chemická analýza

2007
UNIVERZITA KOMENSKÉHO BRATISLAVA

2/10

UNIVERZITA KOMENSKÉHO
ÚSTREDNÁ KNIŽNICA
FARMACEUTICKEJ FAKULTY
Kalinčiakova
832 32 BRATISLAVA
-6-

U 5443 – ÁCH

Fa 102 057/07

© doc. RNDr. Aurélia Pikulíková, CSc., doc. RNDr. Edita Dvořáková, CSc., Ing. Eva Riečanská, CSc., 1996, 1999, 2007

Recenzenti: prof. PhDr. Ján Kandráč, CSc.
doc. RNDr. Mária Stankovičová, CSc.

**ISBN 978-80-223-2299-7**

# Ú V O D

Analytická chémia ako vedný odbor sa zaoberá určovaním chemického zloženia a štruktúry látok. Na to využíva poznatky anorganickej i organickej chémie, fyziky, biológie a ďalších vedných odborov. V praxi sa metódy analytickej chémie využívajú ako kontrolné metódy, dá sa povedať v každej oblasti ľudskej činnosti. Mimoriadny význam majú vo farmaceutickej praxi. Každý krok, ktorý súvisí s liekom, od získavania surovín, cez syntézu liečiv, výrobu liekov, kontrolu stability, skladovanie, distribúciu až po sledovanie ich účinku, metabolizmu a vylučovania z organizmu, je kontrolovaný prísnymi analytickými postupmi.

Z toho vyplýva aj postavenie predmetu Analytická chémia v systéme farmaceutického štúdia. Na tento predmet nadväzujú ďalšie predmety napr.: biochémia, farmakognózia, analýza liečiv, liekové formy, biogalenika a ďalšie.

Predložené učebné texty sú určené študentom druhého ročníka Farmaceutickej fakulty UK. Je to prvá časť učebných textov, ktorých obsahom je kvalitatívna a kvantitatívna chemická analýza anorganických látok. Druhá časť bude venovaná analýze organických látok a tretia výberovým fyzikálno-chemickým analytickým metódam.

Účelom týchto učebných textov je dať študentom príručku na zvládnutie výpočtovej a experimentálnej časti disciplíny, včítane zhodnotenia a písomného spracovania získaných výsledkov. Tomu zodpovedá aj členenie skrípt a náplň jednotlivých kapitol. V zásade sú rozdelené na časť venovanú kvalitatívnej analýze, v ktorej sú popísané postupy na dôkaz jednotlivých zložiek vzorky (prvky, katióny, anióny), predovšetkým na základe reakcií dokazovanej zložky s analytickými skúmadlami. Časť venovaná kvantitatívnej analýze (stanovenie obsahu jed-

notlivých zložiek ) je rozdelená na vážkovú analýzu (gravimetriu) a odmernú analýzu (volumetria).

Na zvládnutie teoretickej stránky predmetu slúžia predovšetkým prednášky a odporúčaná študijná literatúra. Priebežné štúdium teoretických základov je samozrejmým predpokladom zvládnutia precvičovanej látky. Len študent teoreticky pripravený môže pracovať cieľavedome a dosiahnúť presné a správne výsledky. Ďalším predpokladom je presné dodržanie pracovných postupov a zásad správnej laboratórnej praxe, poriadku a čistoty. Rovnako dôležité je viesť pracovný zošit, do ktorého sa zapisujú všetky čiastkové výsledky potrebné na celkové vyhodnotenie analýzy a vypracovanie záverečného protokolu.

Záverom chceme upozorniť, že rozdelenie predmetu na kvalitatívnu a kvantitatívnu analýzu, organickú analýzu a fyzikálno-chemické analytické metódy má čisto metodický význam. V teórii i v analytickej praxi sa uvedené časti prelínajú a tvoria jeden organický celok. To dokumentuje aj skutočnosť, že v učebnom pláne existuje jeden predmet Analytická chémia, ukončený komplexnou skúškou.

Autori

# B E Z P E Č N O S T N É  P R E D P I S Y
# PRE PRÁCU V CHEMICKÝCH LABORATÓRIÁCH

Pre prácu v chemických laboratóriách platí STN 01 8003. V tejto kapitole sú uvedené zásady, vyplývajúce z uvedenej normy, záväzné pre študentov, ktorí pracujú v laboratóriách. V prípade nedodržania uvedených predpisov, pri nehode alebo úraze strácajú študenti možnosť odškodnenia.

1. Študenti musia byť oboznámení so zaobchádzaním s hasiacimi prístrojmi, s privolaním protipožiarnej pomoci a ako sa zachovať pri úniku jedovatých a zdraviu škodlivých plynov. Ďalej treba, aby sa študenti oboznámili s poskytovaním prvej pomoci pri nehodách a úrazoch, ako aj s umiestnením a vybavením lekárničky.

2. V laboratóriu treba udržiavať čistotu a poriadok. Zariadenia, prístroje a laboratórne pomôcky musia byť udržiavané v prevádzkyschopnom stave. Priestory v okolí dvier musia byť trvale voľné.

3. V laboratóriách je dovolené vykonávať len práce prikázané alebo povolené učiteľom.

4. Ak si to vyžaduje charakter práce, musia študenti pri práci používať pridelené ochranné prostriedky (ochranný štít, okuliare, rukavice a pod.).

5. Pri manipulácii so zvlášť nebezpečnými jedmi (zlúčeniny arzénu, ortuti, kyanidy atď.) treba dbať na zvýšenú opatrnosť a riadiť sa pokynmi učiteľa. To isté platí aj o práci s leptavými látkami (koncentrované kyseliny, hydroxidy, dusičnan strieborný, jód atď.), treba chrániť najmä oči.

6. Pri práci so zdraviu škodlivými látkami treba dbať, aby nedochádzalo ku styku chemikálie s pokožkou, sliznicou, dýchacími orgánmi a zažívacím traktom. Pre karcinogénne látky platia osobitné predpisy.

7. Na naberanie tuhých chemikálií sa používajú laboratórne lyžice. Kvapaliny a roztoky látok zdraviu škodlivých sa odmeriavajú pomocou odmerného valca alebo pipetujú bezpečnostnými pipetami.

8. Manipulácia s látkami dýmavými, dráždivými, zapáchajúcimi a parami jedovatých látok, ako aj spaľovanie a žíhanie je dovolené robiť len v digestóriu (výnimky určí učiteľ).

9. Všetky manipulácie s látkami v otvorených nádobách (skúmavky, banky atď.), najmä pri zahrievaní, musia sa robiť tak, že ústie nádoby je odvrátené od tváre pracovníka a neohrozuje ani ostatných prítomných.

10. Zásadne sa nesmú robiť chuťové skúšky vzoriek a pri čuchových skúškach treba postupovať veľmi opatrne.

11. Horľaviny možno prechovávať v obmedzenom množstve len v uzavretých nádobách, pritom je neprípustné do laboratórneho stola odkladať akékoľvek množstvá týchto látok.

12. Pri riedení anorganických kyselín sa leje kyselina do vody a nie naopak. Pri riedení sa postupuje opatrne za stáleho miešania. Pri rozpúšťaní pevného hydroxidu sa sype hydroxid postupne do vody za miešania a prípadného chladenia.

13. Pri akejkoľvek manipulácii s organickými rozpúšťadlami (rozpúšťanie, kryštalizácia atď.) je bezpodmienečne potrebné používať **uzatvorené zdroje tepla** (vodný kúpeľ). Látky po prekryštalizovaní nemožno bezprostredne sušiť v elektrickej sušiarni.

14. Do odpadového potrubia je zakázané vylievať organické rozpúšťadlá, ktoré sa nemiešajú s vodou (chloroform, amylalkohol atď.), jedy (kyanidy, zlúčeniny ortuti a arzénu atď.), výbušné látky, koncentrované silné kyseliny a zásady, ako aj také látky, ktoré s vodou, kyselinami a zásadami uvoľňujú jedovaté alebo dráždivé plyny.

15. Rozliatie žieraviny alebo prudko jedovatej látky treba ihneď hlásiť učiteľovi, ktorý zariadi ich odborné zneškodnenie.

16. Pri rozliatí horľaviny treba okamžite zhasnúť kahany, vypnúť elektrický prúd a odstrániť horľavinu do porézneho materiálu, ktorý sa odstráni na bezpečné miesto.

17. Pri práci so sklom sa treba chrániť pred porezaním. Nasadzovanie hadičiek, trubičiek a pod. sa odporúča robiť rukami chránenými handrou.

18. Zapálené horáky kahanov nie je povolené nechať horieť bez dozoru. Ak prešľahne plameň do horáku alebo "uletí" plameň, treba uzavrieť prívod plynu a prívod vzduchu do kahana optimalizovať.

19. Obsah olejového kúpeľa treba chrániť pred stykom s vodou. Keď náhodou vnikne voda do olejovej nádoby, treba zahrievanie kúpeľa prerušiť a olej vymeniť.

20. S oceľovými fľašami so stlačeným vzduchom alebo inými plynmi, ako aj s ventilom treba zaobchádzať opatrne a chrániť ich pred poškodením a pádom.

21. Po skončení práce v laboratóriu treba uzavrieť plynové a vodovodné kohútiky, vypnúť elektrické spotrebiče a upratať laboratórny stôl, prípadne ďalšie priestory určené učiteľom alebo laborantom.

22. V laboratóriu je zakázané fajčiť a jesť. Rovnako nie je dovolené používať na jedlo a pitie laboratórne sklo. Pred odchodom z laboratória si treba dôkladne umyť ruky.

## P R V Á  P O M O C
## PRI NEHODÁCH A ÚRAZOCH V CHEMICKÝCH LABORATÓRIÁCH

Nehodu alebo úraz je povinný každý študent ihneď hlásiť učiteľovi.

**Poleptanie kyselinou:** zasiahnuté miesto ihneď omyjeme silným prúdom vody a potom 5% roztokom hydrogénuhličitanu sodného, ktorý je na označenom mieste v laboratóriu.

**Poleptanie hydroxidom:** zasiahnuté miesto ihneď omyjeme silným prúdom vody a potom 3% roztokom kyseliny trihydrogénboritej ($H_3BO_3$), ktorý je na označenom mieste v laboratóriu.

**Zasiahnutie oka žieravinou:** oko okamžite vymyjeme veľký mmnožstvom vody. V prípade poleptania kyselinou potom premyjeme oko 2% roztokom hydrogénuhličitanu sodného ($NaHCO_3$). V prípade poleptania hydroxidom po vymytí vodou opláchneme oko 3% roztokom $H_3BO_3$.

**Poleptanie ústnej dutiny:** postupujeme rovnako ako pri zasiahnutí oka, ale v prípade poleptania hydroxidom k prepláchnutiu použijeme 1% roztok kyseliny octovej.

**Popálenie ohňom:** popáleninu omývame studenou vodou, ošetríme prípravkom na popáleniny a priložíme sterilný obväz.

**Porezanie sklom:** okolie rany dezinfikujeme 3% roztokom peroxidu vodíka alebo jódovou tinktúrou. Potom priložíme na ranu gázu a previažeme obväzom. Ranu nikdy nevymývame vodou.

# 1. VŠEOBECNÁ ČASŤ

## 1.1. ZÁKLADNÉ POJMY, ROZDELENIE METÓD ANALYTICKEJ CHÉMIE

Analytická chémia ako jedna z chemických vedných disciplín, sa zaoberá metódami získavania informácií o chemickom zložení hmotných systémov. Skúma chemické reakcie, fyzikálne vlastnosti prvkov a chemických zlúčenín, aby ich mohla využiť na zistenie zloženia a štruktúry látok.

Pojem chemická analýza predstavuje samotný postup, ktorým sa skúma konkrétna látka (analyzovaná látka, vzorka) a jej výsledkom sú údaje o zložení analyzovanej látky.

Názov analytická chémia bol odvodený od pojmu analýza (rozbor, rozklad), ktorý charakterizuje základný metodický postup, ktorý bol v minulosti spojený s úplným rozkladom látky. Neskôr umožnil rozvoj vedy a techniky zdokonaľovať analytické metódy, pri ktorých úplný rozklad nie je nevyhnutný. Sú aj metódy, pri ktorých nedochádza počas určovania zloženia k žiadnym chemickým ani fyzikálnym zmenám (metódy nedeštruktívnej analýzy).

Predmetom analytickej chémie je určovať zloženie látok, a to po kvalitatívnej a kvantitatívnej stránke . Analytická kvalitatívna chémia určuje, aké prvky, ióny, skupiny, molekuly látka obsahuje. Analytická kvantitatívna chémia skúma vzájomný pomer zložiek, stanovuje ich množstvo. **Kvalitatívne určenie sa nazýva dôkaz, kvantitatívne určenie sa nazýva stanovenie.** Analytická chémia zahrňuje aj určenie štruktúry látok, t.j. usporiadanie atómov, skupín, spôsob ich väzby. Týmto sa zaoberá **štruktúrna analýza**, ktorá je zvlášť významná najmä pri organických látkach.

Metódy analytickej chémie sa rozdeľujú z rôznych hľadísk.

Predovšetkým rozlišujeme analytickú chémiu anorganickú a organickú, pretože metodika analýzy organických látok v dôsledku ich veľ-

kej variability a charakteristickej stavby molekúl sa líši od metodiky skúmania anorganických zlúčenín. Ak treba analyzovať sústavy obsahujúce anorganické aj organické zložky, treba metódy vhodne kombinovať.

Podľa skupenstva analyzovanej látky rozlišujeme analýzu tuhých látok, analýzu roztokov a analýzu plynov. Metodika analýzy plynov má osobitný ráz. Zvláštnym prípadom je analýza **povrchu** tuhých látok (topografická analýza).

Podľa účelu analýzy sa rozoznávajú: **prevádzkové metódy** , sú to bežné analýzy pre celú sériu vzoriek, napr. vo výrobnom procese a najčastejšie ich predpisujú normy; **štandardné metódy** sa používajú pri rozhodovacích (arbitrážnych) analýzach a majú prísne požiadavky na presnosť a správnosť výsledkov.

Zaužívané je rozdelenie analytických metód na chemické, na fyzikálno-chemické, na fyzikálne a na biochemické.

Pri chemických metódach (nazývajú sa aj klasické) je základom určenia chemická reakcia medzi určovanou zložkou a skúmadlom. Fyzikálne a fyzikálno-chemické metódy využívajú niektorú vhodnú fyzikálnu vlastnosť určovanej zložky na jej dôkaz alebo stanovenie. Pri týchto metódach sa používajú rôzne prístroje, a preto sa nazývajú aj inštrumentálne metódy. Biochemické metódy na určenie látok používajú niektoré biosystémy, mikroorganizmy, ktoré selektívne určovanú látku menia chemicky alebo inak ovplyvňujú.

Metódy a pracovné postupy sú rozdielne podľa veľkosti obsahu zložiek, ktoré majú byť stanovené a podľa návažku vzorky. Pracovný názov sa odvodzuje z veľkosti návažku vzorky spracovanej pri analýze. Podľa množstva analyzovanej vzorky rozoznávame gramovú analýzu (starší názov makroanalýza), centigramovú (semimikroanalýza), miligramovú (mikroanalýza) a mikrogramovú (ultramikroanalýza). Rozdelenie aj s rozsahom hmotnosti určovanej látky pri analýze je znázornené v tab.1.

Podľa zastúpenia analyzovanej zložky vo vzorke rozlišujeme **makrozložky** a to hlavné (ktorých obsah je väčší ako 1%) a vedľajšie (obsah 0,01 až 1%). Látky, ktorých obsah vo vzorke je menší ako 0,01%, sa nazývajú mikrozložky (stopové látky) a ich množstvo sa zvykne vyjadrovať v jednotkách ppm (parts per milion; 1 ppm=$10^{-4}$%).

Tabuľka 1
Rozdelenie metód podľa množstva analyzovanej látky

| Pracovná metóda | Návažok (g) | Obsah zložky (g) | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Hlavná | Vedľajšia | Mikrozložka |
| | | 1-100% | 0,01-1% | <0,01% |
| gramová | $>10^{-1}$ | $>10^{-3}$ | $>10^{-5}$ | $<10^{-5}$ |
| centigramová | $10^{-2}$ až $10^{-1}$ | $10^{-3}$ až $10^{-1}$ | $10^{-5}$ až $10^{-3}$ | $<10^{-5}$ |
| miligramová | $10^{-4}$ až $10^{-2}$ | $10^{-6}$ až $10^{-2}$ | $10^{-8}$ až $10^{-4}$ | $<10^{-6}$ |
| mikrogramová | $<10^{-4}$ | $<10^{-4}$ | $<10^{-6}$ | $<10^{-8}$ |

## 1.2. CHEMICKÉ REAKCIE V ANALYTICKEJ CHÉMII

### Analytické reakcie

Mnohé dôkazy a stanovenia látok sú založené na priebehu chemických reakcií. Určovaná látka reaguje s pridaným analytickým skúmadlom, pričom vzniká zlúčenina s charakteristickými vlastnosťami. Takáto chemická reakcia sa nazýva **analytická reakcia.** Od analytickej reakcie sa vyžaduje, aby bola jednoducho a rýchlo uskutočniteľná, aby ju sprevádzali nápadné fyzikálne zmeny (napr. fázové zmeny - tvorba nerozpustných zlúčenín, uvoľňovanie plynov; zmena farby, fluorescencia). Reakcia musí byť dostatočne citlivá a charakteristická pre jednu alebo celú skupinu látok. Treba poznať aj reakčné produkty a podmienky priebehu reakcie.

V kvalitatívnej analýze stačí, aby analytická reakcia prebehla len v takej miere, aby bola preukazná. V kvantitatívnej analýze musí byť ešte zaručená aj požiadavka jednoznačného, rýchleho a kvantitatívneho priebehu reakcie. Preto mnohé analytické reakcie, ktoré sú výhodné v kvalitatívnej analýze, nie sú použiteľné v kvantitatívnej analýze. Niektoré reakcie, ktoré nespĺňajú uvedené požiadavky môžu

byť však výhodné pre **kinetické metódy analýzy**, založené na meraní rýchlosti chemických zmien.

Podľa chemického princípu sa analytické reakcie rozdeľujú na acidobázické, oxidačno-redukčné, komplexotvorné a zrážacie. Zvláštnu skupinu tvoria reakcie katalytické a indukované. Významnú úlohu majú reakcie organických skúmadiel, väčšinu ktorých môžeme podľa chemizmu zaradiť do vyššie uvedených skupín.

## Rovnovážne konštanty chemických reakcií

Reakcie prebiehajúce za stálej teploty a tlaku (väčšina reakcií v roztokoch), sú z hľadiska termodynamiky vyjadrené rozdielom v obsahu Gibbsovej energie $\Delta G$ medzi počiatočným a konečným stavom sústavy Každá chemická reakcia dosiahne termodynamickú rovnováhu, ktorú charakterizuje minimum Gibbsovej energie ( $\Delta G=0$).

V rovnovážnom stave je pomer súčinov aktivít produktov a súčinov východzích látok konštantný, daný hodnotami termodynamických veličín. Pre vratnú reakciu látky A s látkou B

$$aA + bB = cC + dD$$

je rovnovážny stav charakterizovaný hodnotou termodynamickej rovnovážnej konštanty K, definovanej aktivitami reagujúcich látok:

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

Ak sa v tomto výraze nahradia aktivity koncentráciami ($mol.l^{-1}$), dostávame koncentračnú rovnovážnu konštantu $K_c$:

$$K_c = \frac{[C]^c.[D]^d}{[A]^a.[B]^b} = K \frac{y_C^c \cdot y_D^d}{y_A^a \cdot y_B^b}$$

Rovnovážne koncentrácie voľných častíc sa označujú hranatými zátvorkami.

Aktivita látky súvisí s jej koncentráciou podľa vzťahu $a_B = [B].y_B$, v ktorom y = molárny aktivitný koeficient. Vo veľmi zriedených roztokoch sa aktivitné koeficienty blížia hodnote 1. Jednotkovú aktivitu má aj látka v tuhej fáze a nedisociované molekuly pod koncentráciou 0,1 mol/l.

Zatiaľ čo termodynamická konštanta K sa mení len s teplotou, koncentračná rovnovážna konštanta závisí aj od pomeru hodnôt aktivitných koeficientov, ktoré sa menia s koncentráciou a celkovým zložením roztoku. Aktivitné koeficienty sú závislé od iónovej sily roztoku (I). Táto sa vypočíta z molárnych koncentrácií a nábojov (z) všetkých iónov v roztoku, podľa vzťahu:

$$I_c = \frac{1}{2} \Sigma_i c_i z_i^2$$

Aktivitné koeficienty sú tabelované, alebo sa môžu vypočítať podľa rôznych vzťahov odvodených z Debyeho-Hückelovej teórie.

Hodnota rovnovážnej konštanty je dôležitým parametrom pri výbere reakcií vhodných na analytické účely. V kvantitatívnej analýze využiteľné reakcie musia po dosiahnutí rovnováhy obsahovať iba také množstvá východiskových látok, ktoré možno prakticky zanedbať. Reakcie, ktoré majú vysokú hodnotu rovnovážnej konštanty (v makroanalýze $K = 10^9$ až $10^{11}$), sú prakticky jednosmerné.

Ak sa zmenia podmienky reakcie (teplota, tlak, iónová sila, rozpúšťadlo), ustáli sa iná rovnováha. Ak pridáme do rovnovážnej sústavy niektorý z reagujúcich iónov, zmenia sa rovnovážne koncentrácie tak, aby sa hodnota rovnovážnej konštanty zachovala. Posun rovnováhy jedným smerom sa najúčinnejšie ovplyvňuje, ak sa niektorý z produktov reakcie odstraňuje z reakčného prostredia vo forme napr. málo rozpustnej látky, plynu, nemiešateľnej kvapaliny.

## 1.3. P O S T U P  P R I  A N A L Ý Z E

Pod pojmom analytický postup sa rozumie logicky zdôvodnený sled operácií, ktorým sa dosahuje cieľ analýzy. Od správneho postupu závisí aj spoľahlivosť výsledkov. Pretože analyzované vzorky môžu mať veľmi rozmanité zloženie, aj analytické postupy budú individuálne rozdielne, a napr. ten istý analytický postup aplikovaný pri stanovovaní rovnakej zložky vo vzorkách rôzneho zloženia nemusí viesť ku rovnako spoľahlivým výsledkom.

V podstate každá analytická úloha zahrňuje nasledovný postup:

a) plánovanie analýzy, experimentu (výber optimálneho analytického postupu a metódy),

b) odber vzorky (vyhotovenie priemernej vzorky),

c) úprava vzorky na analýzu (uvedenie do roztoku, úprava reakčných podmienok, odstránenie rušivých zložiek),

d) vlastná analýza (analytické meranie),

e) vyhodnotenie analýzy (výpočet požadovaných analytických údajov, pracovný protokol).

### 1.3.1. VÝBER METÓDY ANALÝZY, NORMY

Dnes existuje široký výber analytických metód, ktoré sa od seba líšia rozsahom použiteľnosti, presnosťou, selektivitou, náročnosťou časovou a prístrojového vybavenia. Pri riešení konkrétnej úlohy je obyčajne možné použiť viaceré metódy, z ktorých každá má oproti inej určité prednosti aj nedostatky, ktoré treba pri výbere metódy zobrať do úvahy.

Voľba metódy a postupu pri riešení analytického problému musí zohľadňovať:

a) **konkrétny cieľ úlohy** a z toho vyplývajúce požiadavky zadávateľa na presnosť, rýchlosť analýzy, jednoduchosť pracovného postupu, dostupnosť prístrojov, finančné možnosti. Napríklad na kontrolu výrobného procesu sa požadujú metódy veľmi rýchle, aj keby boli menej presné, aby bolo možné v prípade potreby hneď zasiahnuť do procesu

výroby. Na tieto účely sú výhodné kontinuálne merania a automatické analyzátory;

b) **povaha analyzovaného materiálu**, jeho chemické a fyzikálne vlastnosti, množstvo vzorky, jej stálosť, približné zloženie, počet a pomerné zastúpenie zložiek, ktoré treba určiť, možné rušiace zložky, vplyv matrice. Všetky tieto už známe predbežné informácie o analyzovanom materiáli orientujú výber metódy a odber vzorky.

Charakter rutinnej práce majú úlohy, v ktorých sú už známe postupy pre konkrétny materiál (vzorku). V tomto prípade sa často vychádza z postupov určených normami, ktoré striktne predpisujú postup požadovanej analýzy.

Náročnejšou úlohou je vypracovanie nových alebo modifikovaných analytických postupov a metód. K tomuto riešeniu potrebuje analytik primerané vedomosti o použiteľnosti jednotlivých analytických metód. Výber optimálnej metódy sa uskutočňuje na základe preštudovania problematiky v odbornej literatúre (monografie, referátové časopisy, vedecké články v odborných časopisoch).

V experimentálnej práci sa vždy vychádza z overenia zvoleného analytického postupu na štandardných vzorkách, ktoré majú približne rovnaké zloženie ako analyzovaný materiál, ale ktorých obsah stanovovanej zložky je známy a bol získaný ako priemer väčšieho počtu stanovení dohodnutými metódami vo viacerých laboratóriách.

Pri analýze stopových množstiev látok je malá hodnota meranej veličiny zaťažená väčšou chybou a treba zvláštne postupy. Používajú sa porovnávacie metódy inštrumentálnej analýzy, ktoré čiastočne eliminujú sústavnú chybu. Často sa používajú metódy prekoncentrácie, pri ktorých stopovú zložku vhodným spôsobom skoncentrujeme do malého objemu roztoku.

## N o r m y

Jednotné kritériá posudzovania vyžadovanej kvality surovín a výrobkov zabezpečujú technické normy, dané zákonom. Sú to štátne, odborové a podnikové normy. Štátne normy sú záväzné pre všetky organizácie, podnikové normy platia len v rámci podniku.

Technické normy určujú nielen požiadavky na akosť surovín, materiálov, spôsob dopravy, balenie, ale aj metódy skúšania týchto materiálov (mechanické, fyzikálne aj chemické). Na analýzu mnohých materiá-

lov sú teda normované analytické postupy. Normy obsahujú okrem predpísaného postupu analýzy tiež princíp a vymedzenie použiteľnosti metódy, zoznam potrebných chemikálií, roztokov, prípustné odchýlky dvoch paralelných stanovení a prípustné odchýlky priemerných výsledkov z dvoch rôznych laboratórií.

Pri analytických porovnávacích metódach treba použiť referenčné materiály. Referenčným materiálom sa nazýva látka takých vlastností, ktoré ju určujú na kontrolu meracích metód alebo meradiel.

**Analytický normál** je vzorka materiálu, ktorá má presne stanovený obsah jednej alebo viacerých zložiek, úradne overený atestom. Analytické normály sa rozdeľujú na jednozložkové - vysokočisté referenčné materiály, používané napr. ako štandardné látky v odmernej analýze a zmesové referenčné materiály (napr. zliatiny kovov, zmesi uhľovodíkov), v ktorých je atestom zaručený obsah všetkých alebo len niektorých zložiek.

Pri určení množstva hlavnej zložky vo vysokočistých referenčných materiáloch (štandardoch) sú možné dva postupy:

- priamy, v ktorom sa hlavná zložka stanoví veľmi presnými metódami,
- nepriamy, ktorý sa môže použiť, ak sa vedia stanoviť stopové zložky. Ich suma sa odpočíta od 100%. Zloženie sa zvyčajne vyjadruje v % hlavnej zložky alebo počtom deviatok (N), (napr. 99,999% Al alebo 5 N Al).

### 1.3.2. ODBER A ÚPRAVA VZORKY

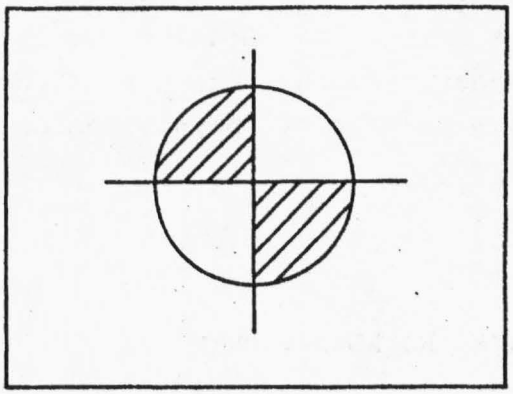
Odber vzorky je prvou praktickou fázou analytického postupu. Správny spôsob odberu vzorky je predpokladom objektívnych výsledkov analýzy, lebo chyby v odbere už nemožno v ďalších stupňoch analýzy odstrániť. V porovnaní s kvalitatívnou analýzou sú požiadavky na správny odber vzorky na kvantitatívnu analýzu náročnejšie.

Na analýzy musí byť v prvom rade odobratá tzv. **priemerná vzorka**, v ktorej sú zastúpené všetky komponenty v rovnakom pomere ako v celom pôvodnom analyzovanom materiáli. Spôsob odberu priemernej vzorky z jednotlivých druhov materiálu (kvapaliny, roztoky, zrnitý materiál, rudy) upravujú príslušné normy a predpisy alebo dohody medzi dodávateľom a odberateľom.

Veľkosť vzorky a spôsob odberu závisí pri vzorkovaných materiáloch, okrem zámeru analýzy, najmä od ich skupenstva, od homogenity a od pomerného zastúpenia stanovovanej zložky v sústave.

Odber vzorky z materiálov v tuhom stave sa v podstate získava z viacerých miest materiálu tak, aby odobrané množstvo tvorilo podľa možnosti 1-2% z celku. Táto základná hrubá vzorka pri heterogénnych hrubozrnitých alebo kusových materiáloch, ktorá môže niekedy predstavovať aj niekoľko kilogramov sa drví na zrná s priemerom 20 mm, ktoré sa dobre premiešajú a rozdelia kvartáciou.

**Kvartácia** čiže krížové delenie vzorky spočíva v tom, že celé množstvo vzorky umiestnené na platni rozdelíme krížom na štyri časti - kvadranty a oproti sebe ležiace časti odoberieme na ďalšie delenie kvartáciou. Tento proces sa opakuje, kým sa nedosiahne vhodné množstvo vzorky (obr. 1).



Obr. 1.
Schéma delenia tuhej vzorky kvartáciou

Kvartácia a drvenie, resp. drvenie v guľovom mlyne sa opakujú až sa priemer zŕn zmenší na 1 mm a hmotnosť na 1-2 kg. Získa sa tak laboratórna vzorka, ktorá sa plní do vzorkovníc, označí štítkom (na ktorom musí byť označenie a dátum odberu), prípadne sa zapečatí.

Z veľkého množstva jemnozrnného sypkého materiá lu sa odoberá vzorka na viacerých miestach špeciálnymi vzorkovačmi trubicového tvaru. Z tohto homogénneho materiálu stačí odobrať hrubú vzorku v množstve asi 0,1%, ktorá sa upraví na analytickú vzorku s hmotnosťou 1-2 kg podobným postupom, ako sme už uviedli.

Pri kompaktných kovových materiáloch sa získava základná vzorka pilovaním, hobľovaním a najmä vŕtaním do rôznej hĺbky. Množstvo priemernej vzorky sa tiež upravuje kvartáciou.

Analytická vzorka tuhého materiálu sa pred vlastnou analýzou mechanicky ďalej zjemňuje, napr. roztieraním v achátových miskách. Preosievaním cez sitá sa pripraví homogénna vzorka s priemerom zrna 0,06 mm.

Pri manipulácii so vzorkou - roztieraní, preosievaní, môžu nastať aj zmeny v zložení materiálu, napr. oxidáciou, zmenou vlhkosti alebo kontamináciou vzorky.

Obťažné je odoberanie vzorky nestálych látok, napr. zvlhnutých, hygroskopických alebo zvetraných, ktorých zloženie sa časovo mení.

Jednoduchší je odber vzorky z roztokov alebo z kvapalín. Priemernú vzorku z väčšieho množstva získame najvhodnejšie pri prečerpávaní kvapaliny odberom v určitých časových intervaloch. Odobraté objemy sa spoja a premiešajú.

Na odber vzoriek plynov sa používa vzorkovacia pipeta. Je to v podstate širšia sklenená trubica, na oboch koncoch vybavená zábrusovými uzávermi, ktorá sa naplní plynom pomocou vhodne upraveného čerpadla.

### 1.3.3. ROZPÚŠŤANIE, ROZKLAD VZORKY

Väčšina analytických postupov sa realizuje v roztokoch. Pre kvalitatívnu aj kvantitatívnu analýzu je preto výhodné, ak je vzorka rozpustná vo vode. Ak sa látky vo vode nerozpúšťajú, pristupuje sa k rozkladu vzorky mokrou cestou (zväčša roztokmi kyselín), alebo suchou cestou tavením. Uvedeným rozkladom sa vzorky chemicky menia na zlúčeniny rozpustné vo vode alebo v kyselinách.

#### R o z k l a d  m o k r o u  c e s t o u

Na rozklad mokrou cestou sa najčastejšie používajú zriedené kyseliny HCl, $HNO_3$, $H_2SO_4$, $HClO_4$, zmesi kyselín, aj roztok alkalického hydroxidu. Rozklad sa uskutočňuje vo vyšších kadičkách prikrytých ho-

dinovým skielkom. Najprv sa v chlade nechá prebehnúť počiatočná reakcia a potom sa dokončí rozklad zahrievaním. Týmito látkami vnášame do analyzovanej vzorky ďalšiu zložku, ktorá môže byť aj rušivou zložkou. Rozpúšťadlo preto pridávame len v najnutnejšom prebytku, lebo ho musíme potom zväčša odstraňovať.

**Kyselina chlorovodíková** sa najčastejšie používa na rozklad vzoriek, ktoré nevyžadujú oxidovadlo. Výhodou je, že nadbytok kyseliny sa dá ľahko odpariť a vzniknuté chloridy sú väčšinou dobre rozpustné vo vode. HCl rozpúšťa kovy so záporným redoxpotenciálom, soli slabých kyselín, niektoré silikáty.

**Kyselina dusičná**, najmä koncentrovaná, má silné oxidačné účinky, čo sa využíva pri rozpúšťaní kovov, s výnimkou platinových kovov a Au. Pri rozpúšťaní As, Sb a Sn vzniká roztok $H_3AsO_4$, resp. biela zrazenina kyseliny antimoničnej alebo ciničitej ($SnO_2.x\ H_2O$).

**Kyselina sírová** - zriedená sa správa podobne ako HCl, koncentrovaná $H_2SO_4$ má aj oxidačné vlastnosti.

**Kyselina fluorovodíková** za prítomnosti kyselín ($H_2SO_4$, $HNO_3$) rozkladá všetky silikáty za uvoľnenia plynného $SiF_4$. Rozklad s HF sa robí v platinových alebo polyetylénových nádobách.

**Kyselina chloristá** - zriedená má len slabé oxidačné účinky. Výhodou je, že väčšina kovových chloristanov je dobre rozpustná vo vode. Koncentrovaná kyselina (asi 72%) je však pri zvýšenej teplote silným oxidovadlom. (Práca s koncentrovanou $HClO_4$ vyžaduje veľkú opatrnosť, lebo pri nesprávnom zaobchádzaní môže dôjsť k prudkej explózii!).

**Lučavka kráľovská** má silný oxidačný účinok. Rozpúšťa kovy platinovej skupiny a ich zliatiny, vznikajú chloridy. Účinnou súčasťou lúčavky (obsahuje 3 diely konc. HCl a 1 diel konc. $HNO_3$) je chlór, prípadne NOCl (nitrozylchlorid):

$$3\ HCl + HNO_3 = NOCl + Cl_2 + 2\ H_2O$$

Často sa z reakčnej zmesi musí odstraňovať prebytočná kyselina. Ak ide o prchavú kyselinu, odparuje sa na vodnom kúpeli (v digestóriu). Pri odstraňovaní menej prchavých kyselín ($H_2SO_4$, $HClO_4$) sa musí odparovať pri vyšších teplotách (opatrnosť pri $HClO_4$!).

## Rozklad suchou cestou

K rozkladu suchou cestou - tavením s tuhými látkami pristupujeme najmä v prípadoch, ak vzorku nemožno rozložiť kyselinami. Reakcie v taveninách pri vysokých teplotách prebiehajú ako heterogénne acidobázické alebo redoxné reakcie.

Podľa chemickej povahy tavidla rozoznávame kyslé tavenie (umožňuje uviesť do roztoku látky zásaditého charakteru) a alkalické tavenie (pre vzorky kyslého charakteru). Alkalické tavenie môže byť ešte oxidačné alebo redukčné.

**Kyslé tavenie** uskutočňujeme najčastejšie s $K_2S_2O_7$ alebo $KHSO_4$, ktorý pri tavení najprv prechádza na dvojsíran. Vlastnou účinnou zložkou pri tomto tavení, ktoré sa používa hlavne na rozpúšťanie bázických a amfoterných oxidov, je uvoľnený oxid sírový a výsledným produktom je rozpustný síran, napr.:

$$2\ KHSO_4 = K_2S_2O_7 + H_2O$$
$$Al_2O_3 + 3\ K_2S_2O_7 = Al_2(SO_4)_3 + 3\ K_2SO_4$$

Prakticky robíme toto tavenie všeobecne tak, že v tégliku najprv roztavíme pri nižšej teplote $KHSO_4$ - čím prejde na $K_2S_2O_7$ a po ochladení nasypeme na stuhnuté tavidlo jemne rozotretú vzorku. Potom pozvoľna zohrejeme zmes do roztavenia, tavíme do vyčírenia, ochladíme a vyluhujeme taveninu vodou.

Používame aj **alkalické tavenie**, a to predovšetkým:

a) **uhličitanové tavenie** (karbonátové), pri ktorom je tavidlom $Na_2CO_3$ alebo zmes $Na_2CO_3 + K_2CO_3$ a používa sa najmä na rozklad nerozpustných síranov (Ca, Sr, Ba, Pb), halogenidov (Ag, Pb), kyslých a amfoterných oxidov; resp. silikátov. Napr. pri nerozpustných síranoch týmto tavením dochádza ku konverzii na nerozpustné uhličitany

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + Na_2SO_4$$

ktoré sa ľahko uvedú do roztoku pôsobením kyseliny chlorovodíkovej. Nerozpustné kremičitany prechádzajú tavením na rozpustné alkalické kremičitany.

b) **hydroxidové tavenie** - účinnejšie ako uhličitanové tavenie. Tavidlom je NaOH alebo KOH a prebieha pri teplotách 500 - 600 $^{0}C$;

c) **síroalkalické tavenie** - tavidlom je zmes $Na_2CO_3$ + S v takom pomere, aby mohol vzniknúť alkalický polysulfid ako vlastná účinná zložka tavenia, napr.

$$4\ Na_2CO_3 + 10\ S = 3\ Na_2S_3 + Na_2SO_4 + 4\ CO_2$$

Toto tavenie používame hlavne pri nerozpustných zlúčeninách Sn, Sb a As schopných poskytnúť tavením s alkalickým polysulfidom rozpustné tiokomplexy, napr.

$$3\ SnS + 4\ Na_2CO_3 + 7\ S = 3\ Na_2SnS_3 + Na_2SO_4 + 4\ CO_2$$

d) **alkalickooxidačné tavenie** - tavidlom je zvyčajne zmes $Na_2CO_3 + KNO_3$, zmes $Na_2CO_3 + KClO_4$, prípadne zmes $NaOH + Na_2O_2$; tento spôsob tavenia je výhodný hlavne vtedy, ak treba previesť niektorý prvok oxidáciou na vyššie oxidačné číslo a oddeliť ho pomocou tavenia od ostatných prítomných prvkov, napr. nerozpustné sulfidy sa oxidujú na rozpustné sírany

$$ZnS + Na_2CO_3 + 4\ KNO_3 \xrightarrow{300\text{-}400\ ^{0}C} ZnCO_3 + 4\ KNO_2 + Na_2SO_4$$

Namiesto tavenia je v niektorých prípadoch výhodnejšia tzv. **sintrácia** (spekanie) s vhodnými tuhými taviacimi látkami, pri ktorej sa vzorka rozkladá menším množstvom tavidla pri teplote, ktorá je pod jeho teplotou topenia. Prebehne konverzia a zmes možno rozložiť kyselinou.

## M i n e r a l i z á c i a

Pri určovaní prvkov, z ktorých sa organická látka skladá (organická elementárna analýza) alebo pri určovaní anorganických zložiek za prítomnosti organických látok, resp. ak ide o analýzu organokovových materiálov, treba organickú zložku rozložiť. Tento pochod sa nazýva **mineralizácia**. Na rozklad organických látok sa používa: tavenie (oxidačné alebo redukčné), mineralizácia koncentrovanými kyselinami,

spaľovanie a pyrolýza. Spôsob mineralizácie závisí od typu organickej vzorky (biologický, rastlinný materiál).

a) Spálenie organickej látky v tégliku. Obyčajne sa pridáva ešte malé množstvo kyseliny dusičnej a zbytok po mineralizácii sa mierne vyžíha. Postup s použitím $HNO_3$ sa opakuje, až sa tmavý roztok nevyjasní.

b) Žíhanie s $Na_2CO_3$ resp. zmesou $Na_2CO_3$ a $KNO_3$. Tavenina sa potom rozpustí v zriedenej HCl. Postup je vhodný najmä pre vzorky rastlinného pôvodu.

c) Mineralizácia mokrou cestou zahrievaním s kyselinami. Robí sa v mineralizačných bankách (majú užšie a dlhšie hrdlo). Používa sa zmes konc. $H_2SO_4$ a $HNO_3$. Látka sa nechá reagovať s $H_2SO_4$, potom sa po čiastkách pridáva konc. $HNO_3$.

Iný postup je mineralizácia zmesou konc. kyselín $H_2SO_4$, $HNO_3$ a $HClO_4$. Používa sa najmä pre vzorky biologického pôvodu. Postupuje sa tak, že sa vzorka rozkladá najprv zmesou $H_2SO_4$ + $HNO_3$, až do rozloženia $HNO_3$ a vyprchania prebytočnej vody. Potom sa opakovane po kvapkách pridáva konc. $HClO_4$ a $HNO_3$ a zakaždým sa nechá zreagovať. Treba dať **pozor**, aby nedošlo **k explózii** $HClO_4$ !

d) Všeobecne použiteľný pre organokovové zlúčeniny je rozklad podľa Caria - dýmivou $HNO_3$ v zatavenej sklenenej trubici za zvýšenej teploty.

## 1.4. C H E M I K Á L I E, R O Z T O K Y, L A B O R A T Ó R N E N Á D O B Y

### C h e m i k á l i e

Výsledky analýzy závisia aj od čistoty použitých chemikálií. Znečisteniny môžu ovplyvniť analýzu, napr. v dôsledku vedľajších nežiaducich reakcií.

Kvalita vyrábaných chemikálií je uvedená na štítku obalu a obyčajne býva vyznačený aj maximálne prípustný obsah cudzích prímesí. Spôsob označenia určuje platná norma. Podľa poradia klesajúcej čistoty majú chemikálie označenie a skratku:

- chemicky čistý, ch.č. (purissimum speciale)
- pre analýzu, p.a. (pro analysis)

- čistý, č. (purum) - obsah minim. 99%
- čistený (depuratum)
- technický, tech. (technicum) - obsah minim. 90%

Niektoré chemikálie vyhovujú špeciálnym požiadavkám na čistotu, sú označené napr. bez arzénu, spektrálne čisté a pod. Chemikálie označené skratkou liekopisu (napr. ČsL 4) majú prípustné obsahy nečistôt špecifikované podľa uvedeného liekopisu.

V chemickej analýze sa majú používať chemikálie dostatočnej čistoty, t.j. chemicky čisté alebo p.a. Preparáty nižšej čistoty sa musia ešte čistiť. Zvlášť náročné požiadavky na čistotu sú pri určovaní stopových látok. Treba však vychádzať z účelu analýzy a použiť chemikálie len nevyhnutnej čistoty, lebo ceny špeciálnych vysokočistých preparátov sú viacnásobne vyššie.

## R o z t o k y

**Na prípravu** všetkých **roztokov** sa používa **len destilovaná voda.** V náročnejších prácach sa vyžaduje deionizovaná voda, alebo dvakrát destilovaná (redestilovaná), resp. destilovaná napr. z roztoku NaOH.

Spôsob prípravy roztoku záleží na vlastnostiach rozpúšťanej látky a na vyžadovanej presnosti jeho výsledného zloženia. Látky musia byť rozpustené bez zvyšku. Prípadné mechanické nečistoty môžu byť odstránené následnou filtráciou. Všetky pripravené roztoky majú byť náležite označené (návažok látky alebo koncentrácia, dátum prípravy).

Hrubšie látky sa pred vážením a rozpúšťaním rozdrobujú v roztieracích miskách zo skla, porcelánu alebo achátu (materiál nesmie byť tvrdší ako materiál misky).

Nesmieme zabudnúť, že pri práci treba postupovať tak, aby sme nevniesli chemické znečistenie do chemikálií, roztokov, použitých nádob a pod. Pri odoberaní tuhých chemikálií treba prachovnicu zatvoriť hneď po odobratí látky, aby sme nezamenili uzávery. Z pôvodnej prachovnice je najvhodnejšie opatrne odsypať približné potrebné množstvo chemikálie do čistej nádoby. Pozor na lyžičky, tyčinky, ktoré musia byť umyté a suché. Podobné princípy platia aj pre odobranie kvapalných chemikálií. Pri vylievaní kvapaliny treba držať fľašu štítkom v dlani. Stekaniu kvapiek po stene nádoby môžeme zabrániť

tak, že kvapalinu necháme vylievať po tyčinke, priloženej na hrdlo fľaše.

## Materiál nádob

### Sklo a porcelán

Od laboratórneho skla pre analytické účely sa vyžaduje najmä odolnosť voči chemickému pôsobeniu chemikálií a roztokov, aby sa žiadne súčiastky z materiálu skla vyluhovaním nedostali do roztoku. Chemicky odolné sklo je napr. sklo značky Sial, Simax, Pyrex a ďalšie. Aj chemicky odolné sklo je však atakované, a to najmenej kyslými roztokmi, najviac pôsobia na silikátový skelet roztoky alkalické. Tieto sa preto nemajú dlhší čas prechovávať v sklenených nádobách.

**Kremenné sklo** (viacnásobne drahšie) sa používa vo zvláštnych prípadoch, ak sa vyžaduje veľká odolnosť na zmeny teploty (mäknutie okolo 1500 $^0$C) a minimálna kontaminácia. Pri vyšších teplotách ho však tiež narušujú alkálie a oxidy kovov.

Porcelán má lepšiu chemickú odolnosť ako sklo, nie je atakovaný kyselinami s výnimkou HF, a je omnoho odolnejší aj k alkalickým roztokom. Porcelán sa môže použiť až do teploty 1400 $^0$C, glazúrovaný do 1100 $^0$C. Porcelán sa musí pomaly zahrievať aj chladiť (odparovať v porcelánových miskách na azbestovej sieťke).

### Kovy

Používajú sa najmä tégliky a misky z platiny, resp. jej zliatin, ktoré majú väčšiu mechanickú pevnosť. Pri práci aj čistení treba dať pozor, aby sme nevhodným použitím platinové nádoby neznehodnotili. V platinových téglikoch sa nesmú žíhať a taviť zlúčeniny ľahko redukovateľných kovov (napr. Cu, Pb, Hg, Ag, Zn), ktoré tvoria s Pt zliatiny, alebo ktoré povrch téglika značne korodujú - alkalické hydroxidy, peroxidy, dusičnany, dusitany, kyanidy, sulfidy, fosfidy, fosforečnany, $Cl_2$. V Pt-nádobách sa nemôžu odparovať roztoky s HCl za prítomnosti $HNO_3$ a iných oxidačných látok (rozpúšťanie Pt). Pri vyšších teplotách uhlík dáva karbid platiny, preto spaľovanie papierového filtra v tégliku robíme opatrne, pri nižších teplotách. Pri žíhaní na plynovom kahane nemá Pt-nádoba dosahovať vnútorný kužeľ plameňa a nemá sa zahrievať vo svietivom plameni. Žíhací triangel má mať Pt-hroty, podobne aj téglikové kliešte.

Z iných kovov sa používajú na tavenie s alkalickými hydroxidmi tégliky zo striebra, zlata, ktoré však majú nízku teplotu topenia. Pre alkalické oxidačné tavenie sú vhodné tégliky z oxidu zirkoničitého, alebo aj niklové a železné tégliky, ktoré však čiastočne kontaminujú taveniny týmito iónmi.

**Plastické materiály**

Najviac sa používa polyetylén (PE) a polytetrafluoretylén (TEFLON).

**TEFLON** možno použiť až do 220 $^0$C. Nádoby sa nesmú zahrievať priamym plameňom, ale len na vodnom kúpeli, alebo kovovom bloku. Odoláva skoro všetkým chemickým látkam, aj organickým rozpúšťadlám, nepatrne ho atakujú len silné oxidanty pri vyšších teplotách. Nevýhodou je priepustnosť pre plyny a nízka tepelná vodivosť. Používajú sa teflónové reagenčné fľaše, kadičky, tégliky a iné.

**Polyetylén** znáša teplotu do + 70 $^0$C. Obsahuje málo kovových nečistôt z výroby. Má dobrú odolnosť oproti vodným roztokom chemikálií aj alkálií. Pôsobením koncentrovaných kyselín (okrem HCl) však koroduje. Účinkom chlórovaných uhľovodíkov mäkne. Nevýhodou je dosť značná adsorpcia plynných produktov ($NH_3$, $SO_2$, organické látky), ktoré potom difundujú do roztoku. Preto sa v nádobách z PE neodporúča striedať chemicky rozdielne roztoky.

## Čistenie skla

Na analýzy musí byť laboratórne sklo aj ostatné pomôcky dokonale čisté. Treba ho zbaviť aj stôp mastnoty, čo je dôležité najmä pri odmernom skle. Mastnotou znečistený povrch skla je nezmáčavý, v odmerných nádobách na ňom zostávajú kvapky roztoku, hladina roztoku vytvára nepravidelný meniskus, čoho dôsledkom sú nezanedbateľné chyby v meraní objemu.

Na čistenie laboratórneho skla sa používa najčastejšie tzv. "chrómsírová zmes" alebo saponátové čistiace prostriedky.

**Chrómsírová zmes** sa pripravuje ako zmes nasýteného vodného roztoku $K_2Cr_2O_7$ a konc. $H_2SO_4$ v pomere 1:1, alebo ako 3-5% $K_2Cr_2O_7$ v technickej konc. $H_2SO_4$. Má veľmi silné oxidačné schopnosti, a preto dobre rozpúšťa aj organické látky vrátane mastnoty. Vzhľadom na **silne leptavý účinok** musíme s ňou pracovať opatrne a používať gumené ruka-

vice a ochranný štít ! Chrómsírová zmes sa nechá pôsobiť asi 15 minút. Potom sklo dôkladne prepláchneme vodovodnou vodou a nakoniec najmenej dvakrát malým množstvom destilovanej vody. Sklo necháme vysušiť. Odmerné sklo sa nemá sušiť pri zvýšenej teplote.

**Saponáty** sú tiež značne účinné, hlavne na odmastňovanie a pritom zdravotne bezpečnejšie ako chrómsírová zmes. Záverečné premývanie vodou však musí byť ešte dôkladnejšie, lebo saponáty dobre uľpievajú na povrchu skla.

Polyetylénové nádoby sa čistia konc. HCl a alkalickým roztokom chelatonu 3.

Teflónové nádoby sa čistia s $HNO_3$, alebo horúcou lúčavkou a to aj ešte nepoužité nádoby.

Porcelánové a kremenné tégliky sa čistia vyvarením v kyselinách (HCl, $HNO_3$).

Platinové nádoby a tégliky sa čistia vylúhovaním s kyselinou chlorovodíkovou. Nesmie sa použiť zmes $HNO_3$ a HCl! Ak čistenie s roztokom HCl nie je účinné, tégliky sa čistia tavením s $Na_2CO_3$, príp. $KHSO_4$. Zvyšok po tavení sa odstráni vodou alebo zriedenou kyselinou.

## 1. 5. V Y J A D R O V A N I E  K V A N T I T A T Í V N E H O  Z L O Ž E N I A  C H E M I C K Ý C H  S Ú S T A V

Kvalitatívnou analýzou získavame informácie o počte a druhu zložiek, ktoré tvoria analyzovanú vzorku. Obsah zložky môžeme vyjadriť hodnotou fyzikálnej veličiny, a to látkového množstva (množstva látky), hmotnosti, alebo objemu. V súlade s normami sústavy SI používame na vyjadrenie zloženia sústav základné alebo násobné jednotky veličín.

| Veličina | Symbol veličiny | Základná jednotka | Skratka jednotky |
|---|---|---|---|
| Látkové množstvo | n | mol | mol |
| Hmotnosť | m | kilogram | kg |
| Objem | V | kubický meter | $m^3$ |

Jeden **mol** je množstvo látky, ktoré obsahuje toľko elementárnych jedincov, koľko atómov obsahuje 0,012 kg nuklidu $^{12}C$. Elementárne **jedince musia byť definované** a môžu to byť atómy, molekuly, ióny, radikály, elektróny alebo iné častice alebo špecifikované skupiny častíc. Počet elementárnych jedincov v jednom mole vyjadruje Avogadrova konštanta $N_A = 6,02205 \cdot 10^{23}\ mol^{-1}$.

Pretože základné jednotky na vyjadrenie hmotnosti - kg a objem - $m^3$ sú pomerne veľké, v analytickej praxi sa používajú menšie, násobné jednotky.

Jednotky hmotnosti: gram g, miligram mg, mikrogram μg i menšie, pričom 1 g = $10^{-3}$ kg, 1 mg = $10^{-3}$ g = $10^{-6}$ kg, atď.

Jednotky objemu: kubický decimeter $dm^3$, kubický centimeter $cm^3$ i menšie, pričom 1 $dm^3$ =$10^{-3}$ $m^3$, 1 $cm^3$ =$10^{-3}$ $dm^3$ =$10^{-6}$ $m^3$, atď.

**Trvale** je povolené používanie názvu **liter** - skratka **l** pre jednotku objemu, 1 l=1 $dm^3$. Povolené je užívať aj násobky názvu liter ako mililiter (ml), mikroliter (μl) atď. (Pre liter sa používa tiež skratka L).

**Relatívna atómová**, resp. **molekulová hmotnosť** - značka $A_r$, resp. $M_r$ je pomer priemernej hmotnosti atómu, resp. molekuly k jednej dvanástine hmotnosti atómu nuklidu $^{12}C$.

**Molová hmotnosť** - symbol **M** je podiel hmotnosti látky (m) a látkového množstva (n), je to teda hmotnosť jedného molu látky - pre látku B:

$$M(B) = \frac{m(B)}{n(B)}$$

Základná jednotka je kg/mol. V analytickej chémii sa obvykle používa jednotka g/mol.

Obsahy jednotlivých zložiek chemickej sústavy môžeme vyjadriť pomocou podielových bezrozmerných zlomkov, alebo predovšetkým pri roztokoch, hodnotou koncentrácie.

Roztok je homogénna sústava najmenej dvoch zložiek. Rozpúšťadlo je spravidla tá zložka, ktorá je voči ostatným v nadbytku. Roztoky môžu mať skupenstvo plynné, kvapalné aj tuhé.

V analytickej chémii sa pripravujú a používajú roztoky kvapalné v takom zložení, aby ich použitie vyhovovalo praktickým potrebám analýzy. Najpoužívanejšie rozpúšťadlo je voda.

**Látkový zlomok - molový zlomok** - symbol **x** vyjadruje zloženie zmesi pomerom látkového množstva jednej zložky k celkovému látkovému množstvu všetkých zložiek - pre látku B:

$$x(B) = \frac{n(B)}{\Sigma\, n_i} \quad ; \qquad x \leq 1$$

Súčet molových zlomkov sústavy $\Sigma\, x_i = 1$

**Hmotnostný zlomok** - symbol **w** vyjadruje zloženie zmesi pomerom hmotnosti jednej zložky k hmotnosti celej sústavy, t.j. súčtu hmotností všetkých zložiek sústavy - pre látku B:

$$w(B) = \frac{m(B)}{\Sigma\, m_i} \quad ; \qquad w \leq 1$$

Súčet hmotnostných zlomkov všetkých zložiek sústavy $\Sigma\, w_i = 1$.

**Objemový zlomok** - symbol $\varphi$ vyjadruje zloženie kvapalnej sústavy - roztoku viacerých kvapalín ako pomer objemu jednej kvapalnej zložky k objemu celej sústavy, t.j. súčtu objemov všetkých zložiek sústavy - pre látku B:

$$\varphi\,(B) = \frac{V(B)}{\Sigma\, V_i} \quad ; \qquad \varphi \leq 1$$

Používa sa na vyjadrenie zloženia roztokov, kde pri zmiešaní kvapalín nenastáva objemová zmena a $V = \Sigma\, V_i$. Súčet objemových zlomkov všetkých zložiek roztoku $\Sigma\varphi_i = 1$.

V analytickej praxi sa veľmi často používa vyjadrenie podielu zložky hodnotou percenta, tzv. percentový obsah. Je to počet dielov zložky v sto dieloch sústavy (per cent). Ako percentá sa vyjadrujú podiely látkové, hmotnostné aj objemové, pričom platí :

$$x(B) = 100 \,.\, \frac{n(B)}{\Sigma\, n_i}\ \% \quad \text{(zvykne sa označovať ako mol \%);}$$

$$w(B) = 100 \,.\, \frac{m(B)}{\Sigma\, m_i}\ \% \quad ; \quad \varphi\,(B) = 100 \,.\, \frac{V(B)}{\Sigma\, V_i}\ \%$$

Značka % znamená vo všetkých prípadoch 1/100.

Veľmi malé obsahy látok vo vzorkách je zvykom udávať v hodnotách ppm (parts per milion), čo je počet dielov zložky v milióne dielov sústavy - $1/10^6$ (napr. 1 µg zložky v 1 g vzorky alebo 1 mg zložky v 1 kg vzorky).

Poznámka: V literatúre sa vyskytuje označovanie hmotnostných alebo objemových zlomkov (alebo percent) symbolmi m/m; % m/m, resp. V/V; % V/V.

**Koncentrácia látkového množstva - látková koncentrácia** - symbol c je vyjadrená ako podiel látkového množstva jednoznačne definovanej látky a objemu sústavy. Najčastejšie ide o roztok. Pre látku B:

$$c(B) = \frac{n(B)}{V}$$

Symbolom c(B) sa označuje celková, tzv. analytická koncentrácia látky B, symbolom v hranatých zátvorkách [B] sa označuje rovnovážna koncentrácia látkového množstva

$$[B] = \frac{n(B)}{V}$$

Základná jednotka je $mol/m^3$, v analytickej chémii sa používa jednotka mol/l, pre zriedené roztoky mmol/l atď.

**Hmotnostná koncentrácia** - symbol $\varrho$ je vyjadrená ako podiel hmotnosti látky a objemu sústavy, najčastejšie roztoku. Pre látku B:

$$\varrho(B) = \frac{m(B)}{V}$$

Základná jednotka je $kg/m^3$, v analytickej chémii sa používa označenie $g/l = kg/m^3$. Pre zriedenejšie roztoky sa používajú jednotky mg/l prípadne µg/l atď. Súčet hmotnostných koncentrácií všetkých zložiek roztoku sa rovná hustote roztoku

$$\varrho = \Sigma \frac{m_i}{V} = \Sigma \varrho_i$$

Poznámka: hustoty roztokov sa zvyknú uvádzať s rozmerom [g/ml].

**Objemová koncentrácia** - symbol σ je podiel objemu látky a objemu celej sústavy. Pre látku B:

$$\sigma(B) = \frac{V(B)}{V}$$

Základná jednotka je $m^3/m^3$. Používa sa na vyjadrenie zloženia takých roztokov, kde po zmiešaní roztokov nastane objemová zmena. Ak pri zmiešaní všetkých zložiek sústavy celkový objem je súčtom čiatkových objemov, potom je objemová koncentrácia σ totožná s objemovým zlomkom $\varphi$.

Obsah zložky v chemickej sústave možno tiež vyjadriť ako **látkový obsah**, ktorý je daný podielom látkového množstva a hmotnosti sústavy n(B)/m.

Štandardné roztoky v analytickej chémii sa pripravujú tak, aby ich zloženie vyjadrovala látková koncentrácia. Objem roztoku je potrebné odmeriavať pri definovanej teplote v ciachovanej nádobe.

Zloženie pomocných roztokov vyjadrujeme pomocou hmotnostných alebo objemových zlomkov. Najpoužívanejšie je vyjadrenie pomocou hmotnostných alebo objemových percent. Ak nie je nič iné uvedené, značka % znamená hmotnostné percento.

# 2. KVALITATÍVNA CHEMICKÁ ANALÝZA ANORGANICKÝCH LÁTOK

## 2.1. V Š E O B E C N Á  Č A S Ť

Anorganické látky majú väčšinou charakter iónov, alebo sa na ne pred analýzou vhodným postupom upravia. Analýza je takto založená na chemických reakciách katiónov a aniónov v roztoku, pri ktorých vznikajú nápadné zmeny analytických vlastností. Analytik musí tieto zmeny správne zhodnotiť, aby vyvodil pokiaľ možno jednoznačný záver.

Staršie postupy analýzy sa zakladali na postupnom zrážaní rôznymi skúmadlami. Po oddelení zrazeniny sa filtrát zrážal ďalším skúmadlom. Takto sa delili ióny na analytické triedy. Najprepracovanejší bol sulfánový (sírovodíkový) systém, založený na rozdielnej rozpustnosti chloridov, sulfidov v kyslom a zásaditom prostredí, uhličitanov. Všetky postupy delenia zrážaním sú však ovplyvnené všeobecnými zákonitosťami pri zrážaní, ako je znečistenie zrazenín adsorpciou a koprecipitáciou iónov z roztoku.

S rozvojom chémie sa menili aj pracovné metódy kvalitatívnej analýzy. Z pôvodného systému delenia sa prešlo na systém priamych dôkazov, pričom sa postupuje individuálne podľa charakteru vzorky. Tento voľný postup však vyžaduje aj dobré vedomosti o chemizme reakcií, vlastnostiach iónov, skúmadiel, aj o príslušných chemických rovnováhach.

Analytické vlastnosti iónov sú výrazom ich elektrónovej štruktúry, náboja iónu a polomeru, elektrostatických a kovalentných väzbových vlastností. Aj keď je rozdelenie iónov podľa ich analytických vlastností čisto empirické, podobnosť analytických reakcií s postavením prvku v periodickej sústave je predovšetkým v prípadoch, ak ióny majú stálé mocenstvo a analogickú elektrónovú stavbu, napr. v skupinách $Li^+$, $Na^+$, $K^+$ alebo $Ca^{2+}$, $Sr^{2+}$, $Ba^{2+}$. Na druhej strane ióny prvkov, ktoré majú rovnako zakončenú vonkajšiu elektrónovú sféru, hoci nepatria do rovnakej skupiny, majú podobnú reaktivitu, napr. ióny

s 18 elektrónovou alebo 18 + 2 elektrónovou vonkajšou sférou poskytujú sulfidy, nerozpustné v kyslom prostredí.

### 2.1.1. DÔKAZUSCHOPNOSŤ A SELEKTÍVNOSŤ ANALYTICKEJ REAKCIE

V kvalitatívnej chemickej analýze sa využívajú reakcie, ktoré sú sprevádzané zmenou fyzikálnych vlastností sústavy, ktoré môžeme pozorovať subjektívne, pomocou zmyslových orgánov. Reakcia nastane po pridaní látky, ktorú označujeme ako analytické skúmadlo (reagens). Analytické reakcie sa ďalej posudzujú z hľadiska citlivosti a selektivity.

**Dôkazuschopnosť analytickej reakcie**

Analytická reakcia musí byť dostatočne citlivá. Pre reakcie v kvalitatívnej analýze je zavedený pojem hranica dokázateľnosti (dôkazuschopnosť). **Hranica postrehu** je definovaná ako najmenšie množstvo látky v mikrogramoch ($10^{-6}$ g), ktoré ešte dáva pozitívnu reakciu so skúmadlom. **Hraničné zriedenie,** (označenie D), vyjadruje maximálne zriedenie látky, pri ktorom sa ešte látka dá dokázať. Udáva sa ako recipročná hodnota objemu rozpúšťadla v ml, v ktorom sa dokáže 1 g analyzovanej zložky.

Hodnota hraničného zriedenia musí byť doplnená ešte údajom objemu vzorky, pretože pri rovnakom hraničnom zriedení možno pozorovať napr. vznik zákalu vo väčšom objeme, ktorý ale nie je postrehnuteľný napr. v jednej kvapke.

Preto boli medzinárodne podľa IUPAC (Int. Union Pure and Apl. Chem.) dohodnuté konštantné objemy, v ktorých sa majú analytické reakcie uskutočňovať:

- pre reakcie v skúmavkách objem 5,0 ml
- pre reakcie v mikroskúmavkách 0,1 ml
- pre kvapkovacie reakcie 0,03 ml
- pre reakcie pod mikroskopom 0,01 ml

Pre prehľadnosť bolo zavedené vyjadrenie D ako záporný dekadický logaritmus pD (pD = -log D).

Napr. pre reakciu označenú pD = 4,0

D = 1:10 000, t.j. 1 gram látky možno dokázať v $1.10^4$ ml rozpúšťadla. Pri vykonaní reakcie v objeme 5,0 ml dokážeme

5 : 10 000 = $5.10^{-4}$ g látky

a hranica postrehu je $5.10^{-4}.10^{+6} = 5.10^{+2}\mu g$.

Využiteľné sú analytické reakcie od pD = 3 do pD = 8. Najčastejšie používané reakcie majú pD 5 až 6. Prítomnosť cudzích iónov môže znižovať dôkazuschopnosť reakcie.

**Selektivita analytických reakcií**

Podľa stupňa selektivity rozoznávame **reakcie skupinové, selektívne a špecifické.** Skupinové skúmadlá reagujú s väčším počtom iónov. Skupinové reakcie obyčajne nemôžeme použiť k dôkazom a dávajú len možnosť vymedzenia prítomnosti alebo neprítomnosti celej skupiny iónov. Okrem toho slúžia aj na oddeľovanie iónov.

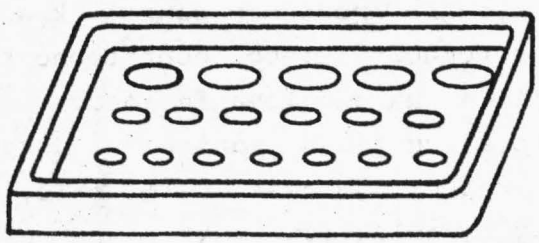
Špecifické reakcie umožňujú jednoznačný dôkaz iónu vedľa iónov iných. Špecifických reakcií je však veľmi málo, väčšina reakcií na dôkaz iónov sú reakcie selektívne, ktoré za určitých predpísaných podmienok reagujú len s jedným alebo s obmedzeným počtom iónov. Pri analýze sa snažíme hľadanú zložku previesť do takej zmesi, v ktorej použité selektívne skúmadlo nereaguje s ostatnými iónmi alebo volíme kombináciu selektívnych reakcií.

Mnohé, značne selektívne až špecifické reakcie dávajú organické skúmadlá, ktoré najčastejšie reagujú s iónmi za tvorby rozpustných alebo nerozpustných komplexných solí, ktoré sa často vyznačujú charakteristickým sfarbením. Tieto skúmadlá obsahujú donorové atómy vo funkčných skupinách napr. -COOH; -OH, >C=O, $-NH_2$, =N-OH, -N=O, -SH a ďalšie. Výhodné zoskupenie funkčných skupín rozhodujúce pre určitý ión sa označuje ako funkčne analytická skupina.

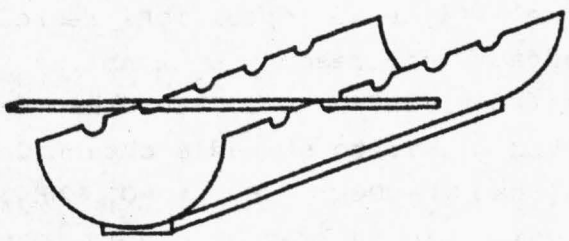
**Rušenie reakcií a maskovanie iónov.** Na citlivosť reakcie má negatívny vplyv aj prítomnosť cudzích látok. Tento jav sa nazýva rušenie analytickej reakcie. Rušiace ióny odstraňujeme z roztoku predchádzajúcou separáciou, napr. vyzrážaním alebo ich pred dôkazom "maskujeme" pridaním látok, ktoré viažu rušivé zložky najčastejšie tvorbou stabilných komplexov, čím podstatne klesne aktivita voľného rušiaceho iónu v roztoku. Ako maskovacie látky sa používajú napr.: chelaton 3, vínany, citrany, $CN^-$, $F^-$.

## 2.1.2. PRACOVNÁ TECHNIKA

Pre kvalitatívnu analýzu sú potrebné nasledovné základné laboratórne pomôcky: kvapkovacia doska (obr. 2), stojan s pipetkami (obr. 3), stojan so skúmavkami, držiak na zahrievanie skúmaviek, analytický rýchlofiltračný lievik s úzkou dlhou stopkou, hodinové skielko, sklenená tyčinka, porcelánová odparovacia miska, porcelánový téglik, kahan, trojnožka, azbestová sieťka, filtračný kruh so stojanom, laboratórna striekačka s destilovanou vodou.



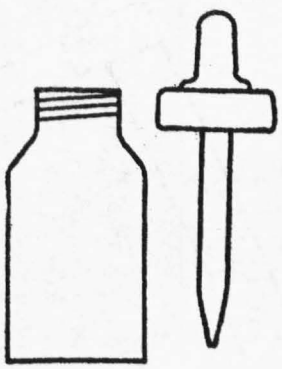
Obr. 2.
Kvapkovacia doska



Obr. 3.
Stojan na pipetky

Potrebné chemické reagencie sú uložené v sade sklenených alebo polyetylénových fľašiek (obr. 4) vybavené zátkou s kvapkadlom. Fľašky sú očíslované. Treba dávať pozor, aby nedošlo k znečisteniu alebo zámene zátok, čo by viedlo k znehodnoteniu reagenčného roztoku. Preto **zátku** s kvapkadlom **nekladieme na pracovný stôl**, ale **hneď** po pridaní reagencie ju **vrátime do fľašky** a uzavretú fľašku hneď uložíme na svoje miesto. Pri pridávaní reagenčného roztoku držíme kvapkadlo práve nad ústím skúmavky a necháme ho do nej voľne odkvapnúť. Kvapkadlo sa

nesmie dotýkať vnútorných stien skúmavky, na ktorých môžu priľnúť zvyšky predtým pridaných látok. Sada malých pipetiek slúži na pridávanie malých objemov vzoriek, prípadne skúmadiel. Dbáme, aby sme omylom nezamenili čisté pipetky s použitými. Použité pipetky nekladieme na pracovný stôl, ale ich hneď prepláchneme s destilovanou vodou alebo odložíme do kadičky s $H_2O$ a potom umyjeme naraz. Pipetky zo sady nikdy nedávame do fľašiek s reagenciami. Opatrne (aby roztok nestekal po vonkajšej stene fľašky) odlejeme trochu do malej skúmavky, z ktorej potom pipetkou naberieme. Zostatok odliateho roztoku už nevrátime naspäť do pôvodnej fľašky. Je lepšie stratiť málo reagencie, ako riskovať kontamináciu celého roztoku. Podobne priamo nenaberáme pevnú chemikáliu z reagenčnej fľašky pracovnou špachtľou, ale odsypeme trošku na hodinové skielko, z ktorého naberieme. Ani pevné chemikálie nesypeme naspäť do pôvodnej fľašky. Zásadou preto musí byť odoberať len malé množstvo, ktoré sa práve potrebuje, aby sme šetrili chemikálie a roztoky.



Obr. 4.
Flaška ma reagencie
s kvapkadlom

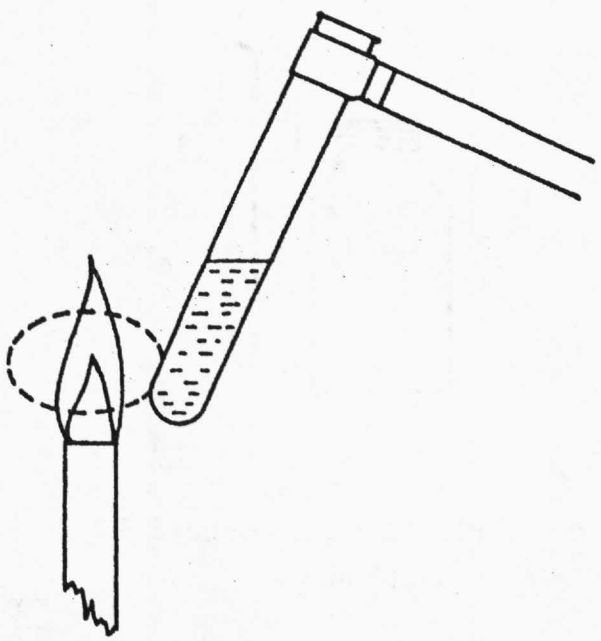
Pri práci čítame pozorne návod a dobre sa pozrieme na štítok pred pridaním reagencie.

Laboratórne sklo po umytí nakoniec vždy **opláchneme destilovanou vodou** pridávanou **z polyetylénovej striekačky**. Na prípravu roztokov alebo zrieďovanie používame vždy len destilovanú vodu.

## Uskutočnenie reakcií

Spôsob volíme podľa druhu reakcie a množstva vzorky. V cvičení to budú hlavne reakcie v skúmavkách a kvapkové reakcie.

**Reakcie v skúmavkách.** V skúmavkách pracujeme obyčajne s 5 ml roztoku, v malých skúmavkách (rozmery približne 8x1 cm) skúšame asi 1 ml roztoku. Reakcie v skúmavkách urobíme najmä v prípadoch, ak reakcia nie je v kvapkovom prevedení dostatočne viditeľná, ak treba roztok zahrievať alebo sledovať plynné produkty a tiež v prípadoch zrážania väčšieho objemu vzorky za účelom oddelenia. Na zahrievanie používame tenkostenné skúmavky a objem roztoku nemá presahovať 1/3 objemu skúmavky. Skúmavku držíme šikmo a **krúživým pohybom zahrievame kvapalinu (bočné steny skúmavky), aby nedošlo k prehriatiu** a vystreknutiu obsahu (obr.5). Ústie skúmavky treba smerovať vždy od seba tak, aby v prípade vystreknutia kvapaliny nebol nikto ohrozený.



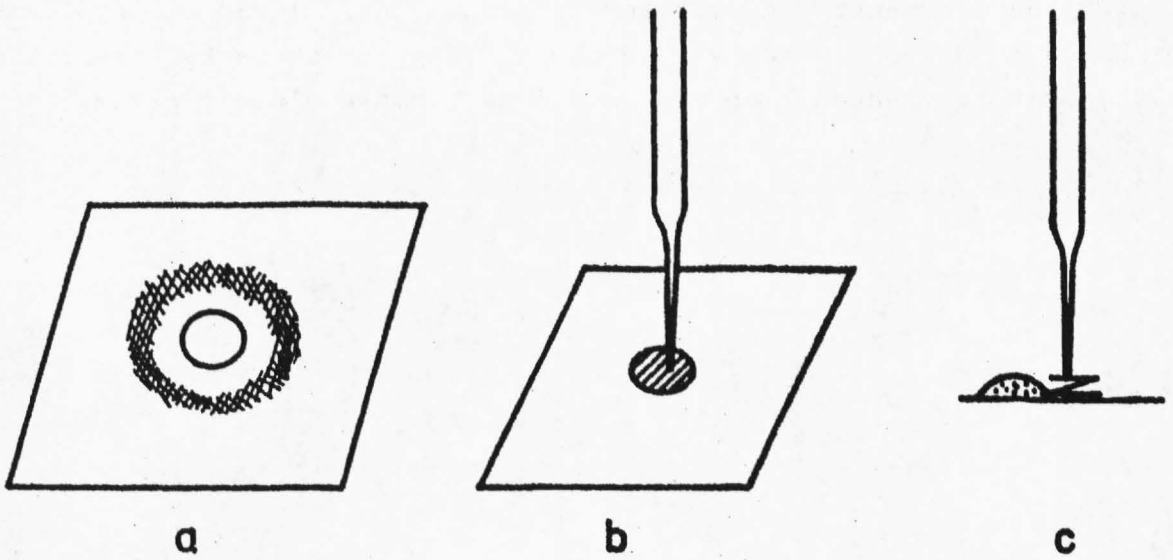
Obr. 5.
Zahrievanie v skúmavke

Oddelenie zrazeniny od roztoku sa robí filtráciou cez navlhčený papierový filter (s výnimkou silne alkalických roztokov, ktoré rozrušujú filtračný papier). Aby filtrácia bola rýchla, používame lievik s dlhou stopkou a papier musí priliehať na steny lievika. Ak neroz-

pustnú látku na filtri ďalej analyzujeme, premyjeme ju 2 -3 krát malým množstvom $H_2O$ (2 - 3 ml) alebo zriedeným zrážadlom. Zrazeninu v malých objemoch alebo ťažko filtrovateľnú je výhodné oddeliť odstredením. Ak sa zrazenina oddeľuje preto, aby sme vyzrážali rušiace ióny, treba sa presvedčiť, či sa pridalo dostatočné množstvo zrážadla ( po usadení zrazeniny na dne skúmavky pridať ešte 1 - 2 kvapky zrážadla).

**Reakcie kvapkové.** Pracujeme s objemom kvapky, ktorý je asi 0,03 ml. Dôkazy môžeme robiť na kvapkovacej doske alebo na filtračnom papieri a v prípade potreby zahrievania na hodinovom skielku alebo v porcelánovom tégliku. Charakteristický tvar kryštalických zrazenín môžeme pozorovať pod mikroskopom.

Pracujeme so suchou kvapkovacou doskou. Po pridaní kvapky reagenčného roztoku ku kvapke vzorky premiešame zmes jemným fúkaním vzduchu na povrch kvapky pomocou suchej pipetky. Produkty reakcie pozorujeme na bielom podklade (zafarbené zrazeniny, roztoky) alebo na čiernom (biele a svetlé zrazeniny). V kvapke môžeme robiť aj oddelenie roztoku od zrazeniny pomocou kapiláry a malého preloženého kúska riedkeho filtračného papiera, ktorý priložíme k okraju kvapky. Čiry roztok sa kapilárnymi silami nasáva cez papierik do kapiláry (obr. 6c) a môžeme s ním robiť ďalšie reakcie.




Obr. 6.

Kvapkové reakcie: kapilárne delenie (a) a premývanie zrazeniny (b) na filtračnom papieri; filtrácia v kvapke (c)

Pre kvapkové reakcie na filtračnom papieri sú najvhodnejšie stredne husté kvantitatívne filtre, ktoré obsahujú skoro čistú celulózu s nepatrným obsahom popola, ktorý sa skladá prevažne z $SiO_2$, zvyšok tvoria CaO, MgO a oxidy Fe. Na filtračnom papieri robíme kvapkové reakcie tým spôsobom, že kapiláru s nanášaným roztokom dotykom priložíme do stredu filtračného papiera, ktorý roztok nasaje. Kvapka ďalšieho reagenčného roztoku sa nanáša na to isté miesto až po úplnom vsiaknutí predchádzajúceho roztoku. Ak treba papier pred pridaním ďalšieho skúmadla vysušiť, robíme to opatrne, napr. nad vyhrievanou sieťkou. Pri nanášaní kvapiek položíme filtračný papier na menšiu kadičku alebo porcelánovú misku, aby sa vlhká škvrna nedotýkala podložky. Kvapkové reakcie na filtračnom papieri sú veľmi výhodné, pretože jednotlivé zložky zmesi prenikajú kapilárami papiera rozdielnou rýchlosťou, a preto môže dôjsť aj k čiastočnému rozdeleniu. Nerozpustné látky zostávajú v strede škvrny, ióny rozpustných látok putujú smerom k obvodu a dostávame tak zóny vo forme kruhov (obr. 6a). Na lepšie oddelenie jednotlivých zón môžeme premývať zrazeninu tak, že do stredu škvrny postavíme kapiláru s premývacou kvapalinou a necháme ju nasávať (obr. 6b). Na určité rozdelenie je potrebné dodržiavať predpísanú postupnosť pridávaných roztokov. Na filtračnom papieri pri veľkom rozptyle reagujúcich látok je účinné aj pôsobenie plynnými látkami, napr. vystavenie parám amoniaku.

Plynné produkty zachytávame v kvapke na filtračnom papieriku priloženom na ústie skúmavky. Prchavé látky zo skúmavky možno tiež zachytávať vo visutej kvapke skúmadla na tyčinke alebo pipetke.

## 2.1.3. ZOZNAM SKÚMADIEL

Uvádza sa zoznam skúmadiel (označené podľa STN) na reakcie, ktoré sú v tomto učebnom texte. Ak sa osobitne neuvádza rozpúšťadlo, ide sa o vodné roztoky. Niektoré skúmadlá nie sú v roztoku stále, podliehajú rozkladu, napríklad vzdušným $O_2$ a pripravujú sa až pred použitím.

Reagencie sú číslované podľa postupného zaradenia dôkazu jednotlivých iónov.

### S k u p i n o v é  s k ú m a d l á

1. Kyselina sírová; $w(H_2SO_4)=96\%$ ($c=18,0$ mol/l)
2. Roztok kys.sírovej, zried.; $w(H_2SO_4)=35\%$ ($c=4,5$mol/l)
3. Kys.chlorovodíková konc.;$w(HCl)=36\%$ ($c=11,6$ mol/l)
4. Roztok kys.chlorovodíkovej; $w(HCl)=10\%$ ($c=2,87$ mol/l)
5. Roztok kys.chlorovodíkovej; $w(HCl)=3\%$ ($c=0,83$ mol/l)
6. Roztok kys.dusičnej; $w(HNO_3)=15\%$; ($c=2,58$ mol/l)
7. Roztok kyseliny šťaveľovej; $c(H_2C_2O_4)=0,5$ mol/l
8. Roztok kys.octovej; $w(CH_3COOH)=50\%$; ($c=8,8$ mol/l)
9. Roztok kys.octovej; $w(CH_3COOH)=10\%$; ($c=1,69$ mol/l)
10. Roztok hydroxidu sodného; $c(NaOH)=2$ mol/l
11. Roztok hydroxidu sodného; $c(NaOH)=0,1$ mol/l
12. Roztok amoniaku konce.; $w(NH_3)=25\%$, ($c=13,3$ mol/l)
13. Roztok amoniaku; $c(NH_3)=2$ mol/l
14. Roztok amoniaku; $c(NH_3)=0,1$ mol/l
15. Roztok $H_2S$ (čerstvo nasýtený roztok sulfánu)
16. Roztok $(NH_4)_2S$ - pripravuje sa zriedením roztoku $NH_3$ 1:1 a rozdelením na dve rovnaké časti. Jedna sa nasýti s $H_2S$ a potom sa k nej pridá druhá časť.
17. Roztok jodidu draselného ; $c(KI)$ - 1 mol/l
18. Roztok jodidu draselného; $c(KI)=0,1$ mol/l
19. Roztok chloridu bárnatého; $c(BaCl_2)=0,1$ mol/l. POZOR JED !
20. Roztok dusičnanu strieborného; $c(AgNO_3)=0,1$ mol/l
21. Roztok manganistanu draselného; $c(KMnO_4)=0,002$ mol/l

22. Roztok jódu; $c(I_2)=0,005$ mol/l, rozp. v KI. Pripravuje sa pridaním trojnásobného možstva KI k naváženému jódu po rozpustení sa doplní na daný objem.
23. Roztok octanu sodného; $c(CH_3COONa)=1$ mol/l

S e l e k t í v n e  s k ú m a d l á

24. Roztok chelatonu 3; c(chelaton 3)=0,05 mol/l
25. Roztok chromanu didraselného; $w(K_2CrO_4)=10\%$
26. Roztok dusitanu sodného; $w(NaNO_2)=10\%$
27. Roztok dusičnanu strieborného; $w(AgNO_3)=10\%$
28. Roztok peroxidu vodíka, čerstvo pripravený; $w(H_2O_2)=3\%$
29. Roztok siričitanu disodného, čerstvo pripravený; $w(Na_2SO_3)=20\%$
30. Roztok síranu meďnatého; $w(CuSO_4.5\ H_2O)=10\%$
31. Roztok chloridu cínatého v konc. HCl, čerstvo pripravený; $w(SnCl_2)=5\%$
32. Anilín (predestilovaný)
33. Roztok difenylkarbazidu; w(difenylkarbazid)=1% v etanole
34. Roztok hexakyanoželeznatanu tetradraselného; $w(K_4[Fe(CN)_6]=10\%$
35. Roztok vínanu sodno-draselného; $w(NaKC_4H_4O_6)=10\%$
36. Roztok benzoinoxímu (kuprónu) v etanole ; w(benzoinoxím)=5%
37. $KNO_3$
38. Fe kovové (práškované);
39. Roztok kyanidu draselného; w(KCN)=3%. POZOR JED!
40. Nasýtený roztok NaCl
41. Roztok bizmutiolu v NaOH; w(bizmut)=2%; c(NaOH)=0,1 mol/l
42. Tiomočovina
43. Roztok chloridu ortuťnatého; $w(HgCl_2)=3\%$. POZOR JED !
44. Roztok kyseliny tetrakis/trimolybdáto/fosforečnej; $w(H_3P/Mo_3O_{10}/_4)=5\%$
45. Roztok chloridu železitého; $w(FeCl_3)=10\%$
46. Kyselina vínna
47. Roztok 2,2'-bipyridínu v roztoku HCl; w(bip)=0,2% w(HCl)=3%

48. Roztok fluoridu sodného; w(NaF)=0,2 mol/l
49. Roztok 2,3-butándióndioxímu (dimetylglyoxímu) v etanole; w(2,3-butándióndioxím)=1%
50. Roztok tiokyanatanu draselného; w(KSCN)=0,5%
51. Roztok kys. 5-sulfosalicylovej; w(kys.sulfosal.)=5%
52. Roztok tiokyanatanu amónneho; w($NH_4SCN$)=15%
53. 1-Pentanol (amylalkohol)
54. Roztok 1-nitrózo-2-naftolu v etanole; w=0,5%
55. $K_2S_2O_8$ peroxodisíran didraselný
56. Roztok uhličitanu disodného; w($Na_2CO_3$)=10%
57. Roztok alizarínsulfonanu sodného; w=0,2%
58. Roztok morínu, nasýtený, v metanole
59. Roztok tetratiokyanatoortutnatanu diamónneho; $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$; (2,7 g $HgCl_2$ a 3 g $NH_4SCN$ sa rozpustí a doplní do 100 ml)
60. Roztok chloridu kobaltnatého; w($CoCl_2$)=0,05%
61. Roztok dichromanu didraselného; w($K_2Cr_2O_7$)=10%
62. Roztok rodizónanu disodného; čerstvo pripravený; w($C_6O_6Na_2$)=0,1%
63. Roztok síranu didraselného; w($K_2SO_4$)=6%
64. Etanol
65. Roztok uhličitanu diamónneho; w$(NH_4)_2CO_3$=10%
    Pri príprave roztoku sa pridá trochu amoniaku - do slabo alkalickej reakcie.
66. Roztok chloridu amónneho; c($NH_4Cl$)=1 mol/l
67. Roztok hydrogénfosforečnanu disodného; c($Na_2HPO_4$)=1 mol/l
68. Roztok jódu; c($I_2$)=0,05 mol/l, príprava ako pri skúmadle 22.
69. Roztok titánovej žltej v etanole; w(tit.žlt.)=0,05%
70. Roztok magnezónu v roztoku NaOH; w(magnezón)=0,5%, w(NaOH)=1%
71. Nasýtený roztok $K[Sb(OH)_6]$
72. Roztok octanu uranylozinočnatého $Zn[UO_2(CH_3COO)_3]_2$, nasýtený
73. Roztok hexanitrokobaltitanu trisodného, čerstvo pripravený; w($Na_3[Co(NO_2)_6]$)=10%
74. Roztok sodnej soli dipikrylamínu; w(dipikr.)=1%
75. Roztok hydroxidu sodného; w(NaOH)=20 %
76. Roztok Nesslerovho skúmadla (roztok tetrajodoortuťnatanu v alkalickom hydroxide)
77. $NaHCO_3$

78. Roztok škrobu, čerstvo pripravený
79. Votočkovo skúmadlo (roztok fuchsínu a malachitovej zelene)
80. $ZnCO_3$
81. Roztok pentakyanonitrozylželezitanu disodného (nitroprusid sodný), čerstvo pripravený; $w(Na_2Fe/CN/_5NO)=1\%$
82. Nasýtený roztok $ZnSO_4$
83. Roztok dusičnanu nikelnatého; $c(Ni/NO_3/_2)=0,1$ mol/l
84. Roztok azidu sodného; $w(NaN_3)=0,5\%$
85. Roztok dusičnanu vápenatého ; $w(Ca/NO_{3/2})=10\%$
86. Solúcia horečnatá (roztok $MgCl_2$ a $NH_4Cl$) v zried. $NH_3$
87. Solúcia molybdénová. Roztok molybdenanu diamónneho; $w(NH_4)_2MoO_4)=7,5\%$ v zriedenej $HNO_3$
88. Zn kovový (práškovaný)
89. Roztok octanu olovnatého; $c(CH_3COO)_2Pb=0,1$ mol/l
90. Al kovový (práškovaný)
91. Roztok molybdénanu diamónneho; $w(NH_4)_2MoO_4=7,5\%$
92. Nasýtený roztok $Ba(OH)_2$ ("barytová voda")
93. "Chrómsírová kyselina". Roztok ($K_2Cr_2O_7$); $w(K_2Cr_2O_7)=10\%$ v zried. $H_2SO_4$; $w(H_2SO_4)=10\%$
94. $MnO_2$
95. Denigésovo skúmadlo (roztok 0,5 ml anilínu a 4 g fenolu v 50 ml $H_2O$)
96. Roztok bromidu draselného ; $w(KBr)=1\%$
97. Nasýtený roztok $KMnO_4$
98. Nasýtený roztok $CuSO_4$
99. $K_2Cr_2O_7$ práškovaný
100. Roztok sodnej soli tosylchloramidu; $w(C_7H_7O_2NSClNa)=10\%$
101. Roztok fluoresceinu v 50% etanole; $w(fluor.)=0,1\%$
102. Roztok fuchsínu, odfarbený s $NaHSO_3$; $w(fuchsín)=0,1$ %
103. $FeSO_4 . 7 H_2O$
104. Roztok dusitanu sodného; $w(NaNO_2)=1\%$
105. Roztok kyseliny sulfanilovej v zried.kys.octovej; $w(CH_3COOH)=30\%$; w(kyselina sulfanilová)=1%
106. Roztok 1-naftolu v roztoku NaOH; w(1-naftol)=1% $c(NaOH)=0,1$ mol/l
107. Nasýtený roztok $Ag_2SO_4$
108. Roztok kys. 4-hydroxy-1,3-benzéndisulfónovej v konc. $H_2SO_4$; w(kys. 4-hydroxy-1,3-benzéndisulfónová)=8%
109. Roztok dusičnanu lantanitého; $w(LaNO_3)=5\%$

## 2.1.4. POSTUP PRI KVALITATÍVNEJ ANALÝZE

Aby sme dosiahli správne výsledky, treba dodržiavať určité základné požiadavky. Treba poznať podstatu chemizmu použitých reakcií, ako aj dodržovať postup v návode. Musíme zachovávať dôkladnú čistotu pri práci, aby nemohlo dôjsť k chemickému znečisteniu vzorky alebo skúmadiel. Na rozbor sa neberie celá vzorka, časť sa necháva pre prípadné opakovanie analýzy. Počas práce treba hneď stručne a prehľadne zapisovať do zošita pracovný postup, ako aj výsledky reakcií, na základe ktorých potom urobíme závery a vypracujeme protokol.

K správnemu hodnoteniu niektorých pokusov, ak je priebeh reakcie málo zreteľný, je vhodné robiť aj porovnávací ("slepý") pokus, ktorý sa vykoná pridaním všetkých reagencií tak ako pri vlastnom dôkaze, ale bez vzorky, namiesto ktorej pridáme $H_2O$.

Postup pri kvalitatívnej analýze sa riadi charakterom vzorky a úlohou, ktorú má analýza splniť. Ak sa požaduje dôkaz prítomnosti alebo neprítomnosti len určitých iónov vo viac-menej známych vzorkách, môže sa voliť zväčša jednoduchší postup. Na celkovú analýzu je rámcový postup nasledovný:

- opis vzorky, orientačné skúšky,
- uvedenie vzorky do roztoku,
- skupinové a selektívne reakcie katiónov a aniónov,
- overovanie výsledkov v pôvodnej vzorke.

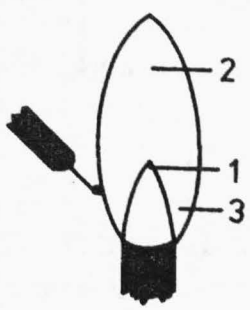
### O p i s  v z o r k y

Pri opise vzorky zaznamenávame do protokolu skupenstvo, zafarbenie (napr. niektoré ióny v hydratovanom stave sú charakteristicky zafarbené), prípadne zápach. Pri tuhej látke si všímame, či je vzorka homogénna alebo rôznorodá, kryštalického alebo amorfného vzhľadu. Ak obsahuje kvapalná vzorka súčasne aj zrazeninu, túto oddelíme a analyzujeme zvlášť. Slabé zákaly analyzujeme spolu s roztokom. Pri kvapalnej vzorke alebo tuhej, rozpustnej v $H_2O$ je dôležité zistiť kyslú, neutrálnu alebo zásaditú reakciu pomocou indikátorového papierika.

## 2.1.5. ORIENTAČNÉ SKÚŠKY

Tieto skúšky robíme najmä v prípade tuhých vzoriek. Sú to skúšky v plameni, žíhanie v banke, skúšky so zriedenou a koncentrovanou $H_2SO_4$.

**Skúšky v plameni** . Uskutočňujeme ich v nesvietivom plameni plynového kahana, ktorý získame pri dostatočnom prívode vzduchu. Nesvietivý plameň sa skladá z vonkajšieho a vnútorného kužeľa (obr. 7). Tesne nad vrcholom vnútorného kužeľa je redukčný priestor (1). Oxidačný priestor v hornej oblasti (2) sa vyznačuje vyššou teplotou, v spodnej časti (3) teplotou nižšou. Pre orientačné skúšky postačujú namiesto platinových lopatiek aj iné, zhotovené napr. zo železného drôtu. Malé množstvo vzorky naberieme na lopatku a približujeme k plameňu pomaly, aby sme mohli pozorovať, akým zmenám látka podlieha. Všímame si najmä charakteristické zmeny:




Obr. 7.
Schéma nesvietivého plameňa
oblasť nedokonalého spaľovania (1), oblasť vyšších (2)
a nižších (3) teplôt

L á t k a  s a  s p a Ľ u j e. Ide o organické látky. Aromatické zlúčeniny sa vyznačujú čadivým plameňom. Ak po zhorení zostáva aj nespáliteľný zvyšok, sú prítomné aj anorganické látky, alebo môže ísť o organokovové zlúčeniny.

L á t k a  s a  n e m e n í. Napr. sírany a fosforečnany alkalických zemín, kremičitany.

L á t k a  s a  m e n í  a  z a n e c h á v a  z v y š o k. Soli ťažkých kovov (napr. uhličitany, dusičnany), z ktorých zostali

oxidy, charakteristicky zafarbené. Biele sú napr. $Al_2O_3$, $SiO_2$, $SnO_2$, ZnO (ZnO je za horúca žltý); žlté PbO, $Bi_2O_3$ ($Bi_2O_3$ je za horúca pomarančovočervený); zelený $Cr_2O_3$; hnedé $PbO_2$, CdO; tmavé $Fe_2O_3$, CuO, $MnO_2$.

L á t k a s a v y p a r u j e. Niekedy za tvorby hustého bieleho dymu. Ide o látky sublimujúce, napr. soli amónne, zlúčeniny ortuti, arzénu.

L á t k a s a t a v í a po ochladení je tavenina sklovitá - - soli alkalických kovov, fosforečnany, boritany.

L á t k a f a r b í p l a m e ň. Charakteristické sfarbenie spôsobujú zlúčeniny sodíka (intenzívne žlté), draslíka (svetlofialové), vápnika (pomarančovočervené), stroncia, lítia (karmínovočervené), bárya, bóru, medi (zelené).

Skúška zafarbenia plameňa pri týchto iónoch je aj jednou z ich dôkazových skúšok. Dôkaz sa robí s platinovým drôtikom, stočeným na konci do očka, do ktorého sa naberie vzorka a vloží do spodnej časti nesvietivého plameňa (obr. 7). Predtým však drôtik opláchnutý s $H_2O$ vyčistíme tak, že ponoríme očko do konc. HCl (chloridy sú prchavejšie) a vyžíhame. Toto opakujeme viackrát, až drôtik už plameň nezafarbuje. (Poznámka: na očko naberáme roztok vzorky vždy len z kvapky roztoku na kvapkovacej doske a neponárame drôtik do skúmavky so vzorkou!). Platinový drôtik sa nesmie dávať do redukčného plameňa. Ak sú súčasne prítomné viaceré prvky farbiace plameň, možno v niektorých prípadoch rozoznať jednotlivé zafarbenia - ak sa objavujú postupne. Žlté sfarbenie zlúčenín sodíka prekrýva menej intenzívne fialové sfarbenie zlúčenín draslíka. Veľmi prchavé látky sa prejavia krátkym zafarbeným záblesk om hneď po vložení do plameňa.

**Žíhanie v banke.** Skúšku robíme v trubičke z ťažkotaviteľného skla, ktorej jeden koniec je zatavený a vyfúknutý do tvaru banky. Malé množstvo vzorky nasypeme do banky tak, aby steny trubičky zostali čisté a zahrievame banku v plameni. Prebieha podobný rozklad ako pri skúške v plameni, no pomalšie a za obmedzeného prístupu vzduchu. V tomto prípade môžeme sledovať aj plynné produkty rozkladu a ich prípadnú kondenzáciu na chladnejších miestach trubičky, napr. pri sublimujúcich látkach. Kondenzácia kvapiek na stenách trubičky poukazuje spravidla na obsah kryštalickej vody alebo vlhkosti. Charakteristicky zafarbené alebo páchnuce plyny unikajú napr. z bromidov - hnedé pary brómu, z jodidov - fialový jód, hnedý oxid dusičitý z dusitanov, dusičnanov, amoniak zo solí amónnych, oxid siričitý zo

sulfidov alebo iných zlúčenín síry. Organické látky podliehajú pyrolýze, často za vzniku charakteristického zápachu, napr. sacharidy cítiť po karamele; aromatické zlúčeniny po dechte.

**Skúšky s kyselinou sírovou.** Zriedená $H_2SO_4$ vytesňuje zo solí prchavejšie kyseliny, ktoré unikajú ako plynné produkty alebo sa rozkladajú. Skúšku vykonáme tak, že do skúmavky dáme malé množstvo vzorky, zriedime s 1 ml $H_2O$ a po kvapkách pridávame asi 1 ml 35% $H_2SO_4$. Pozorujeme zmeny a unikajúce plyny za studena a po zahriatí. Z uhličitanov uniká $CO_2$, ktorý zakaľuje kvapku roztoku $Ba(OH)_2$ zachytenú na sklenenej tyčinke alebo pipetke priloženej k ústiu skúmavky. Podobne reaguje s kvapkou $Ba(OH)_2$ aj $SO_2$, ktorý vzniká rozkladom siričitanov, tiosíranov a má charakteristický, štipľavý zápach. Zo sulfidov uniká $H_2S$, zapáchajúci po skazených vajciach (jedovatý!), z dusitanov, rozkladom $HNO_2$, hnedý, dusivý $NO_2$.

$$NO_2^- + H^+ = HNO_2 \ *)$$
$$2\ HNO_2 = NO + NO_2 + H_2O$$

*) V rovniciach bude solvátovaný $H_3O^+$ ión písaný jednoducho ako $H^+$

Z kyanidov uniká **smrteľne jedovatý HCN**, ktorý cítiť po horkých mandliach (nesmie sa vdychovať). Z halogenidov pri zahrievaní prchajú s vodnými parami HCl, HBr a HI, ktoré majú štipľavý zápach a dávajú kyslú reakciu na navlhčenom indikátorovom papieriku.

**Koncentrovaná $H_2SO_4$** reaguje s látkami ešte výraznejšie ako zriedená $H_2SO_4$, pričom sa niektoré látky aj oxidujú, napr. z bromidov sa čiastočne uvoľňuje hnedý bróm, z jodidovv fialový jód, zo sulfidov a tiosíranov $SO_2$.

$$2\ HBr + H_2SO_4 = SO_2 + Br_2 + 2\ H_2O$$
$$H_2S + H_2SO_4 = SO_2 + S + 2\ H_2O$$

Mnohé organické látky uhoľnatejú. Skúšku s koncentrovanou $H_2SO_4$ robíme vždy **len na hodinovom skielku** a nikdy nie v skúmavke. Pracujeme v digestóriu a chránime si oči, pretože vzorka niekedy prudko reaguje a môže vyprsknúť. Pri skúške postupujeme tak, že malé množstvo vzorky dáme na hodinové skielko a pipetkou pridávame vedľa vzorky pár kva-

piek koncentrovanej $H_2SO_4$ tak, aby tiekla ku vzorke. Dávame pozor, aby sme si koncentrovanou kyselinou sírovou nepoleptali ruky.

**Skúšky rozpustnosti**

Pre dôkazy katiónov a aniónov musíme z tuhých vzoriek pripraviť roztok. Vhodné rozpúšťadlo najprv skúšame s malým množstvom jemno rozotretej vzorky v skúmavke. Predovšetkým skúšame rozpustnosť v $H_2O$, najprv za studena, potom zahrievaním. Ak je vzorka nerozpustná v $H_2O$, použijeme zriedené kyseliny $HNO_3$, HCl a nakoniec kyseliny koncentrované.

O čiastočnej rozpustnosti sa presvedčíme tak, že kvapku roztoku odparíme na hodinovom skielku a pozorujeme, či ostal zbytok. Pri rozpúšťaní v kyselinách musíme počítať aj s chemickými zmenami, preto roztoky nemusia obsahovať niektoré pôvodné ióny vzorky napr. pri okyslení prchajú $CO_2$, $SO_2$, HCN, $H_2S$, $HNO_2$.

Látky nerozpustné v minerálnych kyselinách rozkladáme tavením.

## 2.2. A N A L Ý Z A  K A T I Ó N O V

Podľa Okáča je výhodné z hľadiska rámcového postupu pri dôkaze začleniť katióny do nasledovných skupín:

a) skupina nerozpustných chloridov ($Pb^{2+}$, $Hg_2^{2+}$, $Ag^+$, $Tl^+$)

b) skupina nerozpustných síranov ($Ba^{2+}$, $Sr^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Pb^{2+}$)

c) hlavná skupina katiónov (patria sem všetky katióny, ktoré sa zrážajú s $H_2S$ a $(NH_4)_2S$, okrem skupiny nerozpustných chloridov)

d) skupina iónov alkalických kovov a $Mg^{2+}$ ($Li^+$, $Na^+$, $K^+$, $Rb^+$, $Cs^+$)

e) katión $NH_4^+$

Pri dôkaze katiónov môžeme postupovať podľa nasledovného, v literatúre uvádzaného postupu:

I. V časti vzorky skúšame prítomnosť $NH_4^+$ iónov.

II. V druhej časti vzorky robíme skupinové a selektívne reakcie skupiny nerozpustných chloridov a hlavnej skupiny katiónov.

III. V tretej časti vzorky dokazujeme katióny alkalických zemín $Ca^{2+}$, $Sr^{2+}$, $Ba^{2+}$ po oddelení katiónov ťažkých kovov vyzrážaním s $(NH_4)_2S$. Postup - pozri s. 73.

IV. V ďalšej časti vzorky dokazujeme ióny alkalických kovov a $Mg^{2+}$, po oddelení všetkých ostatných katiónov zrážaním s $(NH_4)_2CO_3$ a $(NH_4)_2S$ a po odkúrení amónnych solí. Postup - pozri s. 75.

V. V pôvodnej vzorke overujeme výsledky, najmä tie, ktoré neboli jednoznačné.

## 2.2.1. SKUPINOVÉ REAKCIE KATIÓNOV

Reakcie so skupinovými skúmadlami slúžia na to, aby sme získali približnú orientáciu o zložení vzorky a sú základom na výber selektívnych reakcií. Musia sa vykonať veľmi dôkladne, aby sme neprehliadli prítomnosť niektorých iónov. Pozitívna skupinová reakcia ukazuje, ktoré ióny môžu byť v roztoku prítomné, negatívna reakcia vylučuje prítomnosť celej skupiny iónov. Kombináciou skupinových reakcií nakoniec získame prehľad, ktoré ióny nie sú prítomné v roztoku, čím sa značne zníži počet iónov, ktorých prítomnosť musíme skúšať selektívnymi reakciami, a to priamo z pôvodnej vzorky alebo po oddelení rušivých iónov. Niektoré skupinové reakcie sú veľmi charakteristické pre daný ión. Ak sú v roztoku viaceré ióny, treba pamätať, že vizuálne postrehneme najtmavší produkt reakcie, ktorý môže prekrývať svetlejšie zlúčeniny.

Pretože prítomnosť amónnych solí vo vzorke skresľuje výsledky niektorých skupinových reakcií, je prvým krokom v analýze neznámej vzorky skúška na $NH_4^+$. Postup - pozri s. 78.

Skupinové reakcie uskutočňujeme na kvapkovacej doske. Ak sú reakcie na kvapkovacej doske nevýrazné, opakujeme ich v skúmavke s 0,5 ml vzorky.

Následne sa uvádzajú najdôležitejšie skupinové skúmadlá. V rámčekoch sú len bežné ióny, ktorých selektívne dôkazy sú uvedené v tomto učebnom texte. Reakcie s iónmi menej bežných prvkov sú len vymenované.

Tabuľka 2

Skupinové reakcie katiónov

| Katióny | HCl | $H_2SO_4$ | $H_2S/H^+$ | $(NH_4)_2S$ | NaOH | $NH_3$ | KI | hydrol. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Ag^+$ | +b | (+)b | +č | +č | +h | +b / | +žl | |
| $Hg_2^{2+}$ | +b | (+)b | +č | +č | +č | +č | +ž / +č | |
| $Pb^{2+}$ | (+)b | +b | +č | +č | +b / | +b | +žl | |
| $Ba^{2+}$ | | +b | | | | | | |
| $Sr^{2+}$ | | +b | | | | | | |
| $Ca^{2+}$ | | (+)b | | | | | | |
| $Hg^{2+}$ | | | +č | +č | +žl | +b | +čv / | |
| $Cu^{2+}$ | | | +č | +č | +m | +m / m | +b(jód) | |
| $Cd^{2+}$ | | | +žl | +žl | +b | +b / | | |
| $Bi^{3+}$ | | | +č-h | +č-h | +b | +b | +č / or | +b |
| $Sb^{3+}$ | | | +or | +or / žl | +b / | +b | žl | +b |
| $Sn^{2+}$ | | | +č-h | +č-h | +b / | +b | | (+)b |
| $Sn^{4+}$ | | | +žl | +žl / žl | +b / | +b | | (+)b |
| $Fe^{2+}$ | | | | +č | +z→ +h | +z→ +h | | |
| $Fe^{3+}$ | | | + síra | +č | +h | +h | jód | |
| $Al^{3+}$ | | | | +b | +b / | +b | | |
| $Cr^{3+}$ | | | | +z | +z / z | +z | | |
| $Zn^{2+}$ | | | | +b | +b / | +b / | | |
| $Co^{2+}$ | | | | +č | +m | +m / h | | |
| $Ni^{2+}$ | | | | +č | +z | +z / m | | |
| $Mn^{2+}$ | | | | +r | +b→+h | +b→ +h | | |
| $Mg^{2+}$ | | | | | +b | | | |

\+ zrazenina
(+) zrážanie je neúplné
+ / zrazenina sa rozpúšťa v nadbytku skúmadla

b - biely
čv - červený
č - čierny
h - hnedý
m - modrý
or - oranžový
žl - žltý
z - zelený
r - ružový

## Reakcie kyseliny chlorovodíkovej

Skúmadlom je 3% HCl, ktorá zráža málo rozpustné biele zrazeniny chloridov AgCl, $Hg_2Cl_2$, $PbCl_2$ a TlCl.

| $Ag^+$, $Hg_2^{2+}$, $Pb^{2+}$ |
|---|

**Postup.** Ku kvapke vzorky na kvapkovacej doske pridáme kvapku skúmadla a pozorujeme vznik zrazeniny proti tmavému pozadiu.

AgCl - sa dobre rozpúšťa v $NH_3$ 2 mol/l za tvorby chloridu diamminstrieborného, z ktorého sa po okyslení napr. 15% $HNO_3$ opäť vylúči AgCl

$$AgCl + 2\ NH_3 = [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$
$$[Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- + 2\ H^+ = AgCl + 2\ NH_4^+$$

AgCl po dlhšom státí v dôsledku redukcie $Ag^+$ na svetle fialovie až šedne.

$Hg_2Cl_2$ - prechádza s amoniakom na amidochlorid ortuťnatý a vylučuje sa jemne rozptýlená kovová ortuť, ktorá zafarbuje zrazeninu na čierno

$$Hg_2Cl_2 + 2\ NH_3 = Hg(NH_2)Cl + Hg + NH_4^+$$

$PbCl_2$ - je pomerne dobre rozpustný a jeho zrážanie je neúplné. Dobre sa rozpúšťa v horúcej vode a po ochladení opäť vykryštalizuje.

Na základe týchto vlastností možno v zrazenine jednotlivé ióny vedľa seba jednoduchým postupom dokázať.

Poznámka. V niektorých prípadoch sa môžu pri reakcii so skupinovým skúmadlom 3% HCl vylúčiť aj iné nerozpustné produkty, napr. koloidná síra z tiosíranov, zásadité soli v prípade $Bi^{3+}$a $Sb^{3+}$.

## Reakcie kyseliny sírovej

Skúmadlom je 35% $H_2SO_4$, ktorá zráža biele kryštalické zrazeniny málo rozpustných síranov iónov

$Pb^{2+}$, $Ba^{2+}$, $Sr^{2+}$, ($Ca^{2+}$, $Hg_2^{2+}$, $Ag^+$)

**Postup.** Ku kvapke vzorky na kvapkovacej doske pridáme kvapku skúmadla a pozorujeme vznik zrazeniny proti tmavému pozadiu.

$BaSO_4$ a $PbSO_4$ sú najmenej rozpustné, $CaSO_4$, $Hg_2SO_4$ a $Ag_2SO_4$ sa zrážajú len čiastočne z koncentrovanejších roztokov. $PbSO_4$ na rozdiel od síranov alkalických zemín sa rozpustí v alkalických hydroxidoch, vo vínane amónnom (tvorba rozpustných komplexov) a so sulfánom reaguje za vzniku PbS.

## Reakcie kyseliny šťaveľovej

Skúmadlom je $(COOH)_2$ 0,5 mol/l. V slabo kyslom prostredí samotného skúmadla sa zrážajú biele, kryštalické šťaveľany iónov (okrem šťaveľanu meďnatého, ktorý je modrý). Nerozpustné sú aj oxaláty vzácnych zemín.

$Ca^{2+}$, $Sr^{2+}$, ($Ba^{2+}$), $Hg_2^{2+}$, $Ag^+$, $Pb^{2+}$, $Bi^{3+}$, $Cu^{2+}$

**Postup.** Ku kvapke neutrálnej vzorky na kvapkovacej doske pridáme kvapku skúmadla a pozorujeme vznik zrazeniny proti tmavému pozadiu.

Reakcia je analyticky významná len pre ióny alkalických zemín a to po oddelení katiónov ťažkých kovov s $(NH_4)_2S$. Postup - pozri s 73. Rozpustnosť sa zvyšuje od $Ca^{2+}$ k $Ba^{2+}$. V slabo kyslom prostredí je šťaveľan vápenatý nerozpustný, šťaveľan strontnatý sa čiastočne rozpúšťa a šťaveľan bárnatý sa rozpúšťa ľahko.

## Reakcie sulfánu v kyslom prostredí

Skúmadlom je plynný $H_2S$ (jedovatý), ktorý sa môže pripraviť v Kippovom prístroji, alebo ho nahrádza čerstvo nasýtený vodný roztok sulfánu, ktorý v kyslom prostredí zráža nerozpustné sulfidy iónov:

| |
|---|
| $Ag^{+}$, $Pb^{2+}$, $Hg_2^{2+}$, $Hg^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Bi^{3+}$, $Sb^{3+}$, $Sn^{2+}$, $As^{3+}$, $Sn^{4+}$ |

Zrážajú sa aj sulfidy ďalších prvkov: $In^{III}$, $Tl^{I}$, $Ge^{IV}$, $Mo^{VI}$, $W^{VI}$, $Tc^{VII}$, $Re^{VII}$, ióny Pt-kovov, $Au^{III}$, $Cu^{I}$, $Ga^{III}$.

Malá rozpustnosť a ďalšie zvláštne vlastnosti sulfidov sa pripisujú ich zložitejšej polymérnej štruktúre.

**Postup.** Kvapku vzorky na kvapkovacej doske okyslíme 1-2 kvapkami 3% HCl, potom pridáme 2-3 kvapky skúmadla a pozorujeme vznik zrazeniny proti svetlému a tmavému pozadiu.

$Ag_2S$, HgS, PbS, CuS sú čierne,

$Bi_2S_3$, SnS sú čiernohnedé,

$Sb_2S_3$ je oranžovočervený,

CdS, $SnS_2$, $As_2S_3$ sú žlté.

CdS a SnS sa nevyzrážajú z veľmi okyslených roztokov, oprotitomu sa $As_2S_3$ zráža len zo silne kyslých roztokov zlúčenín As(III).

Poznámka. $H_2S$ má aj redukčné vlastnosti. Za prítomnosti $Fe^{3+}$ sa tvorí biely zákal elementárnej síry

$$2\ Fe^{3+} + H_2S = S + 2\ Fe^{2+} + 2\ H^{+}$$

Pri nízkej koncentrácii $H_2S$ vzniká pri reakcii $Hg^{2+}$ prechodne svetložltá zrazenina podvojnej soli HgX.2 HgS, ktorá ďalším prídavkom $H_2S$ černie. Reakcia je vhodná na kontrolu účinnosti sulfánovej vody - staré roztoky dávajú s $Hg^{2+}$ len svetlú zrazeninu.

## Reakcie sulfidu diamónneho

Skúmadlom je $(NH_4)_2S$ v zriedenom amoniaku. Roztok reaguje alkalicky a má vysokú koncentráciu sulfidových aniónov (na rozdiel od $H_2S$ v kyslom prostredí), pričom v dôsledku hydrolýzy prevládajú anióny $HS^{-}$

$$S^{2-} + H_2O = HS^{-} + OH^{-}$$

Sulfid diamónny zráža katióny všetkých kovov, okrem katiónov alkalických kovov, alkalických zemín a $Mg^{2+}$. Zráža teda aj katióny,

ktoré reagujú aj s $H_2S$, ale niektoré z týchto sulfidov sa ľahko rozpúšťajú v nadbytku $(NH_4)_2S$ (tvorba tiosolí).

| |
|---|
| $Ag^+$, $Hg_2^{2+}$, $Pb^{2+}$ $Hg^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Bi^{3+}$, $Sb^{3+}$, $Sn^{2+}$, $Sn^{4+}$, $Fe^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Al^{3+}$, $Cr^{3+}$. |

**Postup.** Ku kvapke neutrálnej vzorky pridáme 1-2 kvapky skúmadla (kyslú vzorku zneutralizujeme najprv amoniakom) a pozorujeme vznik nerozpustných produktov proti svetlému a tmavému pozadiu. Pokus treba prípadne opakovať v skúmavke.

Reakčné produkty sú sulfidy alebo hydroxidy.

**Sulfidy:** MnS pleťovo-ružový ZnS, biely, $Sb_2O_3$ je oranžovočervený, CdS, $SnS_2$ sú žlté, ostatné sulfidy FeS, $Fe_2S_3$, CoS a NiS sú čiernej farby.

**Hydroxidy:** $Al(OH)_3$ biely, $Cr(OH)_3$ šedozelený, ktoré vznikajú alkalickou reakciou skúmadla.

$$2\ Al^{3+} + 3\ S^{2-} + 6\ H_2O = Al(OH)_3 + 3\ H_2S$$

CoS a NiS tvoria výnimku v tom, že hoci sa z kyslého prostredia nezrážajú, po vyzrážaní sa potom už v kyselinách nerozpúšťajú (tvorba polymérnych produktov).

ZnS sa zráža aj z neutrálneho a neúplne aj zo slabo kyslého prostredia kyseliny octovej.

$Sb_2S_3$, $SnS_2$ a $As_2S_3$ v nadbytku skúmadla sa rozpúšťajú za vzniku tiosolí, z ktorých po okyslení minerálnymi kyselinami sa naspäť vylúčia sulfidy:

$$Sb_2S_3 + 3\ S^{2-} = 2\ [SbS_3]^{3-} \quad \text{(tritioantimonitan)}$$
$$SnS_2 + S^{2-} = [SnS_3]^{2-} \quad \text{(tritiocíničitan)}$$
$$2\ [SbS_3]^{3-} + 6\ H^+ = Sb_2S_3 + 3\ H_2S$$
$$[SnS_3]^{2-} + 2\ H^+ = SnS_2 + H_2S$$

## R e a k c i e  j o d i d u

Skúmadlom je KI 0,1 resp. 1 mol/l. Zrážajú sa málo rozpustné jodidy katiónov.

$\boxed{Ag^{+},\ Pb^{2+},\ Hg_2^{2+},\ Hg^{2+},\ Bi^{3+},\ Cu^{2+}}$ $Pd^{2+},\ Au^{3+},\ Tl^{+},$

z ktorých $Hg_2I_2$, $HgI_2$ a $BiI_3$ sa v nadbytku KI rozpúšťajú ako jodokomplexy.

**Postup.** Na kvapkovacej doske pridáme ku kvapke vzorky najprv kvapku KI s koncentráciou 0,1 mol/l a po premiešaní skúsime rozpustnosť zrazeniny 1-2 kvapkami KI s koncentráciou 1 mol/l.

AgI je bledožltý, nerozpustný v nadbytku skúmadla.

$PbI_2$ je zlatožltý, rozpúšťa sa len v nasýtených roztokoch jodidu za tvorby bezfarebného $PbI_4^{2-}$. $PbI_2$ sa rozpúšťa vo vriacej vode a z bezfarebného roztoku sa vylučujú pri chladení lesklé zlatožlté kryštáliky.

$Hg_2I_2$ je žltozelený, v nadbytku sa rozpustí a súčasne sa vylučuje elementárna ortuť:

$$Hg_2I_2 + 2\ I^- = [HgI_4]^{2-} + Hg$$

$HgI_2$ je červený, rozpustný v nadbytku skúmadla za vzniku bezfarebného roztoku:

$$HgI_2 + 2\ I^- = [HgI_4]^{2-}$$

$BiI_3$ je čierny, rozpustný v KI s koncentráciou 1 mol/l za vzniku oranžovožltého roztoku tetrajódobizmutitanu:

$$BI_3 + I^- = [BiI_4]^-$$

CuI je biely, vzniká redukciou $Cu^{2+}$, súčasne sa uvoľňuje elementárny jód, ktorý farbí suspenziu na hnedo:

$$2\ Cu^{2+} + 4\ I^- = 2\ CuI + I_2$$

Prikvapnutím roztoku siričitanu sa reakčná zmes odfarbí:

$$I_2 + SO_3^{2-} + H_2O = 2\ I^- + SO_4^{2-} + 2\ H^+$$

Poznámka. V roztokoch sa vylučuje jód aj za prítomnosti železitých solí:

$$2\ Fe^{3+} + 2\ I^- = 2\ Fe^{2+} + I_2$$

Podobne reagujú aj iné oxidačné skúmadlá.

## Reakcie alkalického hydroxidu

Skúmadlom je NaOH s koncentráciou 0,1 a 2 mol/l. Roztoky alkalických hydroxidov zrážajú väčšinu katiónov ako amorfné zrazeniny nerozpustných hydroxidov, resp. zmes hydroxidu a oxido - solí (na začiatku zrážania, pri nižšej koncentrácii iónov $OH^-$).

Okrem rozpustných hydroxidov alkalických kovov a TlOH sú pomerne dobre rozpustné v $H_2O$ len hydroxid bárnatý, strontnatý a vápenatý. Z nich najmenej rozpustný hydroxid vápenatý sa z koncentrovanejších roztokov zráža.

Zrážanie hydroxidu pri každom kovovomióne nastáva (podľa súčinu rozpustnosti) pri určitom pH. Niektoré hydroxidy sa zrážajú už v slabo kyslej oblasti pH, niektoré vyžadujú až alkalické prostredie (hydroxid horečnatý).

S nadbytkom skúmadla NaOH s koncentráciou 2 mol/l sa skúša amfoternosť nerozpustných hydroxidov. Rozpúšťajú sa amfoterné hydroxidy:

$Pb(OH)_2$, $Sb(OH)_3$, $Sn(OH)_2$, $Sn(OH)_4$, $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$

**Postup.** Ku kvapke neutrálnej vzorky pridáme kvapku NaOH 0,1 mol/l (ku kyslej vzorke treba pridať väčšie množstvo skúmadla) a pozorujeme vznik zrazeniny oproti tmavému pozadiu. Pridáme NaOH 2 mol/l, premiešame a znovu pozorujeme. Pri nevýraznej reakcii treba pokus opakovať v skúmavke.

$Ag^+$, $Hg_2^{2+}$, $Hg^{2+}$ reagujú s NaOH, pričom vznikajú oxidy, $Hg_2^{2+}$ dáva zmes oxidu ortuťnatého a elementárnej ortuti (čierna zrazenina)

$$Hg_2^{2+} + 2\ OH^- = HgO + H_2O + Hg$$

HgO je žltý, $Ag_2O$ je hnedý.

Väčšina hydroxidov je biela.

$Mn(OH)_2$ je biely, hnedne oxidáciou vzdušným kyslíkom na $MnO_2$.

$Fe(OH)_2$ je zelený, oxidáciou sa pomaly mení na hrdzavohnedú zrazeninu $Fe(OH)_3$:

$$4\ Fe(OH)_2 + O_2 + 2\ H_2O = 4\ Fe(OH)_3$$

Co(II) - nerozpustné zásadité soli (oxido-soli) sú modré, v nadbytku NaOH prechádzajú na ružový $Co(OH)_2$, ktorý sa pomaly oxiduje vzdušným kyslíkom na hnedý $Co(OH)_3$.

$Ni(OH)_2$ a $Cr(OH)_3$ sú zelené, $Cu(OH)_2$ je modrý.

Amfoterné hydroxidy sa rozpúšťajú v nadbytku hydroxidov za tvorby hydrokomplexov, napr.

$$Pb(OH)_2 + OH^- = [Pb(OH)_3]^-$$ (trihydroxoolovnatan)

Podobne vznikajú bezfarebné roztoky: $[Sn(OH)_4]^{2-}$, $[Sn(OH)_6]^{2-}$, $[Al(OH)_4]^-$, $[Zn(OH)_3]^-$, $[Sb(OH)_4]^-$, a zelený $[Cr(OH)_6]^{3-}$.

Poznámka. Ak sú v roztoku prítomné amónne soli vo väčšej koncentrácii, môže byť výsledok rozpúšťania v NaOH 2 mol/l skreslený tvorbou rozpustných ammin-komplexov. Neprítomnosť $NH_4^+$ vyžaduje aj zrážanie $Mg(OH)_2$, ktoré nastáva až pri pH > 10. Ióny $NH_4^+$ môžeme odstrániť povarením alkalického roztoku až do vyprchania amoniaku.

## R e a k c i e  a m o n i a k u

Skúmadlom je roztok amoniaku s koncentráciou 0,1 resp. 2 mol/l. Amoniak je stredne slabou zásadou

$$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$$

a reaguje s väčšinou katiónov podobne ako alkalický hydroxid, vznikajú hydroxidy a zásadité soli. Zrážajú sa všetky tie katióny, ktoré reagujú s NaOH 0,1 mol/l okrem $Mg^{2+}$. V roztoku tvoria ióny $NH_4^+$ s $NH_3$ tlmivý roztok, ktorý zabraňuje prekročeniu pH 10, potrebného na vyzrážanie $Mg(OH)_2$. Z rovnakého dôvodu sa v nadbytku amoniaku nerozpúšťajú amfoterné hydroxidy.

Roztok amoniaku 2 mol/l rozpúšťa tie hydroxidy, zásadité soli a oxidy, ktorých katióny tvoria rozpustné amminkomplexy. Sú to:

| $Ag^+$, $Cu^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Co^{3+}$ |
|---|

**Postup.** Je rovnaký ako pri skupinových reakciách s NaOH.

$Hg_2^{2+}$, $Hg^{2+}$ - ióny dávajú s amoniakom rozdielnu reakciu; netvoria oxidy, ale málo rozpustné amidozlúčeniny s väzbou Hg - N a pri reakcii ortuťných solí sa vylučuje aj kovová ortuť.

Nedisociované ortuťnaté soli (napr. halogenidy) dávajú amidoortuťnaté soli, napr. chlorid amidoortuťnatý.

Disociované soli $Hg^{2+}$, napr. $Hg(NO_3)_2$, poskytujú soli tzv. "Millonových zásad"

$$HgCl_2 + 2\ NH_3 = Hg(NH_2)Cl + NH_4^+ + Cl^-$$
$$2\ Hg^2 + 4\ NH_3 = [Hg_2N]^+ + 3\ NH_4^+$$

ktoré sa rozpúšťajú v koncentrovanejších roztokoch $NH_3$ za prítomnosti $NH_4^+$ iónov na komplex $[Hg(NH_3)_2]^{2+}$.

Tvorbu ammin-komplexov môžeme vyjadriť chemickou rovnicou, napr.

$Cu(OH)_2 + 4\ NH_3 = [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2\ OH^-$ alebo
$Cu^{2+} + 4\ NH_3 = Cu(NH_3)_4]^{2+}$ (komplex tetraamminmeďnatý)

$[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Cd(NH_3)_6]^{2+}$, $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ - bezfarebné roztoky
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ - modrý
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ - svetlomodrý
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ - žltohnedý, pri $Co^{2+}$ iónoch vzniká až po oxidácii $Co^{2+}$ v alkalickom prostredí, preto rozpúšťanie prebieha pomalšie.
$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ - červenofialový, vytvára sa len pôsobením koncentrovaného roztoku $NH_3$.

## R e a k c i e  h y d r o l y t i c k é

Skúmadlom je octan sodný 1 mol/l, ktorý mení pH roztoku zo silne kyslého na slabo kyslé (vzniká tlmivý roztok). Zvýšením pH hydrolyzujú niektoré katióny, ktoré sa udržia v roztoku iba v silne kyslom prostredí, inak sa vylučujú ako biele nerozpustné zásadité soli. Sú to najmä:

| $Bi^{3+}$, $Sb^{3+}$, ($Sn^{2+}$, $Sn^{4+}$) |
|---|

Ióny $Bi^{3+}$ a $Sb^{3+}$ hydrolyzujú najvýraznejšie, už aj väčším zriedením vzorky s $H_2O$ za pridania $Cl^-$ iónov, ktoré podporujú hydrolýzu tvorbou málo rozpustných oxid-chloridov:

**Postup:** K 0,5 ml vzorky v skúmavke pridáme asi 0,5 ml nasýteného roztoku NaCl. Tvorbu málo rozpustných zlúčenín po pridaní NaCl môžu spôsobiť aj ióny, ktoré poskytujú nerozpustné chloridy. V takom prípade zrazeninu odfiltrujeme a k filtrátu pridáme rovnaký objem skúmadla. Ak ide o hydrolyzujúce katióny, zriedením vzorky biela zrazenina pribúda.

$Bi^{3+} + H_2O + Cl^- = BiOCl + 2\ H^+$ (oxidochlorid bizmutitý)

$Fe^{3+}$ dávajú hnedočervené rozpustné acetátosoli železité.

## 2.2.2. SELEKTÍVNE REAKCIE KATIÓNOV

### Dôkaz $Ag^+$

a) Kyselina chlorovodíková zráža AgCl, ktorý sa rozpúšťa v amoniaku.

Ku kvapke vzorky na kvapkovacej doske alebo v malej skúmavke, pridáme kvapku 3% HCl. Biela zrazenina sa po pridaní niekoľkých kvapiek 2 mol/l $NH_3$ rozpustí, okyslením 15% $HNO_3$ sa opäť vyzráža AgCl. Za prítomnosti iónov, ktoré dávajú s $NH_3$ nerozpustné zlúčeniny, sa táto zrazenina po pridaní nadbytku amoniaku najprv oddelí (filtráciou) a vo filtráte okyslením dokazujeme $Ag^+$.

b) Jodid draselný zráža AgI, ostatné ióny, ktoré reagujú s KI sa maskujú s chelatonom 3.

Ku kvapke vzorky na kvapkovacej doske pridáme 2-3 kvapky chelatonu 3, 2 kvapky $NH_3$ 2 mol/l a kvapku KI 1 mol/l. Vzniká svetložltá zrazenina AgI. Rušia ióny $Hg_2^{2+}$ tvorbu čiernej zrazeniny po pridaní $NH_3$. Túto odfiltrujeme a KI pridáme k filtrátu.

c) Chroman draselný zráža červenohnedý $Ag_2CrO_4$, ktorý sa na rozdiel od ostatných chromanov rozpúšťa v amoniaku a po okyslení kyselinou octovou sa znova vylúči.

Na filtračný papier dáme kvapku 10% $K_2CrO_4$ a kvapku neutrálneho roztoku vzorky. Potom do stredu škvrny pridáme kvapku 25% $NH_3$, ktorým sa rozpustný komplex $[Ag(NH_3)_2]^+$ vyplaví na obvod, kde ho dokážeme pokvapnutím 50% kyselinou octovou ako červenohnedý prstenec $Ag_2CrO_4$.

**Dôkaz $Hg_2^{2+}$**

Ióny ortuťné sú veľmi jedovaté. Roztoky ortuťných solí sú stále len v kyslom prostredí.

a) Dizmutácia $Hg_2^{2+}$ iónov v alkalickom prostredí na ióny $Hg^{2+}$ a Hg.

Ku kvapke vzorky pridáme 3% HCl. Vzniká biela zrazenina kalomelu, ktorá kvapkou 25% $NH_3$ sčernie od vylúčenej kovovej ortuti.

b) Dusitan strieborný redukuje ortutné zlúčeniny:

$$AgNO_2 + Hg_2^{2+} + H_2O = 2\ Hg + AgNO_3 + 2\ H^+$$

Na filtračný papier dáme kvapku 10% $NaNO_2$ a kvapku 10% $AgNO_3$. Vytvorí sa biela zrazenina $AgNO_2$, na ktorú kvapneme vzorku. Za prítomnosti $Hg_2^{2+}$ vzniká čierna zrazenina. Ak je vzorka príliš kyslá, pridáme po reakcii kvapku amoniaku.

**Dôkaz $Pb^{2+}$**

Zlúčeniny olova sú veľmi jedovaté.

a) Kyselina sírová dáva bielu zrazeninu $PbSO_4$, ktorá reaguje s $H_2S$ za tvorby čierneho PbS.

Ku kvapke 35% $H_2SO_4$ na filtračnom papieri pridáme kvapku vzorky a zrazeninu dôkladne vymývame tak, že do stredu postavíme kapiláru s $H_2O$. Po pokvapnutí s $H_2S$ biela zrazenina sčernie (rozdiel od síranov alkalických zemín). Pozitívnu reakciu môžu dávať aj $Hg_2^{2+}$ a $Ag^+$, ktorých sírany sa zo zrazeniny $PbSO_4$ ťažko vymývajú.

b) Jodid draselný dáva žltú zrazeninu jodidu $Pb[PbI_4]$, ktorý sa zahrievaním rozpustí na monomér $PbI_2$ a po ochladení vykryštalizuje v zlatožltých šupinkách ("zlatý dážď"). Reakciu robíme v skúmavke

s 0,3 ml vzorky, pridáme 3 kvapky KI 1 mol/l a zriedime s vodou na objem 5 ml.

**Dôkaz $Hg^{2+}$**

Zlúčeniny ortutnaté sú veľmi jedovaté.

a) Jodid draselný zráža $HgI_2$. Na filtračný papier dáme kvapku KI 1 mol/l a na stred priložíme kapiláru so vzorkou. Vytvorí sa červený prstenec $HgI_2$.

b) Jodid meďný za prítomnosti KI vytvára so soľami ortuťnatými oranžovočervenú zrazeninu $Cu_2[HgI_4]$. Zrazenina CuI sa pripraví reakciou $Cu^{2+}$ s KI a vylúčený jód sa odfarbí siričitanom.

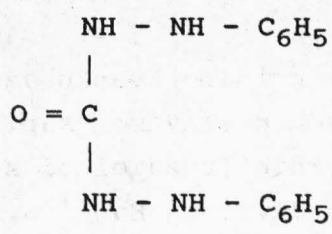
Na filtračný papier dáme postupne jednu kvapku KI 1 mol/l, 20% $Na_2SO_3$, 10% $CuSO_4$, 3% HCl a vzorku.

c) Chlorid cínatý redukuje $Hg^{2+}$ aj $Hg_2^{2+}$ na elementárnu ortuť:

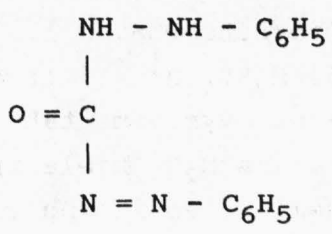
$$2\ Hg^{2+} + Sn^{2+} = Hg_2^{2+} + Sn^{4+}$$
$$Hg_2^{2+} + Sn^{2+} = 2\ Hg + Sn^{4+}$$

Na filtračný papier dáme kvapku vzorky, kvapku 5 % $SnCl_2$ a kvapku anilínu. Biela zrazenina $Hg_2Cl_2$ postupne černie. Pridaný anilín vytvára vhodné pH (slabo zásadité), pretože redukčná schopnosť $SnCl_2$ sa zvyšuje so stúpajúcou zásaditosťou prostredia.

d) Difenylkarbazid (I) alebo difenylkarbazon (II) reaguje v slabo kyslom prostredí s iónmi $Hg_2^{2+}$ aj $Hg^{2+}$ za tvorby modrofialového rozpustného komplexu. Reagujú len disociované zlúčeniny Hg, t.j. za neprítomnosti $Cl^-$, $Br^-$, $I^-$, $SCN^-$ v roztoku.



(I)



(II)

Ku kvapke vzorky pridáme kvapku skúmadla. Rušia $CrO_4^{2-}$, ktoré dávajú so skúmadlom červené zafarbenie.

**Dôkaz $Cu^{2+}$**

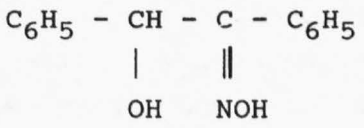
Vodné roztoky meďnatých solí sú modré.

a) Amoniak tvorí sýtomodrý ammin-komplex.

b) Hexakyanoželeznatan dáva červenohnedú zrazeninu $Cu_2[Fe(CN)_6]$, ktorá je nerozpustná v zriedených kyselinách, rozpustná v amoniaku.

Ku kvapke vzorky pridáme 10% HCl a kvapku 10% $K_4[Fe(CN)_6]$. Reakciu rušia $Fe^{3+}$, ktoré môžeme oddeliť ich zrážaním amoniakom. Delenie môžeme vykonať aj na filtračnom papieri tak, že ku kvapke 25% $NH_3$ pridáme kvapku vzorky a potom kvapku skúmadla. Na obvode škvrny po okyslení 10% HCl vzniká červenohnedý prstenec.

c) Benzoinoxím ("Kuprón") dáva s $Cu^{2+}$ špecifickú reakciu. Vzniká zelená meďnatá soľ, nerozpustná v zriedenom amoniaku.



Ku kvapke vzorky na filtračnom papieri pridáme kvapku roztoku vínanu sodno-draselného (maskujeme vylučovanie farebných hydroxidov), kvapku skúmadla a vystavíme parám $NH_3$.

**Dôkaz $Cd^{2+}$**

Zlúčeniny $Cd^{2+}$ sú veľmi jedovaté.

Charakteristická reakcia pre $Cd^{2+}$ je tvorba žltého CdS.

a) Po redukcii rušivých iónov železom.

K 0,5 ml vzorky v skúmavke pridáme trochu tuhého $KNO_3$ a 0,5 g práškovitého Fe. Po 1 minútovom vare redukované kovy odfiltrujeme a filtrát spracujeme pre dôkaz $Cd^{2+}$. K 1 ml filtrátu pridáme 1 ml $NH_3$ 2 mol/l, kvapku 3% $H_2O_2$, krátko povaríme a zrazeninu odfiltrujeme (odstránenie $Pb^{2+}$, $Mn^{2+}$ $Fe^{2+}$). K filtrátu pridáme kvapku 10% HCl a sulfánovú vodu alebo kvapku $(NH_4)_2S$. Vzniká žltý CdS.

b) Po maskovaní rušivých iónov s KCN. (Postup je vhodný len za neprítomnosti $Hg^{2+}$).

Do skúmavky dáme 0,5 ml vzorky, 1-2 ml $NH_3$ 2 mol/l (oddelenie amminkomplexov) a ak vznikne zrazenina, odfiltrujeme. K 5-6 kvapkám

filtrátu pridáme asi 10 kvapiek 3% KCN (POZOR JED !) a kvapku $(NH_4)_2S$. Vzniká žltý zákal CdS.

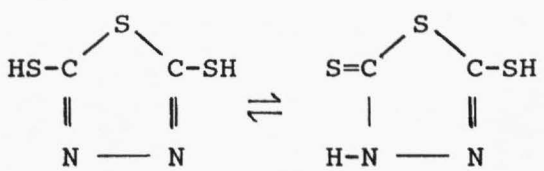
**Dôkaz $Bi^{3+}$**

Voľné ióny $Bi^{3+}$ môžu obsahovať len silne kyslé roztoky.

a) Tvorba nerozpustných zásaditých solí (hydrolytická reakcia):

Ku kvapke kyslo reagujúcej vzorky na kvapkovacej doske pridáme kvapku roztoku NaCl a kvapku $CH_3COONa$ 1 mol/l. Vylúčená zrazenina BiOCl sa nerozpúšťa v NaOH 2 mol/l (na rozdiel od SbOCl). Zrazeninu potom pipetkou prenesieme na filtračný papier, premyjeme s $H_2O$ a dokážeme prítomnosť $Bi^{3+}$ s bizmutiolom (reakcia b). Reakciu a) môžeme urobiť aj na filtračnom papieri.

b) Bizmutiol (1,3,4-tiodiazol-2,5-ditiol) dáva s $Bi^{3+}$ jasne červenú zrazeninu komplexnej soli. (Podobným sfarbením ruší len $Sn^{4+}$, iné ióny dávajú produkty rozdielneho sfarbenia. Výhodné je použiť zrazeninu z reakcie a), na ktorú kvapneme roztok skúmadla a kvapku 3% HCl.



c) Tiomočovina dáva žltý rozpustný komplex $[Bi(H_2N\text{-}CS\text{-}NH_2)_3]^{3+}$.

Na filtračný papier dáme kryštálik tiomočoviny a pokvapkáme vzorkou. (Podobne, ale slabším sfarbením reaguje aj $Sb^{3+}$).

d) Alkalický cínatan redukuje $Bi^{3+}$ na kov:

$$3\ [Sn(OH)_3]^- + 2\ Bi^{3+} + 9\ H_2O = 3\ [Sn(OH)_6]^{2-} + 2\ Bi + 9\ H^+$$

Použijeme čerstvo pripravené skúmadlo: K 0,5 ml 5% $SnCl_2$ pridáme po kvapkách len toľko NaOH 2 mol/l, až sa zrazenina $Sn(OH)_2$ práve rozpustí. K roztoku potom pridáme 1-2 kvapky vzorky. Za prítomnosti $Bi^{3+}$ sa vylúči čierna zrazenina. (Podobne reaguje aj $Hg_2^{2+}$, $Hg^{2+}$ a $Ag^+$).

**Dôkaz $Sb^{3+}$**

Voľné ióny $Sb^{3+}$ môžu obsahovať len silne kyslé roztoky.

a) Tvorba nerozpustných zásaditých solí. Ku kvapke kyslo reagujúcej vzorky pridáme kvapku roztoku NaCl a kvapku $CH_3COONa$ 1 mol/l. Zrazenina SbOCl sa rozpúšťa v NaOH 2 mol/l na antimonitan.

b) Tvorba $Sb_2S_3$, ktorý sa rozpúšťa v nadbytku $(NH_4)_2S$. K 0,5 ml vzorky pridáme 3-4 kvapky 25% $NH_3$ a 1 ml $(NH_4)_2S$. Ak vznikne zrazenina, odfiltrujeme ju a vo filtráte okyslením 10% HCl vylúčime oranžový $Sb_2S_3$.

c) Kovové železo redukuje $Sb^{3+}$ na kov:

$$3\ Fe + 2\ Sb^{3+} = 3\ Fe^{2+} + 2\ Sb$$

Ióny $Sb^{3+}$ predtým oddelíme od neamfoterných hydroxidov nasledujúcim spôsobom: K 0,5 ml vzorky pridáme asi 1 ml NaOH 2 mol/l (až do alkalickej reakcie) a zrazeninu odfiltrujeme. K filtrátu pridáme 10% HCl do kyslej reakcie, vložíme železný klinček a zahrievame. Vylúči sa čierny prášok Sb.

**Dôkaz $Sn^{2+}$**

Voľné ióny $Sn^{2+}$ môžu obsahovať len silno kyslé roztoky. Ióny $Sn^{2+}$ majú redukčné vlastnosti, na základe ktorých ich dokazujeme.

a) Redukcia solí ortuťnatých na kovovú ortuť.

Na filtračný papier dáme kvapku 3% $HgCl_2$ a vysušíme. Pridáme 1-2 kvapky vzorky a kvapku anilínu. Vzniká čierna škvrna.

b) Redukcia nerozpustných molybdátofosforečnanov na "molybdénovú modrú".

Na filtračný papier dáme kvapku 5% tetrakis[trimolybdáto]fosforečnej kyseliny a nad parami amoniaku ju prevedieme na nerozpustnú amónnu soľ $(NH_4)_3[P(Mo_3O_{10})_4]$, ktorá pokvapnutím vzorky s obsahom $Sn^{2+}$ dáva modré zafarbenie. Rozpustnú kyselinu $H_3[P(Mo_3O_{10})_4]$ redukujú aj ióny $Sb^{3+}$, $Fe^{2+}$.

c) Redukcia železitých iónov na železnaté a ich dôkaz:

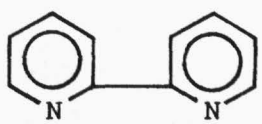
$$2\ Fe^{3+} + Sn^{2+} = 2\ Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

Ku kvapke vzorky na kvapkovacej doske pridáme kvapku 10% $FeCl_3$ a za minútu kryštálik kyseliny vínnej (maskovanie nadbytku $FeCl_3$), kvapku roztoku 2,3-butándióndioxímu a kvapku $NH_3$ 2 mol/l. Vzniká červeno zafarbený roztok (pozri dôkazy $Fe^{2+}$).

**Dôkaz $Fe^{2+}$**

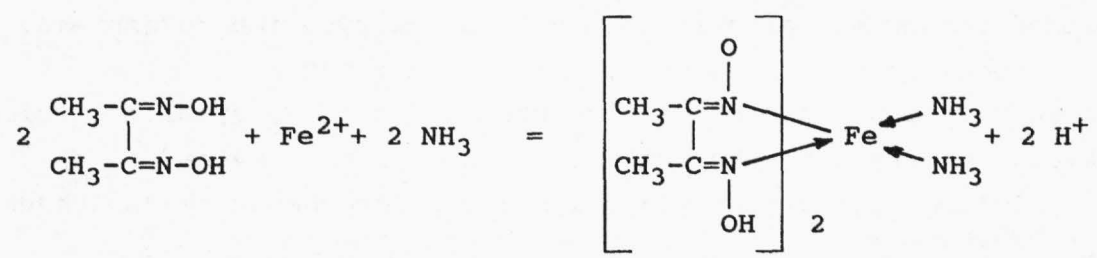
Vodné roztoky železnatých solí sú svetlozelené, vzdušným $O_2$ sa postupne oxidujú. Stálejšie sú okyslené roztoky.

a) 2,2'-bipyridín dáva červený rozpustný komplex $[Fe(bipyridín)_3]^{2+}$. Reakcia je špecifická.



K 0,5 ml **slabo kyslej** vzorky v skúmavke pridáme niekoľko kvapiek skúmadla. Ak reakciu urobíme na filtračnom papieri, po pridaní skúmadla vystavíme ho ešte parám amoniaku (reakciu rušia $Fe^{3+}$ ióny tvorbou $Fe(OH)_3$, maskujeme ich pridaním kvapky roztoku NaF).

b) 2,3-butándióndioxím (dimetylglyoxím) dáva s $Fe^{2+}$ v amoniakálnom prostredí červený **rozpustný** komplex (na rozdiel od $Ni^{2+}$).



Ku kvapke vzorky na kvapkovacej doske pridáme kryštálik kyseliny vínnej (maskovanie $Fe^{3+}$), niekoľko kvapiek roztoku dimetylglyoxímu a kvapku $NH_3$ 2 mol/l. Rušia $Ni^{2+}$ tvorbou jasne červenej zrazeniny, ktorú môžeme dobre rozlíšiť. Ak urobíme dôkaz na filtračnom papieri, namiesto tuhej kyseliny vínnej pridáme kvapku roztoku vínanu sodno-draselného.

**Dôkaz $Fe^{3+}$**

Roztoky obsahujúce ióny $[Fe(H_2O)_5OH)]^{2+}$ sú hnedožlto zafarbené.

a) Hexakyanoželeznatan draselný dáva v slabo kyslom prostredí modrú zrazeninu "berlínskej modrej".

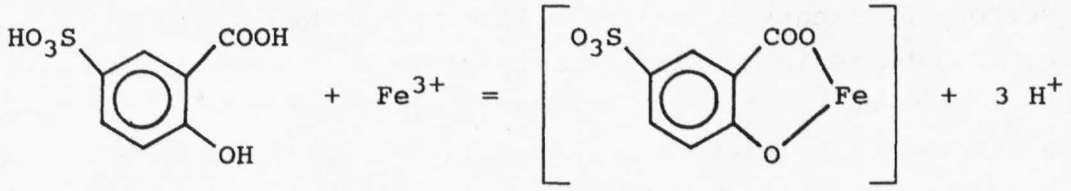
$$Fe^{3+} + [Fe(CN)_6]^{4-} = Fe[Fe(CN)_6]^-$$

Zrazenina je stála v zriedených minerálnych kyselinách. Za prítomnosti silnejších oxidačných skúmadiel vzniká zelené zafarbenie.

b) Tiokyanatany tvoria v slabo kyslom prostredí intenzívne červeno zafarbené roztoky, v ktorých prevláda komplex $[Fe(SCN)]^{2+}$. Komplex je stály v prostredí zriedených minerálnych kyselín a dá sa extrahovať do amylalkoholu.

Ku kvapke slabo kyslej vzorky pridáme kvapku 0,5% KSCN. Červené zafarbenie sa pridaním kvapky 3% HCl nemení.

c) Kyselina salicylová dáva s $Fe^{3+}$ fialový rozpustný komplex. Podobne reagujú aj jej deriváty. Ako skúmadlo sa používa kyselina 5-sulfosalicylová:




Ku kvapke slabo kyslej vzorky pridáme kvapku skúmadla.

**Dôkaz $Co^{2+}$**

Roztoky kobaltnatých solí sú ružovo sfarbené.

a) Bezvodá komplexná soľ $Co[CoCl_4]$ je modrá.

Na filtračný papier dáme kvapku 25% HCl, kvapku vzorky a opatrne vysušíme nad plameňom. Za prítomnosti $Co^{2+}$ vzniká modrá škvrna.

b) Tiokyanatany dávajú ružový komplex $Co[Co(SCN)_4]$, ktorý sa rozpúšťa v amylalkohole a zafarbuje ho na modro.

K 1 ml neutrálnej vzorky v skúmavke pridáme 1 ml 15% $NH_4SCN$ a 1 ml 1-pentanolu. Po pretrepaní sa horná vrstva 1-pentanolu farbí na modro. Ióny $Fe^{3+}$ rušia reakciu a maskujú sa pridaním roztoku NaF.

c) 1-nitrózo-2-naftol dáva s $Co^{2+}$ v neutrálnom alebo amoniakálnom prostredí červenohnedú zrazeninu kobaltitého chelátu chinónoximovej tautomérnej formy skúmadla. Chelát sa po vyzrážaní už nerozpúšťa v zriedených minerálnych kyselinách (na rozdiel od podobných zrazenín $Fe^{3+}$ a $Cu^{2+}$).

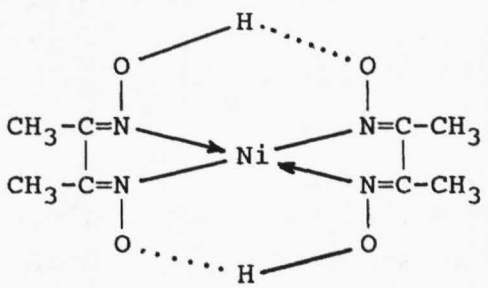



Ku kvapke vzorky na filtračnom papieri pridáme kvapku skúmadla a vystavíme parám amoniaku. Ak ide o $Co^{2+}$, červenohnedá zrazenina sa po pridaní kvapky 35% $H_2SO_4$ nemení.

Dôkaz $Ni^{2+}$

Roztoky nikelnatých solí sú zeleno zafarbené.

a) 2,3-butándióndioxím (dimetylglyoxím) dáva v amoniakálnom prostredí červenú kryštalickú zrazeninu nikelnatého chelátu. Zrazenina je rozpustná v zriedených minerálnych kyselinách. Táto reakcia (Čugajevova reakcia) je pre $Ni^{2+}$ špecifická.




Ku kvapke slabo kyslej vzorky na filtračnom papieri pridáme kvapku 1% skúmadla a kvapku $NH_3$ 2 mol/l. Vzniká jasne červená škvrna. Ióny $Fe^{3+}$ maskujeme vínanom sodnodraselným. Citlivosť reakcie znižujú $Cu^{2+}$, $Co^{2+}$ a $Fe^{2+}$, ktoré tvoria rozpustné farebné komplexy. Možno ich vymyť zo zrazeniny postavením kapiláry s $NH_3$ 2 mol/l do stredu škvrny.

**Dôkaz $Mn^{2+}$**

Oxidácia $Mn^{2+}$ na fialový roztok manganistanu silnými oxidačnými skúmadlami v kyslom prostredí je špecifická reakcia. Ako oxidačné skúmadlo môžeme použiť peroxodisíran didraselný, za katalytického pôsobenia $Ag^{+}$ iónov:

$$2\ Mn^{2+} + 5\ S_2O_8^{2-} + 8\ H_2O = 2\ MnO_4^{-} + 10\ SO_4^{2-} + 16\ H^{+}$$

K 2-3 kvapkám vzorky dáme niekoľko kvapiek 15 % $HNO_3$, zriedime s $H_2O$ asi do 1/3 objemu skúmavky, pridáme trochu tuhého $K_2S_2O_8$ a kvapku 10% $AgNO_3$. (Ak sa roztok po pridaní $AgNO_3$ zráža, t.j. za prítomnosti halogenidov, treba ďalej pridávať $AgNO_3$, pokiaľ sa ešte tvorí zrazenina). Zmes asi minútu povaríme. Za prítomnosti $Mn^{2+}$ pozorujeme fialové zafarbenie roztoku. (Rušia $CrO_4^{2-}$ vo väčšej koncentrácii vlastným zafarbením, môžeme ich oddeliť vyzrážaním roztokom $Ba(NO_3)_2$ v slabo kyslom prostredí).

**Dôkaz $Cr^{3+}$**

Roztoky iónov $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ sú svetlofialovej farby, roztoky, ktoré obsahujú komplexné ióny, sú väčšinou zelené.

Dôkazy $Cr^{3+}$ sa uskutočnia po oxidácii na chroman. Chromité ióny oxidujeme v alkalickom prostredí, napr. peroxidom vodíka, na žlto zafarbené chromany:

$$2\ [Cr(OH)_6]^{3-} + 3\ H_2O_2 = 2\ CrO_4^{2-} + 2\ OH^{-} + 8\ H_2O$$

Aby nerušili ostatné ióny, oddeľujeme $Cr^{3+}$, $Al^{3+}$ a $Zn^{2+}$ ako amfoterné hydroxidy nasledovne:

K 2 ml vzorky v skúmavke pridáme 2 ml NaOH 2 mol/l, 0,5 ml 10% $Na_2CO_3$, 1ml 3% $H_2O_2$ a zmes minútu povaríme. Zrazeninu odfiltrujeme a filtrát, ktorý môže obsahovať $CrO_4^{2-}$, $[Zn(OH)_3]^{-}$ a $Al(OH)_4]^{-}$, použijeme k dôkazu týchto troch iónov. Časť filtrátu preto odložíme na dôkazy $Al^{3+}$ a $Zn^{2+}$.

**Dôkaz $CrO_4^{2-}$**

Filtrát je za prítomnosti $CrO_4^{2-}$ žlto zafarbený.

a) Tvorba modrého sfarbenia s $H_2O_2$ v kyslom prostredí. Reakcia je špecifická.

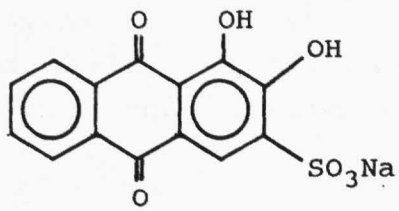
1 ml roztoku v skúmavke okyslíme 1-2 kvapkami 35% $H_2SO_4$, ochladíme a po kvapkách pridávame 3% $H_2O_2$. Pritom pozorujeme nestále, intenzívne modré zafarbenie, ktoré zaniká. Zafarbenie sa dá vytrepať do amylalkoholu a prisudzuje sa vzniku perchrómových kyselín.

b) Difenylkarbazid dáva s $CrO_4^{2-}$ v kyslom prostredí červené roztoky. Ku kvapke roztoku pridáme 1 kvapku 3% HCl a kvapku skúmadla.

**Dôkaz $Al^{3+}$**

Na uvedené reakcie použijeme filtrát po oddelení neamfoterných hydroxidov (pozri reakcie $Cr^{3+}$).

a) Alizarín alebo sulfonovaný alizarín S (kyselina 1,2-dihydroxyantrachinon-3-sulfónová) povrchovo vyfarbuje zrazeninu $Al(OH)_3$ tvorbou tzv. "laku", tehlovočervenej farby, ktorý je stály v prostredí kyseliny octovej.




K 0,5 ml filtrátu v skúmavke pridáme 2 kvapky alizarínu S a opatrne okyslíme 10% HCl, až fialový roztok zožltne (alizarín je v kyslom prostredí žltý, v alkalickom fialový). Potom pridáme $NH_3$ 2 mol/l po kvapkách, až do farebnej zmeny. Za prítomnosti $Al^{3+}$ vzniká tehlovočervená zrazenina alebo zafarbenie, ináč len fialový roztok.

b) Morín (derivát flavonu) dáva zeleno fluoreskujúce hlinité soli, stále v slabo kyslom prostredí.

Ku kvapke filtrátu na kvapkovacej doske pridáme kvapku 3% HCl a kvapku skúmadla. Za prítomnosti $Al^{3+}$ pozorujeme oproti čiernemu pozadiu zelenú fluorescenciu (zreteľne viditeľnú v UV svetle).

Dôkaz $Zn^{2+}$

Na uvedené reakcie použijeme filtrát po oddelení neamfoterných hydroxidov (pozri reakcie $Cr^{3+}$ alebo $Al^{3+}$).

a) Hexakyanoželeznatan dáva bielu zrazeninu $Zn_2[Fe(CN)_6]$ stálu v slabo kyslom prostredí.

Kvapku alkalického filtrátu okyslíme 3% HCl a pridáme kvapku 10% $K_4[Fe(CN)_6]$.

b) Tetratiokyanatoortuťnatan diamónny zráža bielu kryštalickú zrazeninu $Zn[Hg(SCN)_4]$, ktorá sa za prítomnosti stôp $Co^{2+}$ farbí na modro (tvorba zmesných kryštálov).

Kvapku filtrátu okyslíme dvoma kvapkami 10% kyseliny octovej, pridáme kvapku 0,05% $CoCl_2$ a kvapku roztoku $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$. Za prítomnosti $Zn^{2+}$ sa postupne (asi do 2 minút, po miešaní) vylučuje svetlomodrá kryštalická zrazenina.

c) Tvorba bieleho ZnS z prostredia 50% kyseliny octovej.

Ku kvapke filtrátu pridáme kvapku 50% kyseliny octovej. Po pridaní čerstvo nasýtenej sulfánovej vody alebo jednej kvapky $(NH_4)_2S$ vzniká biela zrazenina ZnS, ktorá sa rozpúšťa v zriedených minerálnych kyselinách. (V uvedenom postupe rušia z katiónov, ktoré sa zrážajú s $H_2S$ v kyslom prostredí len $Sn^{2+}$ a $Sn^{4+}$).

## D ô k a z y  i ó n o v  a l k a l i c k ý c h  z e m í n

Väčšina selektívnych dôkazov $Ba^{2+}$, $Sr^{2+}$ a $Ca^{2+}$ iónov vyžaduje neprítomnosť katiónov ťažkých kovov. Odstraňujeme ich zrážaním s $(NH_4)_2S$ nasledovným postupom:

K 2-3 ml vzorky pridáme dve kvapky 10% HCl a zalkalizujeme dvoma kvapkami 25% amoniaku, aby sa vytvoril dostatok amónnych solí. Roztok vyzrážame s $(NH_4)_2S$, pokiaľ sa tvorí zrazenina (skúšame pridaním kvapky $(NH_4)_2S$ po usadní zrazeniny), mierne zahrejeme a nerozpustné sulfidy odfiltrujeme. Filtrát okyslíme niekoľkými kvapkami 3% HCl do slabo kyslej reakcie a povarením odstránime nadbytok $H_2S$. Prípadný zákal odfiltrujeme a vo filtráte dokazujeme katióny $Ba^{2+}$, $Sr^{2+}$ a $Ca^{2+}$. O ich prítomnosti sa presvedčíme skupinovými skúmadlami 35% $H_2SO_4$ a kyselinou šťaveľovou 0,5 mol/l.

**Dôkaz $Ba^{2+}$**

Rozpustné barnaté soli sú veľmi jedovaté.

a) Prchavé soli farbia plameň zeleno.

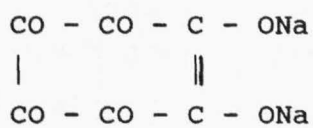
Katióny ťažkých kovov s výnimkou iónu $Cu^{2+}$ tento fyzikálny dôkaz nerušia.

b) Dichróman didraselný alebo chróman didraselný zráža žltý $BaCrO_4$, stály v slabo kyslom prostredí (na rozdiel od zrazeniny $SrCrO_4$, ktorá je v prostredí kyseliny octovej rozpustná).

$$2\ Ba^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O = 2\ BaCrO_4 + 2\ H^+$$

Ku kvapke neutrálnej vzorky na kvapkovacej doske (kyslý roztok upravíme kvapkou roztoku $CH_3COONa$), pridáme kvapku 10% $K_2Cr_2O_7$. Postupne na sa tvorí kryštalická zrazenina $BaCrO_4$.

c) Rodizonan disodný dáva s iónmi $Ba^{2+}$ aj $Sr^{2+}$ v neutrálnom prostredí hnedé nerozpustné soli. Zrazeniny rodizonanu barnatého a strontnatého sa rozdielne správajú v slabo kyslom prostredí.



Ku kvapke neutrálneho roztoku vzorky na filtračnom papieri pridáme kvapku roztoku rodizonanu. Vzniká hnedá škvrna, ktorá pridaním jednej kvapky 3% HCl prechádza v prípade barnatej soli na jasne červenú kyslú soľ $(C_6O_6H)_2Ba$. Ak je prítomné len $Sr^{2+}$ hnedá škvrna sa rozpustí. (Pri reakcii musia byť úplne odstránené katióny ťažkých kovov, ktoré tiež reagujú s rodizonanom).

d) Zriedená $H_2SO_4$ alebo sírany zrážajú jemne kryštalický $BaSO_4$.

**Dôkaz $Sr^{2+}$**

a) Prchavé soli farbia plameň tmavočerveno.

b) Reakcia s rodizonanom, ktorá je uvedená pri reakciách $Ba^{2+}$ iónov. Za prítomnosti $Ba^{2+}$ môžeme $Sr^{2+}$ dokázať na filtračnom papieri nasýtenom s $K_2CrO_4$. S rodizonanom reaguje potom len rozpustnejší $SrCrO_4$.

Na filtračný papier dáme asi 10 kvapiek $K_2CrO_4$ a trochu vysušíme. Do stredu nanesieme kvapku neutrálnej vzorky a po jej nasiaknutí nakvapkáme na ňu ešte kvapku 10% $K_2CrO_4$, aby prítomné $Ba^{2+}$ ióny boli dokonale vyzrážané. Potom pridáme kvapku skúmadla. Hnedočervená škvrna alebo prstenec je dôkazom $Sr^{2+}$.

c) Zriedená $H_2SO_4$ a sírany zrážajú $SrSO_4$.

Ku kvapke vzorky pridáme kvapku 6% $K_2SO_4$ a pozorujeme vznik bielej kryštalickej zrazeniny. $SrSO_4$ je rozpustnejší ako $BaSO_4$ a podľa koncentrácie sa zrazenina $SrSO_4$ môže zvoľna vylučovať až po chvíli.

Ak sú prítomné $Ba^{2+}$ ióny, vyzrážame ich 10% $K_2Cr_2O_7$ po pridaní niekoľkých kvapiek $CH_3COONa$ 1 mol/l a vo filtráte dokazujeme $Sr^{2+}$ ako $SrSO_4$.

**Dôkaz $Ca^{2+}$**

a) Prchavé soli farbia plameň na tehlovočerveno.

b) Kyselina šťaveľová alebo šťaveľan amónny zráža biely kryštalický šťaveľan vápenatý, ktorý je stály v slabo kyslom prostredí.

Za prítomnosti $Ba^{2+}$ a $Sr^{2+}$ dôkaz vykonáme tak, že 0,5 ml vzorky a 1 ml 6% $K_2SO_4$ povaríme a zrazeninu síranov odfiltrujeme. K filtrátu pridáme niekoľko kvapiek kyseliny šťaveľovej 0,5 mol/l. Vzniká zrazenina dihydrátu $(COO)_2Ca.2H_2O$.

c) Zriedená $H_2SO_4$ zráža síran vápenatý len čiastočne. Jeho rozpustnosť sa zníži pridaním etanolu.

K 1 ml vzorky v skúmavke pridáme 5 kvapiek zriedenej $H_2SO_4$ a zahrejeme. Po usadení zrazeniny, ( ktorá môže obsahovať $BaSO_4$, $SrSO_4$ a časť $CaSO_4$), pridáme ešte niekoľko kvapiek zriedenej $H_2SO_4$ a v šikmo naklonenej skúmavke pridáme po stene etanol. Za prítomnosti $Ca^{2+}$ sa na rozhraní kvapalín vylučuje hustá zrazenina $CaSO_4.2\ H_2O$, ktorá státím prechádza na charakteristické ihličky.

**D ô k a z y $Mg^{2+}$ a i ó n o v a l k a l i c k ý c h k o v o v**

Dôkazy iónov $Mg^{2+}$, $Na^+$ a $K^+$ robíme po odstránení ostatných iónov a iónov $NH_4^+$, ktoré rušia väčšinu reakcií.

**Postup.** 2 ml vzorky okyslíme dvoma kvapkami 10% HCl a zalkalizujeme niekoľkými kvapkami 25% amoniaku. Roztok vyzrážame s 2 ml 10% uhličitanu diamónneho, zahrejeme a nakoniec pridáme niekoľko kvapiek $(NH_4)_2S$, aby zrážanie bolo úplné. Zrazeninu, ktorá obsahuje zmes uhličitanov a sulfidov, odfiltrujeme. Filtrát okyslíme 10% HCl, prípadnú zrazeninu odfiltrujeme, odparíme na porcelánovej miske do sucha a mierne vyžíhame, až uniknú biele dymy amónnych solí. Odparok rozpustíme v malom množstve vody a skúšame reakcie $Mg^{2+}$, $K^+$ a $Na^+$.

Poznámka. Postup je možný za neprítomnosti fosforečnanov, ktoré by v alkalickom prostredí zrážali ióny alkalických zemín aj $Mg^{2+}$ ako nerozpustné fosforečnany.

**Dôkaz $Mg^{2+}$**

a) Fosforečnany zrážajú za prítomnosti $NH_4^+$ iónov biely fosforečnan amónno-horečnatý:

$$Mg^{2+} + NH_3 + HPO_4^{2-} = NH_4MgPO_4$$

K 0,5 ml vzorky v skúmavke pridáme postupne niekoľko kvapiek $NH_4Cl$, $Na_2HPO_4$ 1 mol/l a po kvapkách $NH_3$ 2 mol/l do slabo alkalickej reakcie. Za prítomnosti $Mg^{2+}$ sa zvoľna vytvára mikrokryštalická zrazenina.

b) Vyfarbovanie gélovitej zrazeniny $Mg(OH)_2$. Soli amónne musia byť odstránené, lebo vytvárajú pufračnú rovnováhu a tým zamedzujú tvorbu $Mg(OH)_2$, ktorý sa vytvára až v silne zásaditom prostredí.

**Jód** zafarbuje $Mg(OH)_2$ na hnedočerveno. Skúmadlo sa pripraví tak, že k 0,5 ml $I_2$ 0,05 mol/l prikvapkáme len toľko NaOH 0,1 mol/l, až sa hnedý roztok práve odfarbí na základe dizmutačnej reakcie:

$$I_2 + 2\ OH^- = IO^- + I^- + H_2O$$

Po pridaní niekoľkých kvapiek vzorky, ktorá obsahuje $Mg^{2+}$, sa posunie rovnováha reakcie spätne, vzniká $Mg(OH)_2$ a vylúčený jód zafarbuje zrazeninu.

Azofarbivo **titánová žltá** vyfarbuje $Mg(OH)_2$ intenzívne červeno. Zároveň uskutočňujeme porovnávací tzv. "slepý" pokus. Do jednej jamky na kvapkovacej doske dáme kvapku vzorky, do druhej kvapku $H_2O$. Potom

do oboch jamôk dáme kvapku skúmadla, kvapku NaOH 2 mol/l a porovnávame zafarbenie.

**Magnezón** (4'-nitroazobenzén-2,4-diol) vyfarbuje $Mg(OH)_2$ na modrozeleno. Postup je rovnaký ako u skúmadla titánovej žltej.

**Dôkaz $Na^+$**

a) Prchavé soli farbia plameň žlto. Reakciu dávajú už stopové množstvá $Na^+$, preto za pozitívny dôkaz považujeme len intenzívne a dlhšie trvajúce sfarbenie.

b) Hexahydroxoantimoničnan draselný dáva bielu kryštalickú zrazeninu hexahydroxoantimoničnanu sodného $Na[Sb(OH)_6]$.
Reakciu rušia aj $NH_4^+$ a $Mg^{2+}$.

K 1 ml slabo alkalickej (KOH!) nanajvýš neutrálnej vzorky pridáme 1 ml nasýteného roztoku skúmadla a trením stien skúmavky podporíme vylučovanie zrazeniny. Už aj zo slabo kyslých roztokov vzorky by došlo k vylučovaniu nerozpustnej kyseliny antimoničnej:

$$[Sb(OH)_6]^- + H^+ = Sb(OH)_5 + H_2O$$

ktorú rozoznáme podľa amorfného vzhľadu.

c) Octan uranylo-zinočnatý $Zn[UO_2(CH_3COO)_3]_2$ zráža svetložltú kryštalickú sodnú soľ $NaZn[UO_2(CH_3COO)_3]_3$.

Ku kvapke neutrálnej vzorky (neutralizovať s amoniakom) pridáme niekoľko kvapiek skúmadla a premiešame. Žltá zrazenina je dobre viditeľná na čiernom podklade.

**Dôkaz $K^+$**

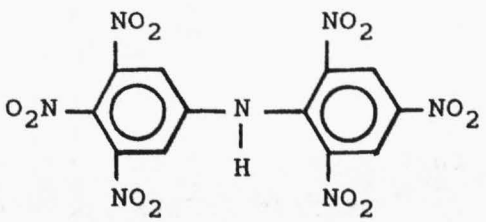
Pri zrážacích reakciách $NH_4^+$ ióny dávajú podobné reakcie ako $K^+$, preto musia byť pri dôkazoch $K^+$ iónov odstránené.

a) Prchavé soli farbia plameň na bledofialovo.

b) Hexanitrokobaltitan trisodný $Na_3[Co(NO_2)_6]$ zráža žltú nerozpustnú draselnú soľ. Reakcia vyžaduje neutrálne alebo slabo kyslé prostredie.

Ku kvapke neutrálnej vzorky pridáme kvapku skúmadla. (Vzorku neutralizujeme pomocou 10% $CH_3COOH$ alebo ak je vzorka kyslá, pridáme $CH_3COONa$ 1 mol/l).

c) Dipikrylamín (2,2',4,4',6,6'-hexanitrodifenylamín)



vytvára soli nahradením protónu imino-skupiny. Skúmadlom je rozpustná sodná soľ, ktorá zráža $K^+$ ióny ako nerozpustnú draselnú soľ. Ku kvapke neutrálnej vzorky pridáme kvapku skúmadla. Za prítomnosti $K^+$ vzniká oranžovočervená zrazenina.

**Dôkaz $NH_4^+$**

Amónne soli dokazujeme priamo z pôvodnej vzorky a ich dôkaz sa zakladá na uvoľnení amoniaku alkalickým hydroxidom a jeho identifikácii.

$$NH_4^+ + OH^- = NH_3 + H_2O$$

K 1 ml vzorky v skúmavke pridáme nadbytok 20% NaOH (asi 1 ml) a povaríme. Uniká amoniak, ktorý dokážeme:

a) čuchom, alebo navlhčeným indikátorovým papierikom, ktorý zmodrie. Indikátorový papierik (pridržaný napr. na hodinovom skielku alebo napichnutý na pipetku) priložíme k ústiu skúmavky tak, aby sa nedotýkal stien skúmavky, na ktorých môžu byť stopy alkalického roztoku.

b) Nesslerovým skúmadlom (alkalický roztok $K_2[(HgI_4)]$), ktoré dáva s amoniakom hnedé zafarbenie až zrazeninu zloženia $[Hg_2N]I.2\,HI$.

Kvapku skúmadla na pipetke alebo tyčinke podržíme pri ústí skúmavky. Za prítomnosti $NH_4^+$ kvapka zhnedne.

## 2.3. A N A L Ý Z A  A N I Ó N O V

Aj analýza aniónov sa zakladá na skupinových a selektívnych reakciách.

Prítomnosť aniónov prchavých kyselín sa prejaví už pri orientačných skúškach, najmä so zriedenou a koncentrovanou $H_2SO_4$, pri ktorých podľa uvoľňujúcich sa plynov charakteristického zápachu, poznáme napr. sulfidy, siričitany, kyanidy(!), uhličitany, dusitany, bromidy, jodidy. Dôležité je pH roztoku. Ak má vzorka silne kyslú reakciu, nemôžu byť prítomné kyseliny, ktoré sa ľahko rozkladajú alebo sú prchavé, ako $H_2CO_3$, $H_2S_2O_3$, $HNO_2$, $H_2S$, HCN. Ak predchádza dôkazu aniónov analýza katiónov, možno podľa prítomnosti určitých katiónov vylúčiť niektoré anióny, napr. ak sme dokázali v neutrálnom roztoku ióny $Ag^+$, nemôže číry roztok vzorky obsahovať tie anióny, ktoré tvoria v tomto prostredí nerozpustné strieborné soli. Aj samotné anióny sa môžu vzájomne vylučovať, napr. ak je vzorka kyslá, nemôžu byť spolu prítomné oxidovadlá aj redukovadlá, ktoré by vzájomne reagovali.

Katióny kovov okrem iónov alkalických kovov ($Na^+$, $K^+$) v mnohých prípadoch rušia pri reakciách aniónov. Preto sa oddeľujú napr. pomocou iónomeničov alebo chemicky ako nerozpustné uhličitany, vyzrážaním s $Na_2CO_3$. Anióny zostávajú v roztoku ako sodné soli, napr.:

$$Cu^{2+} + 2\ Cl^- + 2\ Na^+ + CO_3^{2-} = CuCO_3 + 2\ Na^+ + 2\ Cl^-$$

V priebehu oddeľovania katiónov môže dochádzať aj ku chemickým zmenám oproti pôvodnej vzorke. V alkalickom prostredí , počas zahrievania nastáva oxidácia iónov $SO_3^{2-}$, $S^{2-}$, $NO_2^-$, $AsO_3^{3-}$. Niektoré anióny s nekovovými prvkami vo vyššom oxidačnom stupni, najmä $SO_4^{2-}$, $PO_4^{3-}$ sa v značnej miere adsorbujú na zrazeninu nerozpustných uhličitanov, takže pri menších koncentráciách ani nemusia prechádzať do roztoku aniónov. Preto je zásadne potrebné overovanie výsledkov v pôvodnej vzorke.

## Postup pri analýze aniónov

I. V časti pôvodnej vzorky určenej na dôkaz aniónov vyzrážame katióny a pripravíme sódový výluh, ktorý použijeme pre skupinové a selektívne reakcie aniónov.

Postup:k 5 ml vzorky na porcelánovej miske pridávame 10% $Na_2CO_3$, pokiaľ sa ešte tvorí zrazenina a až kvapka roztoku reaguje na indikátorový papierik zásadito. Zmes 5 minút zahrievame do varu, nerozpustné uhličitany odfiltrujeme (môžeme ich použiť pre dôkaz katiónov) a premyjeme malým množstvom $H_2O$, ktorú pripojíme k filtrátu. Filtrát potom rozdelíme na dve časti a), b) a neutralizujeme:

a) Vo väčšej časti opatrne po kvapkách za sledovania pH, neutralizujeme s 15% $HNO_3$ do neutrálnej alebo slabo zásaditej reakcie (sodné soli slabých kyselín reagujú zásadito). Ak sa pri neutralizácii vylučuje zrazenina (napr. amfoterné hydroxidy, ktoré z časti mohli prejsť do roztoku v nadbytku $Na_2CO_3$), oddelíme ju a číry filtrát použijeme pre skupinové a selektívne reakcie aniónov.

b) V menšej časti neutralizujeme 10% kys. octovou do neutrálnej reakcie. Túto časť použijeme pre selektívny dôkaz dusičnanov.

II. V časti pôvodnej vzorky dokazujeme $CO_3^{2-}$.

III. V pôvodnej vzorke overujeme skupinové a selektívne reakcie aniónov. Neprítomnosť $SO_4^{2-}$, $PO_4^{3-}$, $F^-$, $BO_2^-$ $CN^-$ skúšame vždy aj v pôvodnej vzorke.

### 2.3.1. REAKCIE ANIÓNOV SO SKUPINOVÝMI SKÚMADLAMI

Skupinové reakcie aniónov sú založené na tvorbe nerozpustných solí a na reakciách s oxidačnými a redukčnými skúmadlami ($KMnO_4$, $I_2$, KI). Kombináciou týchto reakcií vymedzíme užší počet aniónov, ktoré môžu byť prítomné a dokazujeme ich selektívnymi reakciami.

Pri zrážacích skupinových reakciách sa využíva rôzna rozpustnosť solí bárnatých a strieborných v $H_2O$ a v zriedených kyselinách. Rozdiely v rozpustnosti sú však relatívne, nie presne ohraničené, pretože rozpustnosť solí ovplyvňujú faktory ako iónová sila roztoku a koncentrácia reagujúcich látok v pomere ku koncentrácii skúmadla. Preto majú tieto zrážacie reakcie len orientačný charakter a z hľadiska vylučovania určitej skupiny sú významné len podstatnejšie rozdiely v rozpustnosti.

## Reakcie s chloridom bárnatým

Skúmadlom je $BaCl_2$ s koncentráciou 0,1 mol/l, ktorý v neutrálnom prostredí zráža skupinu aniónov ako nerozpustné bárnaté soli, ktoré sa líšia rozpustnosťou v kyslom prostredí:

$SO_4^{2-}$, $IO_3^-$ - bárnaté soli stále aj v zriedenej HCl

$CrO_4^{2-}$, $SO_3^{2-}$, ($S_2O_3^{2-}$, $F^-$) - stále aj v slabo kyslom prostredí

$CO_3^{2-}$, $PO_4^{3-}$, $AsO_4^{3-}$, ($AsO_3^{3-}$ - stále len v neutrálnom

$SiO_3^{2-}$, $BO_2^-$) prostredí

Analyticky je významná reakcia síranov. Na rozdiel od ostatných bárnatých solí $BaSO_4$ je stály aj v silne v kyslom prostredí. Rovnako reaguje z bežných iónov aj jodičnan.

**Postup.** Neutrálnu alebo slabo zásaditú vzorku nakvapkáme do troch jamôk a pridáme 1-2 kvapky skúmadla, premiešame (pri zriedených roztokoch pozorujeme vznik zrazeniny až za chvíľu). Ak vznikne málo rozpustná soľ, v jednej jamke skúšame rozpustnosť pridaním dvoch kvapiek 3% HCl, v druhej jamke kvapkou 10% kyseliny octovej.

$BaCrO_4$ - žltej farby, ostatné bárnaté soli sú biele.

$BaS_2O_3$, $BaF_2$, $BaHAsO_3$ $Ba(BO_2)_2$ sú pomerne rozpustné a zrážajú sa len z koncentrovanejších roztokov, resp. anióny veľmi slabých kyselín až po pridaní kvapky $NH_3$ 0,1 mol/l. Pri rozpúšťaní bárnatých solí v zriedenej HCl sa pomaly vylučuje z $S_2O_3^{2-}$ svetložltý zákal síry a z $SiO_3^{2-}$ priehľadný gél $SiO_2.x\ H_2O$.

## Reakcie s dusičnanom strieborným

Skúmadlom je $AgNO_3$ 0,1 mol/l, ktorý v neutrálnom prostredí zráža skoro všetky anióny ako strieborné soli. Nezrážajú sa len $F^-$, $NO_3^-$ a relatívne sú rozpustné $SO_4^{2-}$, $NO_2^-$ a $IO_4^-$.

**Nerozpustné strieborné soli rozdeľujeme na:**

a) **stále v zriedenej $HNO_3$**

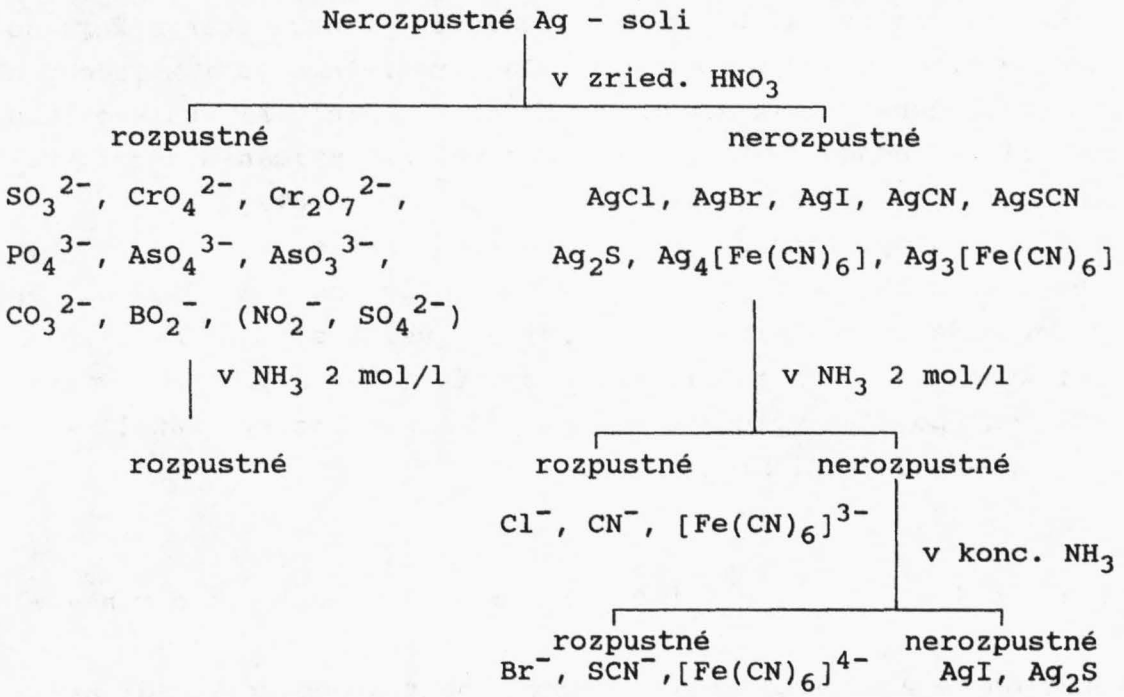
AgCl, AgCN, AgSCN, $Ag_4[Fe(CN)_6]$, $AgBrO_3$, $AgIO_3$ - biele

AgBr - svetložltý, AgI - žltý

$Ag_3[Fe(CN)_6]$ - hnedý, $Ag_2S$ - čierny

b) **rozpustné v zriedenej $HNO_3$**, stále iba v neutrálnom prostredí
$Ag_2CrO_4$, $Ag_2Cr_2O_7$, ($AgIO_4$) - červenohnedé, $Ag_3AsO_4$ - hnedý,
$Ag_3AsO_3$, $Ag_3PO_4$ - žlté a $Ag_2CO_3$, $Ag_2SiO_3$ - svetložlté
$Ag_2SO_3$, $AgBO_2$ - biele (z koncentrovanejších roztokov sa zráža
aj $Ag_2SO_4$ a $AgNO_2$)
$Ag_2S_2O_3$ - biely, tmavne rozkladom na $Ag_2S$
Strieborné soli sa líšia aj rozpustnosťou v amoniaku:
AgI, $Ag_2S$ - sú nerozpustné v 25 % $NH_3$
AgBr, AgSCN a $Ag_4[Fe(CN)_6]$ sú stále v $NH_3$ 2 mol/l
ostatné strieborné soli sú dobre rozpustné v $NH_3$ 2 mol/l.

Anióny $CN^-$, $SO_3^{2-}$ a $S_2O_3^{2-}$ tvoria rozpustné komplexy s iónom $Ag^+$, napr. $[Ag(CN)_2]^-$. Preto tieto ióny k vytvoreniu nerozpustnej striebornej soli potrebujú nadbytok skúmadla.




**Postup.** Neutrálnu alebo slabo alkalickú vzorku nakvapkáme do štyroch jamôk a do každej pridáme 1-2 kvapky $AgNO_3$ 0,1 mol/l. Ak vznikla zrazenina nerozpustnej soli, skúšame v jednej jamke jej rozpustnosť pridaním 2-3 kvapiek 15% $HNO_3$. Ak sa zrazenina celkom rozpustila, môžeme vylúčiť prítomnosť aniónov, ktorých Ag-soli sú nerozpustné v zriedenej $HNO_3$. Do ďalšej jamky pridáme k zrazenine 2-3 kvapky amoniaku 2 mol/l. Ak sa zrazenina po pridaní amoniaku úplne rozpustí, poukazuje to na prítomnosť aniónov, ktorých strieborné soli sú v zriedenom amoniaku dobre rozpustné a môžeme vylúčiť tie anióny,

ktorých Ag-soli sú v amoniaku nerozpustné. Ak sa zrazenina nerozpustila, skúšame v ďalšej jamke kvapkou 25% $NH_3$.

## Reakcie s manganistanom draselným

Skúmadlom je $KMnO_4$, silné oxidovadlo v kyslom prostredí. Reaguje s aniónmi, ktoré sa môžu oxidovať:

| |
|---|
| $SO_3^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, $AsO_3^{3-}$, $Br^-$, $I^-$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $CN^-$, $SCN^-$, $S^{2-}$, $NO_2^-$ |

Manganistan sa redukuje na ióny $Mn^{2+}$, ktoré sú v zriedených roztokoch prakticky bezfarebné, napr.:

$$2\ MnO_4^- + 5\ SO_3^{2-} + 6\ H^+ = 2\ Mn^{2+} + 5\ SO_4^{2-} + 3\ H_2O$$

Oxidácia aniónov prebieha podľa čiastkových reakcií:

$$SO_3^{2-} + H_2O = SO_4^{2-} + 2\ H^+ + 2e^-$$
$$AsO_3^{3-} + H_2O = AsO_4^{3-} + 2\ H^+ + 2e^-$$
$$2\ X^- = X_2 + 2e^- \qquad X = Br, I$$
$$[Fe(CN)_6]^{4-} = [Fe(CN)_6]^{3-} + e^-$$
$$NO_2^- + H_2O = NO_3^- + 2\ H^+ + 2e^-$$

Pri reakcii tiosíranov, sulfidov, kyanidov a tiokyanatanov nevznikajú jednoznačné produkty oxidácie.

**Postup.** K niekoľkým kvapkám vzorky pridáme kvapku 35% $H_2SO_4$ a po kvapkách pridávame $KMnO_4$ 0,002 mol/l. Za prítomnosti vyššie uvedených iónov dochádza k odfarbovaniu roztoku. Pri reakcii $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $Br^-$, $I^-$ produkty oxidácie zafarbujú roztok na hnedo. Ak nedochádza k redukcii $KMnO_4$, možno vylúčiť prítomnosť všetkých vyššie uvedených aniónov.

Chloridy (na rozdiel od $Br^-$ a $I^-$) sa za studena prakticky neoxidujú s $KMnO_4$.

## Reakcie s jódom

Skúmadlom je roztok jódu, ktorý je mierne oxidovadlo a v neutrálnom prostredí (pridáva sa $NaHCO_3$) oxiduje anióny:

$$SO_3^{2-},\ S_2O_3^{2-},\ AsO_3^{3-},\ [Fe(CN)_6]^{4-},\ S^{2-},\ CN^-,\ SCN^-$$

za redukcie $I_2$ na $I^-$, napr.

$$SO_3^{2-} + I_2 + H_2O = SO_4^{2-} + 2\ I^- + 2\ H^+$$

Oxidácia aniónov $S_2O_3^{2-}$, $S^{2-}$, $CN^-$, $SCN^-$ jódom prebieha na základe reakcií:

$$2\ S_2O_3^{2-} + I_2 = 2\ I^- + S_4O_6^{2-} \quad \text{(tetrationan)}$$
$$S^{2-} + I_2 = S + 2\ I^-$$
$$CN^- + I_2 = I^- + ICN \quad \text{(jódkyan)}$$
$$SCN^- + I_2 = I^- + ISCN$$

**Postup.** Ku kvapke vzorky pridáme zrnko $NaHCO_3$, kvapku roztoku škrobu a po kvapkách roztok $I_2$ 0,005 mol/l. Za prítomnosti uvedených iónov sa roztok nezafarbí na modro (reakcia $I_2$ so škrobom), ale ostáva bezfarebný. Ak sa roztok hneď prvou kvapkou jódu sfarbí na modro, nemôžu byť prítomné uvedené anióny.

Ióny $SCN^-$ reagujú len pomaly, reakcia nie je dostatočne zreteľná.

## Reakcie s jodidom draselným

Skúmadlom je KI 1 mol/l, ktorý v kyslom prostredí je miernym redukovadlom. Oxiduje sa na $I_2$ a redukuje anióny:

$$CrO_4^{2-},\ Cr_2O_7^{2-},\ AsO_4^{3-},\ [Fe(CN)_6]^{3-},\ NO_2^-,$$

$$ClO_3^-,\ BrO_3^-,\ IO_3^-,\ IO_4^-$$

napr.:

$$2\ CrO_4^{2-} + 6\ I^- + 16\ H^+ = 2\ Cr^{3+} + 3\ I_2 + 8\ H_2O$$
$$2\ I^- + 2\ NO_2^- + 4\ H^+ = I_2 + 2\ NO + 2\ H_2O$$
$$IO_4^- + 7\ I^- + 8\ H^+ = 4\ I_2 + 4\ H_2O$$

**Postup.** Ku kvapke vzorky pridáme kvapku 3% HCl, kvapku KI 1 mol/l a kvapku roztoku škrobu. Za prítomnosti vyššie uvedených iónov vzniká tmavomodré zafarbenie.

Staršie roztoky KI môžu obsahovať aj stopy jódu alebo jodičnanu a v takom prípade by v kyslom prostredí bola aj bez pridania vzorky pozitívna reakcia. Preto robíme aj "slepý pokus", s použitými skúmadlami, pri ktorom pridáme skúmadlá podľa pracovného postupu, len namiesto vzorky dáme $H_2O$. Zafarbenie "slepého pokusu" potom porovnávame so vzorkou.

## 2.3.2. SELEKTÍVNE REAKCIE ANIÓNOV

### Dôkaz $SO_4^{2-}$

a) $BaSO_4$ je nerozpustný v zriedených minerálnych kyselinách. Ku kvapke vzorky pridáme kvapku 10% HCl a kvapku $BaCl_2$ 0,1 mol/l. Vzniká mikrokryštalická zrazenina $BaSO_4$. Z veľmi zriedených roztokov nastáva zrážanie až za chvíľu, po miešaní.

### Dôkaz $SO_3^{2-}$

Roztoky siričitanov sa pomaly oxidujú už vzdušným kyslíkom na sírany. Majú redukčné vlastnosti.

a) Trifenylmetánové farbivá sa redukujú na bezfarebné "leukobázy". Používa sa Votočkovo skúmadlo (zmes fuchsínu a malachitovej zelene).

Ku kvapke skúmadla pridáme kvapku neutrálnej vzorky. Za prítomnosti $SO_3^{2-}$ nastáva odfarbenie. Reakcia vyžaduje len slabo alkalické prostredie. Rovnako reagujú $S^{2-}$, ktoré môžeme pred dôkazom odstrániť ako ZnS, pretrepaním vzorky s tuhým $ZnCO_3$ a odfiltrovaním.

b) Pentakyanonitrozylželezitan disodný $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ (nitroprusid sodný) zafarbuje neutrálne alebo slabo alkalické roztoky $SO_3^{2-}$ ružovo. Zafarbenie sa zvýrazňuje adsorpciou na zrazeninu $Zn[Fe(CN)_5NO]$. Predpokladá sa, že vzniká komplexná soľ $Zn_2[Fe(CN)_5NO.SO_3]$.

Na filtračný papier dáme postupne kvapku: 10% $K_4[Fe(CN)_6]$, roztoku $ZnSO_4$, 1% nitroprusidu a vzorky. Vzniká červená škvrna. Rušia $S^{2-}$, ktoré dávajú fialové zafarbenie.

c) Siričitany indukujú oxidáciu $Ni(OH)_2$ vzdušným $O_2$ na čierny $Ni(OH)_3$.

Na filtračnom papieri pridáme ku kvapke $Ni(NO_3)_2$ 0,1 mol/l kvapku NaOH 2 mol/l. Vzniká zelenomodrá škvrna $Ni(OH)_2$, ktorú premyjeme kvapkou $H_2O$. Potom k 0,5 ml vzorky v skúmavke pridáme 3-5 kvapiek 35 % $H_2SO_4$, zahrievame a na ústie skúmavky priložíme papierik s $Ni(OH)_2$. Unikajúci $SO_2$ dáva čiernu škvrnu (dlhším pôsobením $SO_2$ sa čierny $Ni(OH)_3$ opäť odfarbuje). Rovnako reagujú $S_2O_3^{2-}$. Rušia $S^{2-}$ tvorbou čierneho NiS.

**Dôkaz $S_2O_3^{2-}$**

a) Okyslením tiosíranov minerálnymi kyselinami sa vylučuje okrem $SO_2$ aj elementárna síra (rozdiel od $SO_3^{2-}$):

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

V skúmavke okyslíme 0,5 ml vzorky 35% $H_2SO_4$ a zahrejeme. Za prítomnosti $S_2O_3^{2-}$ vzniká biely zákal S a uniká $SO_2$, ktorý dokážeme papierikom s $Ni(OH)_2$ (pozri c) reakciu $SO_3^{2-}$).

b) Katalyzovaný rozklad azidu sodného jódom ("jód-azidová" reakcia)

$$2\ N_3^- + I_2 \xrightarrow[-S-]{\text{katal.}} 3\ N_2 + 2\ I^-$$

Samotný roztok $NaN_3$ s jódom reaguje len veľmi pomaly. Okamžitá reakcia nastáva iba za katalytického účinku látok so sulfidicky viazanou sírou. Takto reagujú $S_2O_3^{2-}$, $SCN^-$ a sulfidy.

Na kvapkovaciu dosku dáme kvapku 0,5% $NaN_3$ a kvapku jódu 0,1 mol/l. Po pridaní kvapky vzorky pozorujeme výrazné bublinky dusíka za odfarbenia jódu.

**Dôkaz $F^-$**

Rozpustnosť AgF vo vode využívame na oddelenie ostatných aniónov, ktoré by mohli rušiť dôkaz $F^-$. K 1 ml neutrálnej vzorky pridávame 10% $AgNO_3$, až sa už netvorí ďalšia zrazenina. Nerozpustné strieborné soli odfiltrujeme a vo filtráte, ktorý môže obsahovať $F^-$, $NO_3^-$ a z časti $NO_2^-$ a $SO_4^{2-}$ robíme dôkaz na $F^-$.

a) Dusičnan vápenatý zráža $CaF_2$.

K 0,5 ml vzorky (resp. filtrátu) pridáme niekoľko kvapiek 10% $Ca(NO_3)_2$. Vzniká slizovitá, skoro priehľadná zrazenina $CaF_2$, ktorá sa nerozpúšťa po pridaní kvapky 10% kyseliny octovej.

**Dôkaz $CrO_4^{2-}$, $Cr_2O_7^{2-}$**

V kyslých roztokoch prevládajú oranžové dichromany $Cr_2O_7^{2-}$, v alkalických roztokoch žlté $CrO_4^{2-}$.

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O = 2\ CrO_4^{2-} + 2\ H^+$$

V kyslom prostredí sú chromany silné oxidovadlo, napr. etanolom sa redukujú na ióny $Cr^{3+}$ (za zmeny farby na zelenú). Dôkazy $CrO_4^{2-}$ $Cr_2O_7^{2-}$ sú uvedené pri reakciách iónov $Cr^{3+}$.

**Dôkaz $PO_4^{3-}$**

a) Solúcia horečnatá (obsahuje $MgCl_2$, $NH_4Cl$ a amoniak) zráža biely fosforečnan amónno-horečnatý $NH_4MgPO_4.6\ H_2O$. Rovnako reagujú $AsO_4^{3-}$ za tvorby $NH_4MgAsO_4.6\ H_2O$. Rozlíšia sa reakciou s $AgNO_3$.

K 1 ml vzorky pridáme niekoľko kvapiek solúcie horečnatej. Pozvoľna sa vylúči biela kryštalická zrazenina, ktorú odfiltrujeme, na filtri dobre premyjeme s $H_2O$ a pokvapkáme $AgNO_3$ 0,1 mol/l. V prípade $AsO_4^{3-}$ zrazenina prechádza na hnedý $Ag_3AsO_4$, na rozdiel od žltého $Ag_3PO_4$.

b) Solúcia molybdénová (roztok molybdenanu diamónneho v $HNO_3$) dáva nerozpustný, žltý tetrakis(trimolybdáto)fosforečnan triamónny (skrátene molybdátofosforečnan amónny)

$$PO_4^{3-} + 12\ MoO_4^{2-} + 3\ NH_4^+ + 24\ H^+ = (NH_4)_3[P(Mo_3O_{10})_4] + 12\ H_2O$$

Rovnako reagujú $AsO_4^{3-}$ za tvorby $(NH_4)_3[As(Mo_3O_{10})_4]$. Kremičitany reagujú rozdielne, dávajú žltý **rozpustný** molybdátokremičitan.

K 1 ml molybdénovej solúcie pridáme 1-2 kvapky vzorky. Za prítomnosti $PO_4^{3-}$ alebo $AsO_4^{3-}$ sa pozvoľna, niekedy až po miernom zahriatí (do 40 °C) vylučuje žltá kryštalická zrazenina. Reakcia vyžaduje silne kyslé prostredie $HNO_3$, ktoré je zabezpečené prítomnosťou nadbytku solúcie molybdénovej. Reakciu rušia $[Fe(CN)_6]^{4-}$ a $[Fe(CN)_6]^{3-}$, ktoré môžeme zo vzorky oddeliť vyzrážaním ako zinočnaté soli v prostredí zriedenej $HNO_3$.

**Dôkaz $AsO_4^{3-}$**

Zlúčeniny arzénu sú veľmi jedovaté !

a) Tvorba $NH_4MgAsO_4$ (pozri a) reakciu $PO_4^{3-}$).

$$Mg^{2+} + NH_4^+ + AsO_4^{3-} = NH_4MgAsO_4$$

b) Tvorba molybdátoarzeničnanu amónneho (pozri b), reakciu $PO_4^{3-}$). Arzeničnany reagujú pomalšie a až po zahriatí do varu.

c) Chlorid cínatý redukuje zlúčeniny $As^V$ aj $As^{III}$ na čiernohnedý elementárny As (Bettendorfova skúška):

$$2\ H_3AsO_4 + 5\ Sn^{2+} + 10\ H^+ = 5\ Sn^{4+} + 2\ As + 8\ H_2O$$

K 1 ml vzorky pridáme 2 ml 36% HCl a 0,5 ml 5% $SnCl_2$. Hnedá zrazenina alebo len zafarbenie vzniká až po niekoľkých minútach. Zahriatím sa reakcia urýchli.

d) Zinok redukuje zlúčeniny $As^V$ aj $As^{III}$ až na arzenovodík, ktorý sa dokáže reakciou s $AgNO_3$ alebo $HgCl_2$ (Gutzeitova skúška):

$$AsO_4^{3-} + 4\ Zn + 11\ H^+ = AsH_3 + 4\ Zn^{2+} + 4\ H_2O$$
$$AsH_3 + 6\ Ag^+ + 3\ H_2O = 6\ Ag + H_3AsO_3 + 6\ H^+$$

K 1 ml vzorky v skúmavke pridáme trochu práškového zinku, niekoľko kvapiek 35% $H_2SO_4$, uzavrieme vatou navlhčenou roztokom octanu

olovnatého (zachytáva $H_2S$) a prikryjeme filtračným papierom s kvapkou 10% $AgNO_3$. Za prítomnosti zlúčenín arzénu vzniká čierna škvrna.

**Dôkaz $AsO_3^{3-}$**

a) V silne kyslých roztokoch $As^{3+}$ sa zráža žltý $As_2S_3$. Ku kvapke vzorky pridáme kvapku 36% HCl a kvapku čerstvo nasýtenej sulfánovej vody. Vzniká žltá zrazenina alebo len žltý koloidný roztok.

b) V alkalickom prostredí redukuje hliník len arzenitany (rozdiel od $AsO_4^{3-}$) na $AsH_3$:

$$AsO_3^{3-} + 2\ Al + 6\ H_2O = AsH_3 + 2\ [Al(OH)_4]^- + OH^-$$

K 1 ml vzorky pridáme 1 ml NaOH 2 mol/l a trocha práškového hliníka. Zahrievame a ústie skúmavky prikryjeme filtračným papierom s kvapkou 10% $AgNO_3$. Za prítomnosti $AsO_3^{3-}$ vzniká čierna škvrna Ag.

**Dôkaz $SiO_3^{2-}$**

a) Tvorba rozpustného molybdátokremičitanu (tetrakis(trimolybdáto)kremičitanu), žlto sfarbeného:

$$3\ MoO_4^{2-} + 4\ H^+ = (Mo_3O_{10})^{2-} + 2\ H_2O$$
$$SiO_3^{2-} + 4\ (Mo_3O_{10})^{2-} + 6\ H^+ = [Si(Mo_3O_{10})_4]^{4-} + 3\ H_2O$$

K 0,5 ml vzorky v skúmavke pridáme 2 kvapky 10% HCl a 2-3 kvapky 7% molybdénanu diamónneho. Za prítomnosti $SiO_3^{2-}$ sa roztok farbí na žlto.

**Dôkaz $CO_3^{2-}$**

a) Kyselinami sa $CO_3^{2-}$ aj $HCO_3^-$ rozkladajú za vývoja plynného $CO_2$, ktorý dokazujeme absorpciou v roztoku $Ba(OH)_2$, ako nerozpustný $BaCO_3$. Rušivé ióny $SO_3^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$ (plynný $SO_2$) odstraňujeme s $K_2Cr_2O_7$ ich oxidáciou na sírany.

K 1 ml vzorky v skúmavke pridáme niekoľko kvapiek "chrómsírovej kyseliny" (roztok $H_2SO_4$ s obsahom $K_2Cr_2O_7$). Za prítomnosti uhličita-

nov roztok šumí, uniká $CO_2$ a zakaluje kvapku roztoku $Ba(OH)_2$, ktorú na pipetke priložíme na ústie skúmavky.

**Dôkaz $BO_2^-$**

a) $H_3BO_3$ a prchavé zlúčeniny bóru farbia plameň zeleno.

Ku 2 kvapkám vzorky na kvapkovacej doske pridáme 2 kvapky 35% $H_2SO_4$ a urobíme skúšku v plameni. Uvoľnená $H_3BO_3$ farbí plameň zeleno.

b) Tvorba prchavého etylesteru $B(OCH_2CH_3)_3$, ktorý farbí plameň zeleno. Podmienkou esterifikácie je odstránenie vody.

Asi 2 ml zalkalizovanej vzorky odparíme na porcelánovej miske do sucha. Po vychladnutí pridáme 5 ml etanolu a po stene opatrne 5-10 kvapiek konc. $H_2SO_4$. Zmes premiešame tyčinkou a zapálime. Zelené sfarbenie plameňa sa objaví až ku koncu horenia.

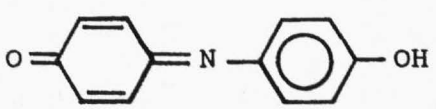
**Dôkaz $Cl^-$**

a) Tvorba bieleho AgCl, ktorý sa dobre rozpúšťa v $NH_3$ 2 mol/l. Dôkaz $Cl^-$ je však jednoznačný až po oxidácii na chlór alebo $CrO_2Cl_2$ (reakcia b, c, d).

b) Oxidácia silnými oxidovadlami napr. s $MnO_2$ na plynný chlór, ktorý sa absorbuje v roztoku NaOH ako $ClO^-$.

$$MnO_2 + 2\ Cl^- + 4\ H^+ = Mn^{2+} + Cl_2 + 2\ H_2O$$
$$Cl_2 + 2\ OH^- = ClO^- + Cl^- + H_2O$$

Chlórnan selektívne (na rozdiel od iných oxidovadiel) oxiduje Denigésovo skúmadlo (roztok fenolu a anilínu) za tvorby indofenolu.




V alkalickom prostredí je indofenolátový anión modro sfarbený.

K 1 ml vzorky v skúmavke po kvapkách pridávame 0,5 ml konc. $H_2SO_4$ a trochu $MnO_2$. Na ústie skúmavky priložíme filtračný papier s kvapkou 20% NaOH a zmes zahrievame do varu. Unikajúce pary chlóru

sa absorbujú v kvapke NaOH. Potom papier pokvapneme kvapkou Denigésovho skúmadla. Za prítomnosti $Cl^-$ vzniká modré zafarbenie. Reakciu rušia $CN^-$, $SCN^-$, $S^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, $SO_3^{2-}$.

c) Dôkaz $Cl_2$ s fluoresceinom a KBr. Touto reakciou sa môžu $Cl^-$ dokázať **len za neprítomnosti** $Br^-$ a $I^-$, ktoré s fluoresceinom reagujú rovnako.

Elementárny $Cl_2$ reaguje s KBr za uvoľnenia $Br_2$, ktorý reaguje s fluoresceinom (možno použiť roztok z reakcie b, ale na dôkaz použijeme papierik s kvapkou roztoku fluoresceinu a kvapkou 1% KBr). Vzniká červené zafarbenie. Rušia $Br^-$ a $I^-$.

d) Tvorba dichloridu chromylu $CrO_2Cl_2$,

$$Cr_2O_7^{2-} + 4\ Cl^- + 6\ H^+ = 2\ CrO_2Cl_2 + 3\ H_2O$$
$$CrO_2Cl_2 + 4\ OH^- = CrO_4^{2-} + 2\ Cl^- + 2\ H_2O$$

ktorý z reakčnej zmesi vydestiluje a absorbuje sa do roztoku NaOH, kde hydrolyzuje na $CrO_4^{2-}$, ktorý dokazujeme. Reakcia je pre $Cl^-$ špecifická. Hlavnou podmienkou reakcie je suchá vzorka a viazanie $H_2O$ s koncentrovanou $H_2SO_4$, lebo reakcia je vratná.

Do téglika dáme asi 0,5 ml vzorky, 3 kvapky nasýteného roztoku $KMnO_4$, 3 kvapky nasýteného roztoku $CuSO_4$ (na odstránenie rušivého vplyvu iných iónov) a odparíme do sucha. K odparku pridáme len veľmi málo práškovitého $K_2Cr_2O_7$, 5 kvapiek konc. $H_2SO_4$, zmes premiešame a téglik prikryjeme hodinovým skielkom, pod ktoré sme dali filtračný papierik navlhčený NaOH 2 mol/l. Veľmi mierne zahrievame asi 3 min. Pri teplote okolo 120 - 150 °C destilujú červenohnedé pary $CrO_2Cl_2$ a zanechávajú na papieriku žltú škvrnu chromanov, ktoré dokážeme pridaním kvapky 10% HCl a 1% difenylkarbazidu, vzniká červené sfarbenie.

**Dôkaz $Br^-$**

a) Chlórová voda oxiduje $Br^-$ na hnedý bróm, ktorý možno vytrepať do nepolárneho rozpúšťadla:

$$Cl_2 + 2\ Br^- = 2\ Cl^- + Br_2$$

Namiesto chlórovej vody ako skúmadlo sa výhodne používa roztok sodnej soli tosylchloramidu ("chlóramín T"), $[CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2\text{-}NCl]Na$,

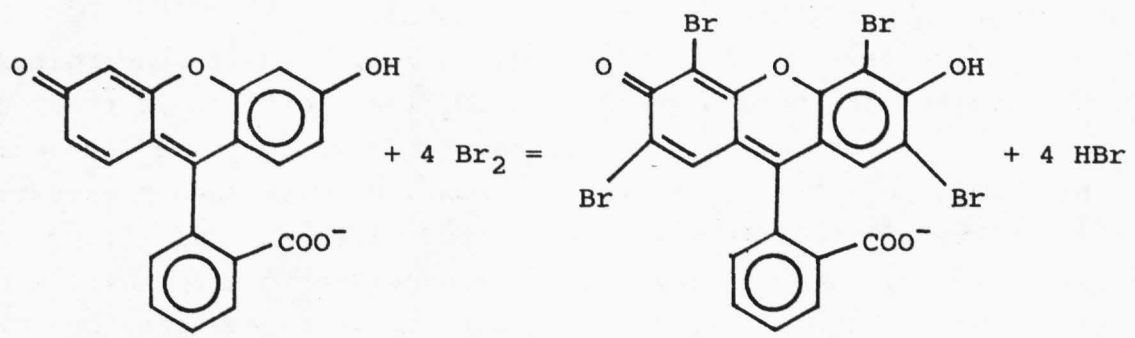
ktorý v kyslom prostredí uvoľňuje $Cl_2$. Touto reakciou sa dokazujú aj $I^-$ a môžu sa dokázať aj $Br^-$a $I^-$ popri sebe.

K 2-3 kvapkám vzorky pridáme niekoľko kvapiek 35% $H_2SO_4$, 1 ml tetrachlórmetánu alebo $CHCl_3$ a po kvapkách, za pretrepávania, pridávame roztok chloramínu T.

Za prítomnosti $Br^-$ sa vrstva **organického rozpúšťadla** farbí brómom na žltohnedo až hnedo. Za prítomnosti $I^-$, ktoré sa oxidujú na jód, organické rozpúšťadlo sa zafarbuje na fialovo (postupným pridávaním nadbytku skúmadla nastáva odfarbenie, $I_2$ sa oxiduje až na $IO_3^-$).

Za súčasnej prítomnosti $Br^-$ a $I^-$ vzniká najprv fialové zafarbenie ($I^-$ sa ľahšie oxidujú), ktoré nadbytkom chloramínu T mizne a nakoniec, ak sú prítomné $Br^-$ prechádza na hnedé. Reakciu s tosylchloramidom rušia $SCN^-$, $CN^-$.

b) Fluorescein sa elementárnym brómom brómuje a vzniká červený tetrabrómfluorescein (eozín). Jodidy reagujú podobne, dávajú tetrajódfluorescein.

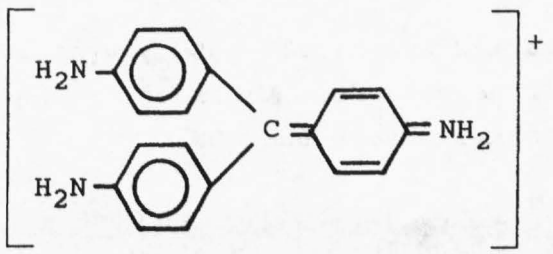



žl. flurescein červ. eozín

K 1 ml vzorky pridáme 0,5 ml zried. $H_2SO_4$ a 4-5 kvapiek nasýteného roztoku $KMnO_4$. Roztok zahrejeme a unikajúci bróm zachytávame na filtračnom papieriku s kvapkou fluoresceinu. Vzniká ružovočervená škvrna. Za prítomnosti $SCN^-$, ktoré rušia tvorbou BrSCN, ISCN, treba pridať nadbytok $KMnO_4$.

c) Trifenylmetánové farbivo fuchsín, odfarbený s $NaHSO_3$ sa brómom farbí modro, vzniká brómované farbivo. Reakcia je pre $Br^-$ selektívna.

Postup pri dôkaze je rovnaký ako pri reakcii b, ale použijeme papierik s kvapkou roztoku fuchsínu. Za prítomnosti $Br^-$ vzniká modrá škvrna, inak len slabo ružová.



$Cl^-$ fuchsín

**Dôkaz $I^-$**

a) Tvorba svetložltého AgI, ktorý je nerozpustný v konc. $NH_3$. Rušia $S^{2-}$.

b) Dusitany v slabo kyslom prostredí selektívne oxidujú jodidy na jód ($Cl^-$ a $Br^-$ sa neoxidujú).

Na kvapkovaciu dosku alebo filtračný papier dáme: kvapku vzorky, 2 kvapky 50% kyseliny octovej, kvapku 1% $NaNO_2$ a roztok škrobu. Vzniká modré sfarbenie. Rušia $CN^-$, $SCN^-$ a citlivosť reakcie znižujú anióny, ktoré odfarbujú jód.

c) Oxidácia $I^-$ s chlórom na $I_2$, ktorý sa nadbytkom skúmadla oxiduje až na jodičnan

$$5\ Cl_2 + I_2 + 6\ H_2O = 2\ IO_3^- + 10\ Cl^- + 12\ H^+$$

Postup pri dôkaze: (pozri reakciu $Br^-$ a).

d) Reakcia jódu s fluoresceinom:(pozri reakciu $Br^-$ b).

**Dôkaz $CN^-$**

**Kyanidy a najmä plynný HCN**, ktorý sa uvoľňuje už z veľmi slabo kyslých roztokov $CN^-$ sú **smrteľne jedovaté** !

a) S iónmi $Fe^{2+}$ reagujú $CN^-$ za tvorby hexakyanoželeznatanu, ktorý dokážeme tvorbou berlínskej modrej (pozri reakcie $Fe^{3+}$).

Ku kvapke vzorky na kvapkovacej doske pridáme niekoľko zrniek síranu železnatého a kvapku 10% $Na_2CO_3$ na alkalizovanie. Vytvára sa

$[Fe(CN)_6]^{4-}$ a súčasne sa v nadbytku prítomné ióny $Fe^{2+}$ v alkalickom prostredí oxidujú na $Fe^{3+}$. Po 15 min. roztok okyslíme s 10% HCl. Vzniká berlínska modrá.

b) Kyanidy rozpúšťajú čerstvo zrážaný CuS na základe tvorby veľmi stabilného komplexu $[Cu(CN)_4]^{3-}$.

Na filtračný papier dáme 1-2 kvapky 1% $CuSO_4$, vystavíme ho parám amoniaku a pokvapkáme sulfánovou vodou. Vzniká čiernohnedá škvrna CuS, ktorá mizne po kvapke vzorky, obsahujúcej $CN^-$.

**Dôkaz $[Fe(CN)_6)]^{4-}$**

Roztoky hexakyanoželeznatanov sú žlté.

a) Tvorba berlínskej modrej so soľami železitými.

Na filtračný papier dáme kvapku 10% $FeCl_3$ a kvapku vzorky. Vzniká modrá škvrna. Ak sú prítomné aj $SCN^-$, preniká na okraj škvrny červenohnedý rozpustný komplex $[Fe(SCN)]^{2+}$, ktorý putuje na obvod kvapkou 3% HCl pridanou do stredu škvrny. Reakciu rušia jodidy tvorbou hnedého jódu.

b) Tvorba hexakyanoželeznatanu dimeďnatého $Cu_2[Fe(CN)_6]$ (Hatchettová hnedá).

Ku kvapke vzorky pridáme kvapku 10% HCl a kvapku 10% $CuSO_4$. Vzniká hnedá zrazenina, málo rozpustná v zriedenej $CH_3COOH$.

**Dôkaz $[Fe(CN)_6]^{3-}$**

a) Tvorba hnedej zrazeniny $Ag_3[Fe(CN)_6]$.

Ku kvapke vzorky pridáme kvapku zried. $HNO_3$ a $AgNO_3$ 0,1 mol/l. Hnedá zrazenina je rozpustná v $NH_3$.

b) Tvorba berlínskej modrej s iónmi $Fe^{2+}$. Hexakyanoželezitan oxiduje zlúčeniny Fe(II) na Fe(III) a pritom sa redukuje na hexakyanoželeznatan. Ku kvapke vzorky pridáme kvapku čerstvo pripraveného 10% $FeSO_4$.

**Dôkaz $SCN^-$**

a) So železitými iónmi vznikajú intenzívne červené roztoky tiokyanatokomplexu $[Fe(SCN)]^{2+}$, stáleho v zriedených kyselinách.

Ku kvapke 10% $FeCl_3$ na filtračnom papieri pridáme kvapku vzorky a kvapku 3% HCl. Reakciu rušia $F^-$ tvorbou bezfarebných stabilnejších fluorokomplexov $FeF^+$. Za prítomnosti hexakyanoželeznatanov dávajú $SCN^-$ červený prstenec (pozri reakciu $[FeCN)_6]^{4-}$).

b) Katalytická jódazidová reakcia. (Pozri reakciu $S_2O_3^{2-}$ - b,).

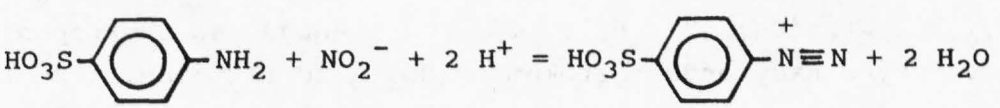
**Dôkaz $S^{2-}$**

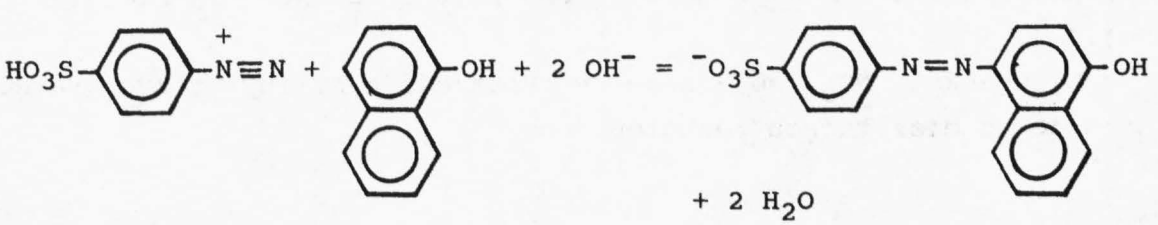
a) Zriedené minerálne kyseliny uvoľňujú zo sulfidov $H_2S$. Asi 0,5 ml vzorky v skúmavke okyslíme 2 - 3 kvapkami 10% HCl a zahrejeme. Plynný $H_2S$ okrem zápachu môžeme ešte dokázať s kvapkou octanu olovnatého na filtračnom papieri.

b) Katalytická jódazidová reakcia (pozri reakciu $S_2O_3^{2-}$ b,).

**Dôkaz $NO_2^-$**

a) Diazotácia a tvorba azofarbív. Aromatické amíny reagujú v slabo kyslom prostredí s dusitanmi za vzniku diazóniových solí, ktoré v alkalickom prostredí reagujú s fenolmi za vzniku azofarbív (kopulačná reakcia). Kopulácia nastáva v p-polohe fenolu. Ako skúmadlo sa používa kyselina sulfanilová (4-amínobenzén-sulfonová) a 1-naftol.





Ku kvapke vzorky na kvapkovacej doske alebo na filtračnom papieri pridáme kvapku 50% kyseliny octovej, 1% kyseliny sulfanilovej a po chvíli kvapku 1% 1-naftolu a NaOH 2 mol/l. Za prítomnosti $NO_2^-$ vzniká červený roztok.

**Dôkaz $NO_3^-$**

Ak sú prítomné $NO_2^-$, treba ich pred dôkazom $NO_3^-$ odstrániť rozkladom napr. s azidom sodným:

$$N_3^- + NO_2^- + 2\ H^+ = N_2O + N_2 + H_2O$$

K 1 ml vzorky v skúmavke pridáme 1 kvapku 50% $CH_3COOH$, 4 ml 0,5% azidu sodného a mierne zahrejeme.

a) Tvorba nitrozylželeznatého komplexu (pásová reakcia).

Fe(II) soli sa oxidujú dusičnanmi len za prítomnosti koncentrovanej $H_2SO_4$. Uvoľnený NO sa aduje na nadbytok $Fe^{2+}$ za vzniku čiernohnedého, nestáleho nitrozylželeznatého komplexu

$$3\ Fe^{2+} + NO_3^- + 4\ H^+ = NO + 3\ Fe^{3+} + 2\ H_2O$$
$$Fe^{2+} + NO = [Fe(NO)]^{2+}$$

Na hodinové skielko dáme niekoľko kryštálikov $FeSO_4.7H_2O$, zvlhčíme ich kvapkou vzorky a pipetkou pridáme po stene misky niekoľko kvapiek koncentrovanej $H_2SO_4$. Za prítomnosti $NO_3^-$ pozorujeme okolo kryštálikov hnedé sfarbenie.

Rovnakú reakciu dávajú aj $NO_2^-$, ktoré reagujú už aj v slabo kyslom prostredí kyseliny octovej. Reakciu rušia oxidovadlá a anióny, ktoré dávajú s $Fe^{2+}$ iónami farebné reakcie (rušia $SCN^-$, $CrO_4^{2-}$, $S^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $Br^-$, $I^-$). Odstraňujú sa pretrepaním asi 0,5 ml vzorky s nasýteným roztokom $Ag_2SO_4$ a odfiltrovaním. Do filtrátu prechádzajú len ióny $NO_2^-$, $NO_3^-$ a $F^-$.

Pretože reakcia je len čiastočne selektívna pre $NO_3^-$, treba v prípade pozitívneho výsledku overiť prítomnosť $NO_3^-$ aj reakciami b) a c).

b) Redukcia $NO_3^-$ so zinkom v prostredí kyseliny octovej na $NO_2^-$ a ich dôkaz diazotačnou reakciou.

K 1 ml vzorky v skúmavke pridáme 2-3 kvapky 50% $CH_3COOH$, trochu práškovitého Zn a pretrepeme. Po chvíli zmes filtrujeme a vo filtráte urobíme reakciu na $NO_2^-$.

c) Dusičnany v prostredí konc. $H_2SO_4$ nitrujú fenoly na nitrofenoly, ktoré sú v alkalickom prostredí žlto zafarbené.

V tégliku odparíme 0,5 ml vzorky do sucha a po vychladnutí prikvapneme roztok fenol-2,4-disulfónovej kyseliny. Po chvíli zmes opatrne zriedime s vodou a zalkalizujeme kvapkou 25% $NH_3$. Za prítomnosti $NO_3^-$ vzniká žltý roztok. Rušia halogenidy (tvorbou halogéndrivátov fenolu), ktoré možno odstrániť zo vzorky vyzrážaním s $Ag_2SO_4$.

**Dôkaz $CH_3COO^-$**

a) Zrazenina zásaditého octanu lantanitého sa vyfarbuje jódom na modro.

Ku kvapke vzorky pridáme postupne 5% $La(NO_3)_3$, jód 0,005 mol/l a $NH_3$ 2 mol/l. Po chvíli vzniká modré zafarbenie. Rušia $SO_4^{2-}$, $PO_4^{3-}$, ktoré sa oddelia ako bárnaté soli.

b) Tvorba červených rozpustných acetáto-komplexov železitých.

K 1 ml neutrálnej vzorky pridáme niekoľko kvapiek 10% $FeCl_3$. Za prítomnosti octanov vzniká červenohnedé zafarbenie, ktoré mizne po okyslení 10% HCl (rozdiel od $SCN^-$).

c) Zahrievaním octanov s $H_2SO_4$ sa vytesňuje $CH_3COOH$ (charakteristický zápach).

## 2.4. V Z O R  P R O T O K O L U

Dátum cvičenia: Cvičenie č.: Meno: Stôl č.:

Úloha: Analýza katiónov

Vzorka 1. Dôkazy katiónov vo vzorke, ktorá môže obsahovať: $Ag^+$, $Pb^{2+}$, $Hg_2^{2+}$, $Hg^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Bi^{3+}$, $Ni^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Zn^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Ba^{2+}$, $Mg^{2+}$, $NH_4^+$

Popis: číra, bezfarebná kvapalina, pH silne kyslé.

Postup: Skúška na $NH_4^+$ - negatívna.

Skupinové reakcie:

| | | | |
|---|---|---|---|
| HCl | 0 (negat. $Ag^+$,$Hg_2^{2+}$,$Pb^{2+}$) | $H_2S/H^+$ | čierna zr. |
| $H_2SO_4$ | biela zr. | $(NH_4)_2S$ | čierna zr. |
| (COOH)2 | biela zr. | | |

KI 0,1 mol/l červ.zr. (negat.$Bi^{3+}$)

KI 1 mol/l rozp. na bezf. roztok (neg.$Cu^{2+}$,$Pb^{2+}$)

NaOH 0,1 mol/l svetložltá zr.

NaOH 2 mol/l (len čiast.rozp.) (neg. Fe3+)

$NH_3$ 0,1 mol/l biela zr. (neg. $Ni^{2+}$)

$NH_3$ 2 mol/l biela zr. sa čiastočne rozpúšťa

Na základe skupinových reakcií sa mohla vylúčiť prítomnosť: $Ag^+$, $Pb^{2+}$, $Hg_2^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Bi^{3+}$, $Ni^{2+}$, $Fe^{3+}$.

Selektívne reakcie na ióny: $Al^{3+}$, $Fe^{2+}$ boli negatívne.

Dôkaz $Hg^{2+}$ pozitívny 1. s KI červ. zraz. $Cu_2HgI_4$

2. s $SnCl_2$ čier. zraz. Hg

Dôkaz $Zn^{2+}$: z časti vzorky po oddelení neamfoterných hydroxidov nadbytkom NaOH. pozitívna reakcia:

1. s $[Fe(CN)_6]^{4-}$
2. s $[Hg(SCN)_4]^{2-}$ a $CoCl_2$ modrá kryšt. zraz.

Dôkaz $Ba^{2+}$ a $Ca^{2+}$, po oddelení katiónov ťažkých kovov s $(NH_4)_2S$. Filtrát sa skúšal: so zried. $H_2SO_4$ biela zr., s $(COOH)_2$ - nereag. (neprítomnosť $Ca^{2+}$).

Dôkaz $Ba^{2+}$ pozitívny: 1. s $K_2Cr_2O_7$ žlt. zr. $BaCrO_4$

2. plameň. sk. zelené sf.

Dôkaz $Mg^{2+}$ po oddelení ostatných iónov kovov s $(NH_4)_2S$ a $(NH_4)_2CO_3$. Vo filtráte reakcie $Mg^{2+}$ negatívne.

Záver: Vzorka 1. obsahuje $Hg^{2+}$, $Zn^{2+}$ a $Ba^{2+}$.

# 3. KVANTITATÍVNA CHEMICKÁ ANALÝZA

## 3.1. V Š E O B E C N Á  Č A S Ť

Chemické metódy kvantitatívnej chemickej analýzy sú založené na využití analytických reakcií medzi stanovovanou látkou a skúmadlom (reagens) za veľmi presne definovaných podmienok.

Chemické reakcie, využiteľné na stanovenie obsahu hľadanej zložky, tzv. analytické chemické reakcie, musia splniť prísne kritériá.

1. Priebeh analytickej chemickej reakcie musí byť, pri dodržaní podmienok, **jednoznačný**. Využívajú sa predovšetkým také reakcie, pri ktorých je reakčná rovnováha posunutá v prospech vzniku produktov do tej miery, že reakcia prebieha prakticky jedným smerom. Ak je reakcia, ktorá je využívaná ako analytická, vratná, tak sa musia upraviť podmienky tak, aby sa chemická rovnováha ustálila vždy pri rovnakom pomere reakčných zložiek.

2. Reakcia musí prebiehať **dostatočne rýchlo** (sekundy, alebo zlomky sekúnd).

3. Reakcia musí byť tzv. **kvantitatívna**; to znamená, že množstvo stanovovanej látky, ktoré nezreagovalo pri analytickej reakcii, nie je používanou metodikou zistiteľné. Pri bežných analýzach je toto množstvo menšie, ako je citlivosť použitých analytických váh ($10^{-4}$ - $10^{-5}$ g).

Z toho vyplýva, že pri kvantitatívnej analýze musíme upraviť podmienky reakcie (teplota, množstvo a pomer reagujúcich zložiek, koncentrácia roztokov, acidita prostredia atď.) tak, aby sa vplyv nežiaducich rovnováh eliminoval.

Aj v kvantitatívnej chemickej analýze sa podľa stanovovanej látky uplatňujú chemické rovnováhy:

a) protolytické

b) komplexotvorné

c) zrážacie

d) oxidačno-redukčné

Na zistenie množstva hľadanej zložky sa používajú postupy, pri ktorých sa merajú dve základné fyzikálne veličiny a to **hmotnosť** a **objem**.

Kvantitatívna chemická analýza sa tradične delí na:

1. **vážkovú analýzu** (gravimetriu), založenú na zrážacích reakciách. Odmeriava sa hmotnosť presne definovaných zlúčenín obsahujúcich hľadanú zložku (váženie).

2. **odmernú analýzu** (volumetriu), pri ktorej sa uplatňujú všetky typy chemických rovnováh. Odmeriava sa objem roztoku titrantu.

Aby sa zo stechiometrie chemickej reakcie a údajov nameraných veličín dal vypočítať obsah hľadanej zložky, majú jednotlivé pracovné postupy chemických analýz tvar presne predpísaného pracovného návodu, v ktorom sú zohľadnené všetky požiadavky na analytické reakcie, ako aj koncentračné a aciditné pomery. Len prísne dodržanie pracovného predpisu môže viesť k úspešnej analýze.

V kvantitatívnej analýze je nevyhnutné dodržiavať základné pravidlá:

1. používať iba chemikálie čistoty p.a. (pro analysi), na prípravu roztokov používať viacnásobne predestilované rozpúšťadlá;

2. ako primárne štandardy používať chemikálie čistoty p.a., ešte prečistené a skladované podľa predpisu;

3. štandardy, vzorky a produkty analýzy odvažovať na analytických váhach, používať ciachované závažie, dodržať predpísaný postup pri vážení;

4. analyzovať reprezentatívne vzorky, odobraté a skladované predpísaným spôsobom, zabezpečiť, aby v priebehu skladovania nedochádzalo k zmene zloženia vzorky;

5. nikdy neanalyzovať celú vzorku, vždy ponechať časť vzorky na kontrolné analýzy;

6. na odmeriavanie objemu používať ciachované nádoby, pracovať pri predpísanej teplote;

7. dôsledne dodržiavať predpísaný pracovný postup, čistotu použitých nádob, materiálov a pracovného prostredia;

8. robiť vždy opakované parelelné analýzy - najmenej tri, o analýze a výsledkoch vyhotoviť písomný doklad.

Najdôležitejšou operáciou, ktorá predchádza vlastné meranie je odber vzorky, jej skladovanie a úprava pred analýzou. Zásady a pra-

covné postupy pre odber vzorky, prípravu priemernej (reprezentatívnej) vzorky, uvedenie vzorky do roztoku atď. sú uvedené v častiach 1.3.2., 1.3.3..

Vlastnej analýze predchádzajú spravidla orientačné analýzy, pri ktorých sa vyberá optimálna metóda stanovenia a určuje sa približný obsah jednotlivých zložiek.

**Nezávislá, presná analýza** sa začína **vždy** od návažku vzorky, resp. referenčnej látky (štandardu).

### 3.1.1. VÁHY A VÁŽENIE

Jednou z najdôležitejších operácií, od ktorej podstatne závisí výsledok v kvantitatívnej chemickej analýze je váženie. K základným údajom, ktoré charakterizujú váhy, patrí maximálna hmotnosť, ktorú možno na váhach odvážiť (váživosť) a presnosť váženia deklarovaná výrobcom. V bežných analytických laboratóriách sa používajú dva druhy váh: technické váhy a analytické váhy.

#### T e c h n i c k é (p r e d v a ž o v a c i e) v á h y

Technické váhy sú jednomiskové tlmené automatické váhy. Po položení predmetu na misku váh sa na osvetlenej stupnici priamo odčíta hmotnosť predmetu s presnosťou 0,1 až 0,01 g.

Na technických váhach sa vážia látky, z ktorých sa pripravujú roztoky skúmadiel, pomocné roztoky a chemikálie na prípravu odmerných roztokov, ktoré nemajú charakter primárneho štandardu. Na technických váhach sa zisťuje aj približná hmotnosť predmetov pred ich vážením na analytických váhach. Preto sa označujú aj ako predvažovacie váhy.

#### A n a l y t i c k é v á h y

Keď od presnosti a správnosti odváženia látky závisí výsledok analýzy, musí sa váženie uskutočniť s maximálnou presnosťou. Presné

váženia sa robia na analytických váhach. Na analytických váhach sa vždy odvažuje:

1. časť vzorky na analýzu (návažok vzorky),
2. vyžíhané tégliky a hmotnosť produktu v gravimetrických analýzach,
3. primárne štandardy na prípravu alebo stanovenie presnej koncentrácie odmerných roztokov.

Analytické váhy sú veľmi citlivý prístroj: u bežne používaných typov je váživosť 200 g a presnosť ± 0,1 mg. Aby sa dosiahla deklarovaná presnosť, treba dodržať určité podmienky.

Váhy musia byť chránené pred otrasmi, preto sa umiestňujú na pevné konzoly v miestnosti chránenej pred korozívnymi vplyvmi a výkyvmi teploty. Skrinka, v ktorej sú uzavreté, ich chráni pred prachom a prievanom. Musí byť nastavená vo vodorovnej polohe. Skrinka sa otvára len na čas potrebný na položenie váženého predmetu alebo závažia na misky váh.

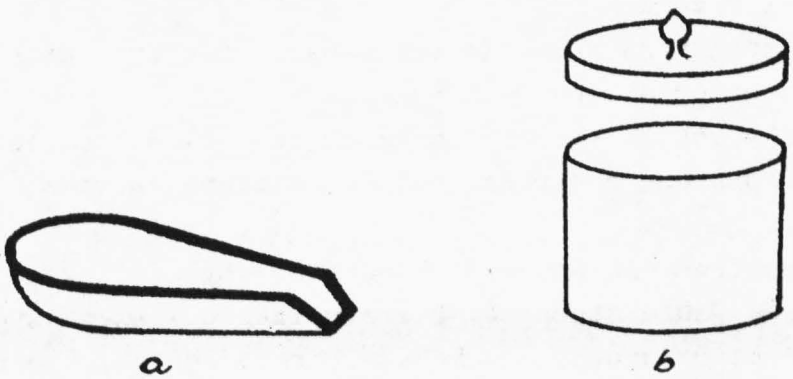
Váhy sú opatrené aretačným zariadením. Všetky úkony na váhach sa robia pri z a a r e t o v a n ý c h v á h a c h. Odaretovanie sa robí pri zavretej skrinke váh len na zistenie nulovej alebo rovnovážnej polohy.

Misky váh i vážené predmety musia byť suché a čisté. Na očistenie misiek od prachu, prípadne spadnutých látok sa používa vlasový štetec. Vážené predmety majú mať rovnakú teplotu ako váhy: horúce (napr. tégliky) sa nechajú vychladnúť v exsikátore, studené sa postavia do skrinky váh až do vyrovnania teploty (asi 10 minút). Na misky ich kladieme kliešťami, z á v a ž i a s a b e r ú v ž d y p i n z e t o u .

Navažované látky nesmú prísť do styku s miskami váh. Vážia sa vždy v nádobách (nikdy nie na papieri): látky stále na vzduchu na lodičkách, alebo hodinových sklíčkach; prchavé, alebo hygroskopické v uzavretých odvažovačkách (viď obr.8.).

Na trhu sú rôzne typy analytických váh. Najnovšie typy sú jednomiskové plnoautomatické analytické váhy (i semimikrováhy s presnosťou ± 0,01 mg a mikrováhy s presnosťou ± 0,001 mg) s digitálnym údajom hmotnosti. Rovnovážny stav sa realizuje mechanicky alebo elektronicky. Zatiaľ sa ešte bežne používajú tlmené mechanické, poloautomatické alebo automatické váhy. Pri obidvoch typoch sa nulová a rovnovážna poloha odčítava na stupnici s rozsahom -10 až + 10 mg (pri niektorých

typoch - 5 až + 5 mg), ktorá sa osvieti po odaretovaní váh. Na stupnicu sa premieta poloha vahadla ako tmavá, alebo svetlá stopa.




Obr. 8.
a - odvažovacia lodička; b - odvažovačka so zábrusovým vekom

**Poloautomatické váhy** sú dvojmiskové. Na ľavú misku sa kladie vážený predmet, na pravú závažia v hodnotách celých gramov. Zlomkové závažia s hodnotami desatín a stotín gramu sú vo forme krúžkov zavesené na pákovom mechanizme. Otáčaním kotúčov na pravej strane váh, na ktorých je vyznačená hmotnosť závaží, sa zavesujú na rameno váh. Tisíciny a desaťtisíciny gramu sa odčítajú po odaretovaní a ustálení rovnovážnej polohy na stupnici, pričom hodnoty na strane + sa pripočítajú k hodnote závaží, hodnoty na strane - sa od hodnoty závažia odčítajú.

**Automatické váhy** sú jednomiskové. Pri týchto sú aj závažia s hodnotami celých gramov (desiatok i stoviek) zavesené na pákach a zavesujú sa na rameno váh otáčaním príslušných kotúčov na pravej strane váh tak isto, ako zlomkové závažia. Tisíciny a desaťtisíciny gramu sa odčítajú po ustálení na stupnici, rovnako ako u váh poloautomatických.

## V á ž e n i e  n a  a n a l y t i c k ý c h  v á h a c h

**Upozornenie.** Na cvičeniach môže študent vážiť len na váhach, ktoré dostal pridelené na začiatku cvičenia. Pred každým vážením sa presvedčí, či sú váhy v poriadku, čo potvrdí podpisom do hárku pri

váhach. Prípadne zistené závady nesmie odstraňovať sám, ale ich zahlási asistentovi.

**Postup pri vážení:**

1. Pred vážením na analytických váhach zistíme približnú hmotnosť predmetu na predvažovacích váhach.

2. Na analytických váhach skontrolujeme, či nie sú zaťažené: misky musia byť prázdne a otočné kotúče na pravej strane musia byť na nule.

3. Váhy opatrne odaretujeme a necháme ustáliť. Svetelná stopa sa musí ustáliť na nule stupnice, alebo blízko 0. Ak sa svetelná stopa vychyľuje až mimo stupnice, váhy zaaretujeme a poruchu zahlásime asistentovi. Malé odchýlky skorigujeme mechanickým posunom stupnice a váhy zaaretujeme. Ak sa nulová poloha nedá týmto spôsobom upraviť, nahlási sa to asistentovi, ktorý váhy nastaví.

4. Do stredu misky (u poloautomatických ľavej) položíme predvážený predmet. Na druhé rameno váh dáme hodnotu závaží, ktorá sa rovná hmotnosti zistenej na predvažovačkách. Postupujeme v poradí najskôr celé gramy (u poloautomatických kladieme príslušné závažia pinzetou na pravú misku, u automatických zavesujeme krúžkové závažia otočením kotúčov na pravej strane váh), potom desatiny a stotiny gramu zavesením príslušných krúžkových závaží. Ovládacie gombíky musíme otáčať pomaly, pri prudkom otáčaní môže závažie vypadnúť zo závesu.

5. Váhy č i a s t o č n e o d a r e t u j e m e a zistíme kam smeruje výchylka. Ak sa vychyľuje až mimo stupnice k hodnotám + váhy zaaretujeme a pridáme najbližšie vyššie závažie, ak k hodnotám - uberieme najbližšie nižšie závažie. Takto pokračujeme dovtedy, až vidíme, že sa svetelná značka ustáli v rámci stupnice. Len potom váhy odaretujeme úplne a necháme ustáliť rovnovážnu polohu.

6. Spočítame hodnotu závaží na miske, zavesených krúžkových závaží a hodnoty na stupnici, pričom dieliky stupnice označené číslom sú mg, neoznačenie dieliky desatiny mg. Výsledok zapíšeme do pracovného zošita.

7. Zaaretujeme váhy, odložíme závažia i vážený predmet a po odaretovaní prekontrolujeme nulovú polohu. Len potom môžeme odísť z váhovne.

P o s t u p  p r i  v á ž e n í  v z o r k y

V praxi je len málokedy potrebné presne odvážiť celkom určité (vypočítané, alebo udané) množstvo. Návažok vzorky alebo primárneho štandardu sa môže pohybovať v určitom rozmedzí okolo vypočítanej hodnoty, len jeho hmotnosť musíme odvážiť presne, teda na štyri desatinné miesta gramu. V návodoch na analýzu sa preto bežne používa výraz: "... odvážiť presne okolo", alebo "presne asi...". Takéto návažky sa vážia tzv. diferenčným spôsobom, ktorý je pomerne rýchly.

**Diferenčné váženie.** Na predvažovacích váhach sa odváži na lodičku potrebné množstvo látky. Potom sa odváži presná hmotnosť lodičky s látkou na analytických váhach a hodnota sa zapíše. Návažok látky sa opatrne vysype do kadičky (POZOR! - **nevytierať štetcom**) a zváži sa hmotnosť lodičky i s prípadným zvyškom látky. Rozdiel obidvoch vážení je hmotnosť návažku látky.

V prípade, ak je potrebné navážiť presne celkom určité množstvo látky, používa sa **priamy spôsob** váženia. Najprv sa presne odváži odvažovačka. Potom sa na váhy pridá závažie zodpovedajúce návažku vzorky a postupne sa pridáva vzorka až do dosiahnutia rovnovážneho stavu. Z odvažovačky sa vzorka pomocou striekačky kvantitatívne spláchne vhodným rozpúšťadlom do nádobky, v ktorej sa rozpustí. Podmienka je, že v použitom rozpúštadle musí byť látka dokonale rozpustná. Tento spôsob váženia je veľmi pracný a zdĺhavý, a preto sa používa len v nutných prípadoch: napr.pri navažovaní látok na prípravu tlmivých roztokov s presne definovanou hodnotou pH.

## 3.1.2. ODMERIAVANIE OBJEMU, ODMERNÉ NÁDOBY

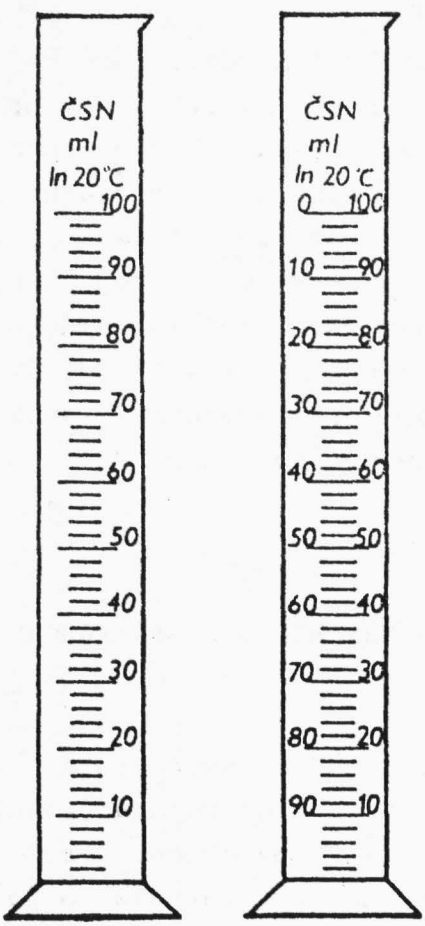
Odmeriavanie objemu tekutín (kvapalín a plynov) je jedna z najdôležitejších operácií pri chemických analýzach. Veľká väčšina chemických analýz sa uskutočňuje v roztokoch. Predovšetkým pri metodikách odmernej analýzy je presné odmeriavanie objemov roztokov základným predpokladom úspešnej analýzy a spoľahlivosti metodiky.

Na odmeriavanie objemov sa používajú špeciálne nádoby, súhrnne nazvané o d m e r n é  n á d o b y, ktorých objem je známy. Podľa po-

žiadaviek presnosti analýzy a metodiky volíme príslušné odmerné nádoby.

Odmerné nádoby sú najčastejšie zhotovené zo skla, na špeciálne účely z kremenného skla alebo plastov. Objem, ktorý vymedzuje priestor odmernej nádoby , je na nádobe vyznačený značkou, vyrytou do nádoby pri kalibrácii.

Nakoľko objem tekutín závisí od teploty, sú odmerné nádoby kalibrované pri definovanej teplote, ktorá je na odmernej nádobe zreteľne vyznačená pri údaji o objeme nádoby. Najčastejšie je to 20° C, tzv. laboratórna teplota. Túto teplotu musíme pri odmeriavaní objemu dodržiavať. Horúce kvapaliny musíme nechať vychladnúť, studené nechať zahriať v temperovacom kúpeli, kým nedosiahnu požadovanú teplotu a až potom ich môžeme preliať do odmernej nádoby.




Obr. 9.
Odmerné valce

Pri deklarovanej teplote odmerné nádoby tiež sušíme po umývaní; napr. sklenené odmerné nádoby sa nesmú pri sušení zahrievať v sušiarni, nakoľko by sa mohol zmeniť ich objem v dôsledku rozťažnosti skla. Odmerné nádoby sušíme len voľne pri laboratórnej teplote.

V odmerných nádobách nerozpúšťame tuhé látky, ani nezrieďujeme koncentrované kyseliny (ani v odmerných valcoch), pretože pri rozpúšťaní sa vyvíja alebo spotrebováva teplo. Tieto úkony robíme v kadičke; v odmerných nádobách môžeme iba odmeriavať objem, prípadne ďalej riediť už zriedené roztoky.

Odmerné nádoby sa kalibrujú na doliatie - označenie IN, alebo na vyliatie - označenie EX. Presnosť kalibrácie sa označuje ako trieda A, B (príp. I, II).

Na kalibrovanej odmernej nádobe musia byť uvedené tieto údaje: objem, teplota kalibrácie, spôsob kalibrácie, (IN, EX) a trieda presnosti (A, B). Ďalej tam býva uvedená norma a výrobca.

## O d m e r n é  v a l c e

Sú to valcovité nádoby, takmer po celej dĺžke delené na dieliky. Vyrábajú sa s výlevkou, alebo zábrusovou zátkou pre objemy 5 ml až 2 000 ml. Ich presnosť je malá, používajú sa **na približné** odmeriavanie objemov kvapalín a roztokov.

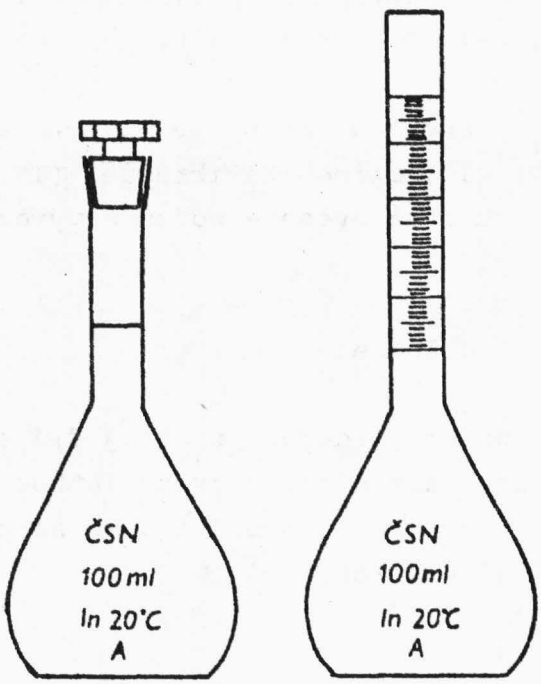
## O d m e r n é  b a n k y

Sú to nádoby hruškovitého tvaru s predĺženým úzkym hrdlom. Po celom obvode hrdla je kalibračná značka, ktorá vymedzuje objem odmernej banky. Odmerné banky sú určené **na presné** odmeriavanie objemov kvapalín a roztokov. Môžu sa použiť aj na presné zrieďovanie už zriedených roztokov. Vyrábajú sa pre objemy 5 ml až 2 000 ml po celistvých násobkoch objemov a sú kalibrované na doliatie - IN. Na špeciálne účely sa vyrábajú odmerné banky, ktoré majú nad základnou značkou na hrdle ešte ďalšiu kalibrovanú časť.

### Plnenie odmernej banky

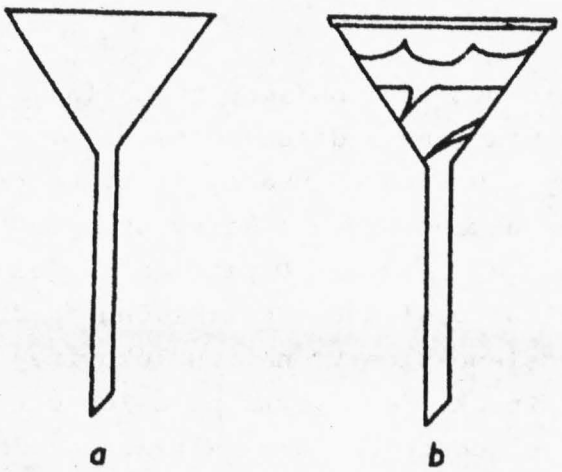
Odmerné banky sa plnia pomocou lievika s dlhou stopkou. Lievik upevníme na stojane tak, aby stopka lievika siahala pod kalibračnú

značku odmernej banky. Hrdlo banky nad značkou musí byť suché, vysušíme ho filtračným papierom. Kvapalinu, vytemperovanú na kalibračnú teplotu, prelejeme po tyčinke cez lievik do banky takmer po značku tak, aby sa nenamočil koniec lievika. Potom lievik opatrne vyberieme a zvyšok kvapaliny doplníme pipetou po kvapkách tak, aby sa dolná hladina menisku presne kryla so značkou na hrdle banky. Na odstránenie paralaxnej chyby musíme mať kalibračnú značku odmernej banky vo výške očí a značka sa musí javiť ako úsečka.

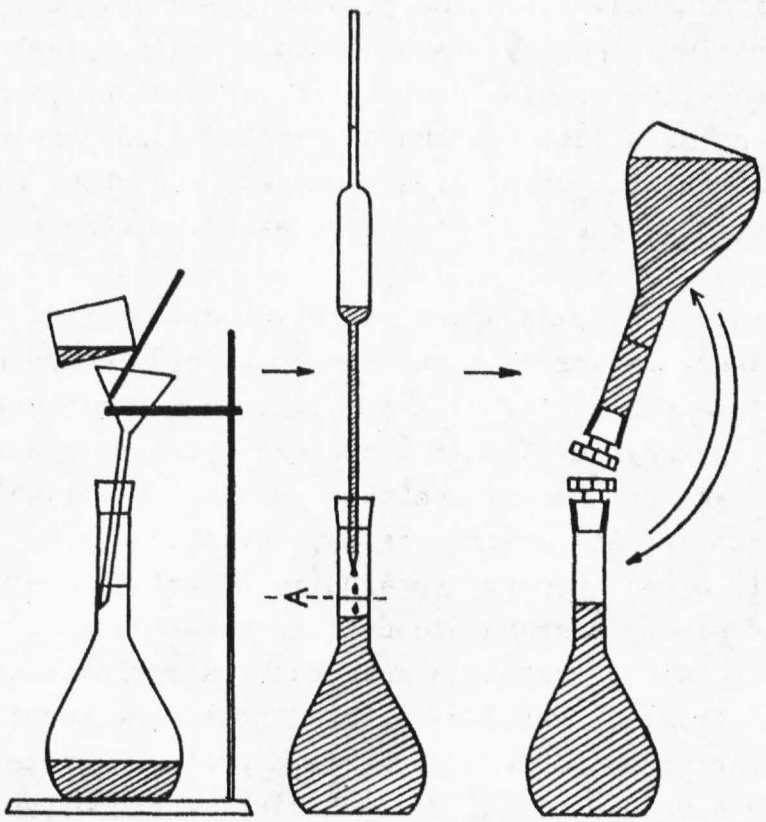



Obr. 10.
Odmerné banky

Pri ďalšom zrieďovaní už zriedených roztokov prelejeme roztok po tyčinke cez lievik do odmernej banky podľa horeuvedeného postupu. Kadičku trikrát opláchneme rozpúšťadlom a tieto podiely rozpúšťadla prelejeme do banky cez lievik. Rozpúšťadlom opláchneme aj lievik a banku dáme vytemperovať do kúpeľa. Napokon doplníme posledný podiel rozpúšťadla pipetou. Banku zazátkujeme tesniacou zátkou a obsah dokonale premiešame viacnásobným obrátením banky hore dnom (pridržíme zátku !).




Obr. 11.
Analytické lieviky: a) obyčajný;
b) rýchlofiltračný




Obr. 12.
Plnenie odmernej banky, miešanie roztoku
v odmernej banke

## P i p e t y

Na odmeriavanie menších objemov kvapalín a roztokov používame pipety. Vyrábajú sa nedelené a delené pipety.

**Nedelené pipety** sú odmerné nádoby v tvare trubičky, na jednom konci vytiahnuté do úzkeho hrotu s malým otvorom. Vyrábajú sa spravidla pre objemy 0,5 až 100 ml. Pipety od objemu 5 ml vyššie majú strednú časť valcovito rozšírenú. Kalibračnú značku, vymedzujúcu objem pipety, majú nedelené pipety na trubičkovitej časti pri nezahrotenom konci pipety. Značka je vyrytá po celom obvode trubičky. Nedelené pipety (pipety s jednou značkou) slúžia na odmeranie jedného objemu kvapaliny, uvedeného na pipete spolu s kalibračnou teplotou.

Pipety sú kalibrované na vyliatie - EX. Objem kvapaliny odmeriame tak, že obsah pipety necháme **samovoľne** vytiecť a do tohoto objemu sa započítava aj kvapka, ktorá sa do 15 sekúnd utvorí v špičke pipety.

Postup pri **odmeriavaní objemu pipetou** (pipetovanie):

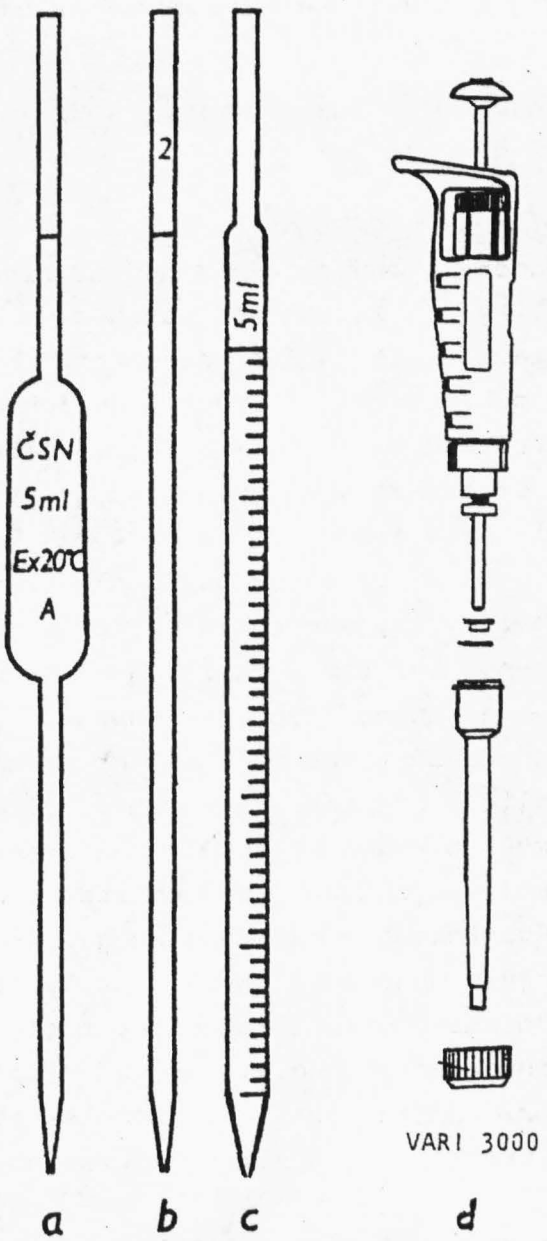
Pred odmeraním kvapaliny alebo roztoku najprv pipetu vypláchneme. Z roztoku oddelíme menšiu časť (napr. do kadičky), ponoríme hrot pipety a nasajeme malú časť roztoku do pipety. Horný koniec uzatvoríme ukazovákom a vnútorné steny pipety omyjeme roztokom. Roztok použitý na opláchnutie vylejeme do odpadu; takto vypláchneme pipetu tri razy.

Pri napĺňaní pipety nasajeme kvapalinu alebo roztok mierne nad značku, ukazovákom uzatvoríme horný koniec pipety, dolný koniec pipety utrieme filtračným papierom (kvapky, ktoré sú na vonkajšej stene pipety). Potom opatrným uvoľnením ukazováka spustíme hladinu kvapaliny po značku tak, aby dolný meniskus kvapaliny splýval s vyrytou značkou na pipete. Pipetu držíme stále vo zvislej polohe a značku máme vo výške očí. Obsah pipety vyprázdnime do pripravenej nádoby tak, že oprieme hrot pipety o stenu nádoby a necháme roztok z pipety voľne vytiecť, počkáme asi 20 sekúnd a ešte raz sa dotkneme steny nádoby, aby kvapalina stiekla. Kvapalina, ktorá zostala v zahrotenej časti pipety do deklarovaného objemu nepatrí, a preto sa nesmie vyfúknuť. Pipety sa nikdy nevyfukujú, ani keď ich čistíme alebo vyplachujeme !

Pipety s jednou značkou sú po poškodení hrotu na presné odmeriavanie objemu nepoužiteľné , preto s nimi treba veľmi opatrne zaobchádzať!

Zriedkavejšie sa používajú nedelené pipety, ktoré majú vymedzený objem dvoma značkami - hore a dolu na pipete. Objem odmeriavame vypustením kvapaliny od hornej značky po dolnú.

V poslednom čase sa vyrábajú rôzne typy špeciálnych násadcov na pipety, ktoré umožňujú do pipety roztoky nasávať. To má veľký význam z hygienického hľadiska a pri pipetovaní toxických roztokov.




Obr.13.
Pipety: a,b) nedelené; c) delené;
d) dávkovacia jednorázová

**Delené pipety** majú tvar trubice, ktorá je na jednom konci vytiahnutá do hrotu. Na delených pipetách je takmer po celej dĺžke vyrytá stupnica s označením objemov; zvykne byť delená na mililitre a zlomky mililitrov. Delené pipety sa vyrábajú väčšinou pre objemy 1 až 25 ml a používajú sa na odmeriavanie rôznych objemov kvapaliny.

Delené pipety sú menej presné ako nedelené, a preto sa používajú na odmeriavanie pomocných roztokov. Na presnejšie odčítanie objemu sa vyrábajú delené pipety s tzv. Schellbachovým pruhom (pozri ďalej text - byrety).

## B y r e t y

Sú to odmerné nádoby tvaru rovnej dlhej trubice, takmer po celej dĺžke delené na dieliky. Sú zakončené zábrusovým kohútom, alebo gumennou hadičkou s tlačkou. Sú určené na presné odmeriavanie objemu kvapalín, ktorý sa pohybuje v určitých medziach (napr. medzi 10,0 a 20,0 ml a pod.). Vyrábajú sa s objemom 10, 25 a 50 ml, s delením po 0,05 až 0,1 ml. Pre semimikro a mikroanalýzu sa vyrábajú mikrobyrety s objemom 1, 2 a 5 ml, delené po 0,01 až 0,02 ml. Veľmi presné byrety sú úradne ciachované a majú vyryté značky podľa presných pravidiel.

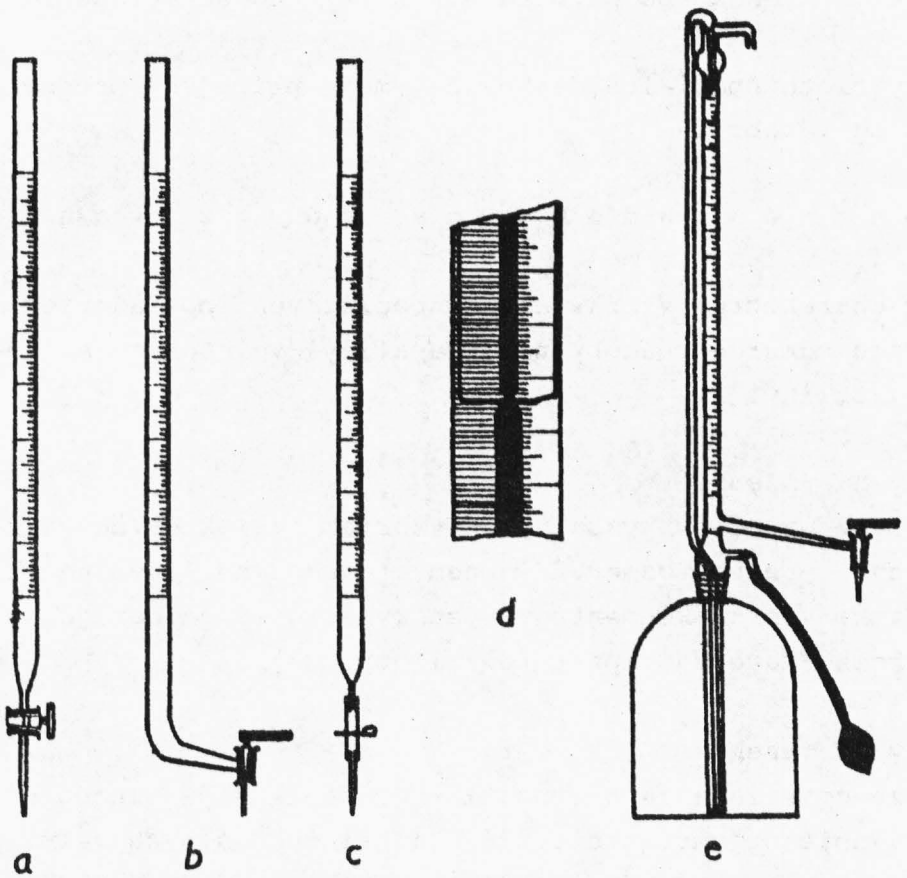
Vnútorné steny byrety omyjeme roztokom pred tým, než byretu naplníme. Po naplnení nesmú byť v byrete žiadne vzduchové bublinky.

Roztok z byrety je nutné vypúšťať pomaly, po uzavretí kohúta počkať aspoň 30 sekúnd a až potom odčítať objem na stupnici byrety. Polohu menisku kvapaliny odčítame na byrete vo výške očí tak, aby spodná hladina menisku splývala so značkou na byrete. Iba v prípade odmeriavania tmavo zafarbených roztokov odčítame horný okraj menisku kvapaliny (napr. pri roztokoch jódu alebo manganistanu draselného).

Na lepšie odčítanie objemu na byrete sa vyrábajú tzv. Schellbachove byrety. Tieto majú oproti stupnici biele pozadie s tmavým (zvyčajne modrým) pruhom uprostred. V dôsledku uplatnenia optického javu lomu svetla sa pri odčítaní na tejto byrete javí meniskus kvapaliny ako dotyk dvoch protichodných klinov - užšieho a širšieho (pozri obr. 14).

Racionálnosť obsluhy byriet, najmä ich plnenia, podstatne zvyšujú tzv. automatické byrety (obr. 14). Pôsobením pretlaku vzduchu - stlačením balónika - sa byreta naplní roztokom zo zásobnej nádoby tvoriacej súčasť byrety a to až do rozšírenej časti nad nulovou znač-

kou byrety. Po zrušení pretlaku vzduchu stečie prebytočný roztok postrannou trubičkou späť do zásobnej nádoby a hladina roztoku v byrete sa automaticky nastaví na nulovú značku.




Obr. 14.
Byrety: a,b) s kohútom; c) s tlačkou; d) odčítanie objemu na byrete so Schelbachovým pruhom; e) automatická byreta

## Odmeriavanie veľmi malých objemov kvapalín

Na odmeriavanie veľmi malých objemov kvapalín - poriadkovo mikrolitrov - sa používajú špeciálne pipety a byrety. Na princípe injekčnej striekačky sú konštruované mikropipety a mikrobyrety typu Hamilton. Sú to dávkovače, kde pohyb piesta je ovládaný mikrometrickou skrutkou. Na dávkovanie veľmi malých objemov môžu byť delené na zlomky µl.

Na jednorázové dávkovanie malých objemov kvapalín sa používajú špeciálne vzduchotesné mikropipety s kónickou koncovkou (pozri obr. 13). Pohyb piesta je ovládaný pružinou, pri napĺňaní pipety sa kvapalina nasaje do utesneného priestoru, z ktorého sa stlačením tlačidla vytlačí.

Všetky tieto špeciálne dávkovače majú pripojený presný popis na používanie od výrobcu.

## Odmerné nádoby na odvažovanie

Podľa charaketru vzorky alebo špeciálnych požiadaviek analýzy sa používajú odmerné nádoby na kvapaliny, v ktorých sa odmeriava hmotnosť kvapaliny.

### Pipety na váženie

Sú určené na odber kvapalných vzoriek, pri ktorých sa z rôznych dôvodov nedá presne odmerať objem (agresívne, dýmavé kvapaliny a pod.). Napr. vzorky koncentrovaných kyselín sa odoberajú a odvažujú pomocou Lungeho-Rayovej pipety (pozri obr. 23).

### Byrety na váženie

Pretože odmeriavanie hmotnosti - váženie - je omnoho presnejšie ako odmeriavanie objemu, používajú sa pri špeciálnych veľmi presných stanoveniach byrety na váženie. Tieto v sebe spájajú výhody odmerných stanovení - dávkovanie skúmadla ku stanovovanej vzorke - s presnosťou váženia. Pri odmerných nádobách na váženie sa hmotnosť odobratej kvapaliny určuje diferenčným spôsobom z rozdielu hmotnosti nádoby naplnenej kvapalinou a hmotnosti nádoby po vypustení časti alebo celého množstva kvapaliny z odmernej nádoby.

## Meranie objemu plynu

Na meranie objemu plynu ako vzorky na analýzu sa používajú plynomerné pipety. Na meranie objemu plynu ako produktu chemickej analytickej reakcie sa používajú plynomerné byrety.

Sú to rúrky, z oboch strán uzatvorené dokonale tesniacimi kohútmi. Plynomerné byrety majú na valcovitej časti stupnicu na odčítanie objemu plynu a sú cez kohút spojené s uzatvárajúcou kvapalinou.

## 3.2. V Ý P O Č T Y  V  K V A N T I T A T Í V N E J  A N A - L Ý Z E  A  M A T E M A T I C K É  S P R A C O V A N I E  V Ý S L E D K O V  A N A L Ý Z

Záverečnou operáciou kvantitatívnej analýzy je matematické spracovanie nameraných dát a výpočet výsledku stanovenia.

Cieľom kvantitatívnej analýzy je získať výsledok, ktorý sa podľa možnosti čo najbližšie priblíži ku skutočnej hodnote meranej veličiny. Na to je potrebné optimálne voliť pracovný postup, vybrať metodiku a v neposlednom rade správne vyhodnotiť získané údaje a vyjadriť výsledky.

### 3.2.1. VÝPOČTY S PRIBLIŽNÝMI ČÍSLAMI

Pri kvantitatívnej analýze meriame veličiny, ktorých presné hodnoty spravidla nepoznáme a merania sú vždy zaťažené určitou chybou. Veľkosť chyby môže byť veľmi rôzna, ale aj výsledky presných meraní vyjadrujú približné hodnoty veličín.

Číselné údaje, ktoré sme získali meraním veličiny sú tzv. **p r i b l i ž n é  č í s l a.**

Pri výpočtoch s približnými číslami platia pravidlá, ktoré je nutné dodržiavať, aby sa pri výpočtových operáciách nevnášali do výsledku ďalšie chyby.

Je ustáleným zvykom udávať výsledky analýz takým spôsobom, aby číselný údaj mal o jedno desatinné miesto viac, než je počet desatinných miest, ktorých presnosť môžeme zaručiť.

Predposledné desatinné miesto je zaručené a spoľahlivosť merania musíme vyjadriť správnym zápisom čísla. Teda objem presne desať mililitrov, odmeraný na byrete, musí byť zapísaný 10,00 ml.

Pri jednotlivých postupoch kvantitatívnej analýzy je normami stanovená spoľahlivosť merania (pozri kapitoly 3.1.1. Váženie a 3.1.2. Odmeriavanie objemu) a táto skutočnosť sa pri jednotlivých pracovných návodoch analýz, ako aj pri výpočtoch výsledkov analýz berie do úvahy ako samozrejmosť.

## P l a t n é  č í s l i c e

Číslice, ktoré sú potrebné na obsadenie požadovaného počtu desatinných miest pre vyjadrenie hodnoty veličiny, sú platné číslice. Platné číslice sú číslice 1,2,3,... až 9, nula je platná číslica len ak sa nachádza uprostred čísla, alebo na konci čísla. Napr. v údajoch hmotnosti 5,2095 g alebo 5,2900 g sú nuly platné číslice, ale v údaji 0,0529 kg nuly slúžia len na označenie polohy desatinnej čiarky; ak vhodne zvolíme jednotku veličiny, môžeme nuly vynechať t.j. 52,9 g.

## Z a o k r ú h ľ o v a n i e  a  v ý p o č t y  s  p r i b l i ž n ý m i  č í s l a m i

Hodnoty veličín získané meraním, resp. výsledky výpočtov udávame na toľko desatinných miest - ani viac ani menej -, aby predposledná číslica bola zaručená. Teda návažok na analytických váhach s presnosťou na 0,1 mg udávame ako 2,9200 g a nie 2,920 g ani 2,92 g.

Ak pri výpočtoch dostaneme čísla s väčším počtom desatinných miest, výsledné číselné údaje zaokrúhlime na správny počet platných číslic.

Najbežnejšie je vyjadrovanie výsledku pomocou štyroch platných číslic, napr. 0,3945 g; 28,32%.

Pravidlá pri zaokrúhľovaní:

Všetky príklady zaokrúhľovania uvádzame ako zaokrúhľovanie na štyri platné číslice.

1. Posledná ponechaná číslica platného čísla sa nemení, ak nasledujúca číslica je menšia ako 5 - zaokrúhľovanie nadol. Napr. 0,92374 zaokrúhlime na 0,9237.

2. Poslednú číslicu platného čísla zväčšíme o jeden, ak nasledujúca číslica, ktorá sa po zaokrúhlení už neuvádza, je číslica 6 až 9 - zaokrúhľovanie nahor. Teda číslo $3,4527.10^{-3}$ zaokrúhlime na $3,453.10^{-3}$.

3. Ak číslica, ktorá sa v zaokrúhlenom čísle neuvádza je 5 a na ďalšom desatinnom mieste je akákoľvek číslica rôzna od nuly, zaokrúhľuje sa nahor. Číslo $1,34753.10^{-2}$ zaokrúhlime na $1,348.10^{-2}$.

4. Ak číslica, ktorá sa v zaokrúhlenom čísle neuvádza je 5 a na ďalšom desatinnom mieste je nula, zaokrúhľuje sa konvenčne tak, aby vzniklo párne číslo. Číslo 284,750 zaokrúhlime na 284,8; číslo 284,450 zaokrúhlime na 284,4.

Namerané hodnoty veličín nezaokrúhľujeme. Pokiaľ máme k dispozícii kalkulačku s dostatočne veľkým počtom desatinných miest, nezaokrúhľujeme ani medzivýsledky výpočtov, ale až konečný výsledok.

Ak je potrebné zaokrúhľovať medzivýsledky, tak pri vykonávaní základných aritmetických operácií platia nasledujúce pravidlá:

1. Pri sčítaní a odčítaní zaokrúhlime každý číselný údaj na toľko platných číslic, ako má najmenej presný údaj.

Teda súčet 12,492 + 11,95 + 5,4972 napíšeme a vyčíslime ako 12,49 + 11,95 + 5,50 = 29,94.

2. Pri násobení a delení zaokrúhlime každý údaj tak, aby počet platných číslic bol o jedno väčší ako má najmenej presný údaj. Tak zaokrúhlime aj výsledok.

Teda súčin 2,95 x 4,392 x 7,9834 napíšeme a vyčíslime ako 2,95 x 4,392 x 7,983 = 103,431.

3. Pri umocňovaní a odmocňovaní výsledok zaokrúhlime na taký počet platných číslic, ako má najmenej presný údaj.
Napr. $(2,43.10^{-2})^2 = 5,9049.10^{-4}$ zaokrúhlime na $5,90.10^{-4}$.

4. Pri logaritmovaní čísla má mať mantisa logaritmu aspoň toľko platných číslic, ako má logaritmované číslo; používame najmenej štyrmiestne logaritmy čísiel. Teda $-\log 4,6.10^{-3} = -(0,66276 - 3) =$ 2,33724 zaokrúhlime na 2,34.

Konečný výsledok zaokrúhlime na toľko platných číslic, koľko má najmenej presný údaj výpočtu. Pokiaľ možno nezaokrúhľujeme medzi výsledky výpočtov, ale až konečný výsledok.

### 3.2.2. VÝPOČTY VO VÁŽKOVEJ ANALÝZE

Pri stanovení obsahu látky A, ktorá je hľadanou zložkou vzorky, metódou vážkovej analýzy, premeníme látku A chemickými a fyzikálnymi pracovnými postupmi na presne definované chemické indivíduum, jeho hmotnosť zisťujeme vážením.

Zo stechiometrie chemických reakcií vyplýva pomer látkových množstiev hľadanej zložky a váženej látky, zvanej produkt. Na základe týchto údajov môžeme vypočítať obsah hľadanej zložky.

Všeobecne ak pri reakcii:

$$aA + bB = A_aB_b$$

stanovujeme obsah látky A a vážime produkt $A_aB_b$, je pomer látkových množstiev:

$$\frac{n(A)}{n(A_aB_b)} = \frac{a}{1} \; ; \qquad \frac{n(A)}{n(A_aB_b)} = \frac{m(A)}{M(a)} \cdot \frac{M(A_aB_b)}{m(A_aB_b)}$$

Z týchto vzťahov vyjadríme hmotnosť stanovovanej zložky A:

$$m(A) = a \cdot \frac{M(A)}{M(A_aB_b)} \cdot m(A_aB_b)$$

Pomer molových hmotností hľadanej zložky a váženej látky násobený pomerom látkových množstiev sa nazýva **vážkový prepočítavací faktor - gravimetrický faktor $f_g$** a je uvedený v chemických tabuľkách.

$$f_g = \frac{n(A)}{n(A_aB_b)} \cdot \frac{M(A)}{M(A_aB_b)} = a \cdot \frac{M(A)}{M(A_aB_b)}$$

$$m(A) = f_g \cdot m(A_aB_b)$$

Ak poznáme návažok vzorky, môžeme výsledok analýzy, t.j. obsah hľadanej zložky A vyjadriť hmotnostným zlomkom, alebo hmotnostným percentom.

$$w(A) = \frac{m(A)}{\text{návažok}} ; \qquad \% A = w(A) \cdot 100$$

P r í k l a d

Vo vzorke s obsahom horečnatej soli máme stanoviť obsah horčíka. Roztokom dihydrogenfosforečnanu amónneho vyzrážame fosforečnan amónnohorečnatý, vyžíhame a vážime difosforečnandihorečnatý.

$$Mg^{2+} + NH_4^+ + HPO_4^{2-} = (NH_4)MgPO_4 + H^+$$

$$2\ MgNH_4PO_4 \xrightarrow{\text{žíhanie}} Mg_2P_2O_7 + 2\ NH_3 + H_2O$$

$A_r$ (Mg) = 24,305; $M_r$ ($Mg_2P_2O_7$) = 222,553

Molové hmotnosti sú: M(Mg) = 24,305 g/mol;
$M(Mg_2P_2O_7)$ = 222,553 g/mol

Pomer látkových množstiev stanovovaného Mg a váženej formy $Mg_2P_2O_7$ vyplýva z oboch reakcií:

$$\frac{n(Mg^{2+})}{n((NH_4)MgPO_4)} = \frac{1}{1} ; \qquad \frac{n((NH_4)MgPO_4)}{n(Mg_2P_2O_7)} = \frac{2}{1} ;$$

$$\frac{n(Mg)}{n(Mg_2P_2O_7)} = \frac{2}{1}$$

Navážili sme 1,0251 g vzorky, rozpustili vo vode a po pridaní $NH_4Cl$ sme vyzrážali roztokom $(NH_4)_2HPO_4$. Zrazeninu sme odfiltrovali, premyli a vyžíhali do konštantnej hmotnosti. Hmotnosť vyžíhaného produktu $Mg_2P_2O_7$ bola $m(Mg_2P_2O_7)$=0,4732 g. Látkové množstvo Mg je:

$$n(Mg) = 2\ n(Mg_2P_2O_7)$$

Hmotnosť Mg je:

$$m(Mg) = 2 \cdot \frac{M(Mg)}{M(Mg_2P_2O_7)} \cdot m(Mg_2P_2O_7)$$

Gravimetrický faktor (možno vyhľadať v tabuľkách) je:

$$f_g = 2\,\frac{M(Mg)}{M(Mg_2P_2O_7)} = 2\,.\frac{24{,}305\ g/mol}{222{,}553\ g/mol} = 0{,}2184$$

$$m(Mg) = 0{,}2184\ .\ 0{,}4732\ g = 0{,}1034\ g$$

Hmotnostný zlomok Mg vo vzorke je:

$$w(Mg) = \frac{0{,}1034\ g}{1{,}0251\ g} = 0{,}1008;$$

hmotnostné percento Mg vo vzorke je 10,08% Mg.

### 3.2.3. VÝPOČTY V ODMERNEJ ANALÝZE

Pri stanovení obsahu hľadanej látky A, ktorá je zložkou vzorky, metódami odmernej analýzy odmeriavame objem štandardného roztoku. Zo stechiometrie chemickej reakcie pri odmernom stanovení vyplýva pomer látkových množstiev látok, ktoré sa na reakcii zúčastňujú.

Všeobecne ak pri reakcii

$$aA + bB = cC + dD$$

stanovujeme obsah látky A titráciou odmerným roztokom látky B, môžeme vyjadriť pomer látkových množstiev:

$$\frac{n(A)}{n(B)} = \frac{a}{b}$$

Tento pomer sa nazýva titračný prepočítavací faktor $f_t$.

Pomocou údajov látkovej koncentrácie roztoku látky B - c(B) objemu odmerného roztoku spotrebovaného pri titrácii - V(B), môžeme vypočítať látkové množstvo látky A, hmotnosť látky A, ako aj ďalšie údaje.

Látkové množstvo stanovovanej látky A je:

$$n(A) = \frac{a}{b} \cdot n(B) , \qquad n(A) = \frac{a}{b} \cdot c(B) \cdot V(B) ;$$

hmotnosť hľadanej látky A vo vzorke je:

$$m(A) = n(A) \cdot M(A).$$

Ak poznáme návažok vzorky, môžeme vypočítať hmotnostný zlomok látky A vo vzorke.

Ak bola vzorka s obsahom látky A kvapalná, môžeme vypočítať látkovú a hmotnostnú koncentráciu látky A vo vzorke.

Pri výpočtoch v odmernej analýze udávame objemy odmerných roztokov v jednotke l i t e r .

P r í k l a d y

1. **Príprava odmerného roztoku**

Máme pripraviť 2 litre odmerného roztoku kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciou c(HCl)= 0,2 mol/l. Máme k dispozícii koncentrovanú HCl s obsahom 36% HCl, $\varrho$ = 1,18 g/ml.
$M_r$(HCl) = 36,461; molová hmotnosť HCl je M(HCl) = 36,461 g/mol.

Látková koncentrácia HCl je

$$c(HCl) = \frac{n(HCl)}{V}$$

látkové množstvo HCl, ktoré potrebujeme je

$$n(HCl) = 0,2 \text{ mol/l} \cdot 2 \text{ l} = 0,4 \text{ mol},$$

hmotnosť HCl potrebná na prípravu roztoku je

$$m(HCl) = M(HCl) \cdot n(HCl) = 36,461 \text{ g/mol} \cdot 0,4 \text{ mol} = 14,58 \text{ g}.$$

Hmotnostný zlomok koncentrovanej HCl je w(HCl) = 0,36; pre prípravu roztoku s požadovanou koncentráciou potrebujeme z koncentrovanej HCl navážiť návažok $m_{konc.}$, ktorý určíme nasledovne:

$$w(HCl) = \frac{m(HCl)}{m_{konc.}} \quad , \qquad m_{konc.} = \frac{m(HCl)}{w(HCl)}$$

$$m_{konc.} = \frac{14,58\ g}{0,36} = 40,51\ g\ HCl$$

Koncentrovaná HCl s hmotnostným zlomkom w(HCl) = 0,36 má hustotu $\varrho$ = 1,18 g/ml, objem koncentrovanej HCl potrebný pre prípravu požadovaného roztoku vypočítame takto:

$$\varrho = \frac{m}{V} \quad , \qquad V_{konc} = \frac{m_{konc.}}{\varrho_{konc.}}$$

$$V_{konc.} = \frac{40,51\ g}{1,18\ g/ml} = 34,3\ ml$$

V odmernom valci odmeriame 34,3 ml 36% HCl a opatrne vlejeme do asi 1,5 l destilovanej vody, po vychladnutí doplníme objem na 2 l a premiešame.

## 2. Stanovenie presnej koncentrácie odmerného roztoku - štandardizácia

Máme stanoviť presnú koncentráciu odmerného roztoku kyseliny chlorovodíkovej, ktorej približná koncentrácia je cca 0,2 mol/l. Primárny štandard je bezvodý uhličitan sodný.
$M_r(Na_2CO_3)$ = 105,989; molová hmotnosť $Na_2CO_3$ je:
$M(Na_2CO_3)$ = 105,989 g/mol.

Pri štandardizácii roztoku HCl na návažok štandardu vypočítame návažok $Na_2CO_3$ pre predpokladaný objem spotreby odmerného roztoku (vhodne zvolíme byretu na titráciu).

a) **Výpočet návažku $Na_2CO_3$**

Z rovnice reakcie: $Na_2CO_3 + 2\ HCl = 2\ NaCl + H_2O + CO_2$ vyplýva pomer látkových množstiev - titračný faktor $f_t$

$$f_t = \frac{n(Na_2CO_3)}{n(HCl)} = \frac{1}{2}$$

Na predpokladaný objem 20 ml, t.j. 0,02 l je látkové množstvo HCl:

$n(HCl) = c(HCl).V(HCl) = 0,2\ mol/l\ .\ 0,02\ l = 4.10^{-3}\ mol$

Látkové množstvo $Na_2CO_3$, ktoré potrebujeme pre stanovenie je:

$$n(Na_2CO_3) = \frac{1}{2}\ n(HCl) = \frac{1}{2}\ .\ 4.10^{-3}\ mol = 2.10^{-3}\ mol;$$

ďalej vypočítame hmotnosť $Na_2CO_3$ potrebnú pre jedno stanovenie:

$m(Na_2CO_3) = M(Na_2CO_3).n(NaCO_3)$

$m(Na_2CO_3) = 105,989\ g/mol.2.10^{-3}mol = 0,2120\ g$

Na analytických váhach navážime diferenčne návažok okolo 0,2120 g.

**b) Stanovenie presnej koncentrácie odmerného roztoku HCl**

L á t k o v á  k o n c e n t r á c i a

Podľa rovnice stanovenia uvedenej pod bodom a) a na základe výpočtu návažku primárneho štandardu $Na_2CO_3$ sme uskutočnili tri paralelné stanovenia.

Skutočné návažky $Na_2CO_3$ a k nim prislúchajúce spotreby odmerného roztoku HCl boli:

| $m(Na_2CO_3)$: | V(HCl): |
|---|---|
| 1. 0,2092 g | 1. 19,58 ml |
| 2. 0,2243 g | 2. 20,94 ml |
| 3. 0,2154 g | 3. 20,04 ml |

Výpočty:

1. návažok: látkové množstvo $Na_2CO_3$ je:

$$n(Na_2CO_3) = \frac{m(Na_2CO_3)}{M(Na_2CO_3)} = \frac{0,2092\ g}{105,989\ g/mol} = 1,9738.10^{-3}\ mol$$

tomu zodpovedá látkové množstvo HCl:

$$n(HCl) = 2\ n(Na_2CO_3) = 2.1,9738.10^{-3}\ mol = 3,9476.10^{-3}\ mol$$

Príslušná spotreba HCl na 1. návažok $Na_2CO_3$ bola 0,01958 l. Stanovená látková koncentrácia roztoku HCl je:

$$c(HCl) = \frac{n(HCl)}{V(HCl)} = \frac{3,9476.10^{-3}\ mol}{19,58.10^{-3}\ l} = 0,2016\ mol/l$$

2. návažok:

$$n(Na_2CO_3) = \frac{0,2243\ g}{105,989\ g/mol} = 2,1163.10^{-3}\ mol$$

$$n(HCl) = 2\ .2,1163.10^{-3}\ mol = 4,2325.10^{-3}\ mol$$

$$c(HCl) = \frac{4,2325.10^{-3}\ mol}{20,94.10^{-3}\ l} = 0,2021\ mol/l$$

3. návažok:

$$n(Na_2CO_3) = \frac{0,2154\ g}{105,989\ g/mol} = 2,0323.10^{-3}\ mol$$

$$n(HCl) = 2\ .\ 2,0323.10^{-3}\ mol = 4,0646.10^{-3}\ mol$$

$$c(HCl) = \frac{4,0646.10^{-3}\ mol}{20,04.10^{-3}\ l} = 0,2028\ mol/l$$

Vypočítame priemernú hodnotu presnej látkovej koncentrácie odmerného roztoku HCl: $\bar{c}(HCl) = 0,2022\ mol/l$

Poznámka:

V praxi ešte niekde pretrváva spôsob udávať presnú látkovú koncentráciu odmerných roztokov pomocou tzv. faktora odmerného roztoku a približnej koncentrácie (uvádza to aj doposiaľ platná norma vo farmácii ČsL 4).

Tento faktor je podiel presnej a približnej koncentrácie odmerného roztoku (odlišný od horeuvedeného faktora titrácie!).

Pre náš roztok HCl

$$f_{HCl} = \frac{0,2022\ mol/l}{0,2\ mol/l} = 1,0110$$

Pri takomto zápise presnej koncentrácie odmerného roztoku treba presne uviesť: máme roztok HCl s približneou koncentráciou 0,2 mol/l a faktorom f = 1,0110,
pričom platí: c(HCl) = 0,2 mol/l . 1,0110 = 0,2022 mol/l

H m o t n o s t n á  k o n c e t r á c i a

Ak poznáme hodnotu látkovej koncentrácie roztoku, môžeme vypočítať jeho hmotnostnú koncentráciu.

Hmotnostná koncentrácia je definovaná:

$$\varrho(HCl) = \frac{m(HCl)}{V(HCl)}, \qquad \varrho(HCl) = \frac{n(HCl) \cdot M(HCl)}{V(HCl)} = c(HCl) \cdot M(HCl)$$

Výpočet pre uvedený roztok HCl, ktorého látková koncentrácia je c(HCl) = 0,2022 mol/l:
v objeme 1 liter roztoku je látkové množstvo:

n(HCl) = 0,2022 mol/l . 1 l = 0,2022 mol

a hmotnostná koncentrácia tohto roztoku je:

$\varrho$ (HCl) = 0,2022 mol/l .36,461 g/mol = 7,3641 g/l.

## 3. Výpočet výsledku odmerného stanovenia

### a) Priame odmerné stanovenie

Pri priamom odmernom stanovení presne odmeriavame objem štandardného roztoku skúmadla, ktoré reaguje s hľadanou zložkou vzorky tzv. priama titrácia.

Obsah hľadanej zložky sa vypočíta z údajov látkovej koncentrácie a objemu odmerného roztoku skúmadla, spotrebovaného pri titrácii, pričom stechiometriu príslušnej chemickej reakcie vyjadruje faktor titrácie.

P r í k l a d

Máme stanoviť obsah bezvodej kyseliny šťaveľovej v tuhej vzorke. Jej obsah máme vyjadriť hmotnostným percentom. Využijeme oxidačno-redukčnú odmernú metódu manganometriu.

Pri manganometrickej titrácii v kyslom prostredí prebieha reakcia:

$$2\ MnO_4^- + 5\ (COO^-)_2 + 16\ H^+ = 2\ Mn^{2+} + 10\ CO_2 + 8\ H_2O$$

$M_r(COOH)_2 = 90,036;$

molová hmotnosť $(COOH)_2$ je $M(COOH)_2 = 90,036$ g/mol

Pomer látkových množstiev - titračný faktor - vyplýva z rovnice stanovenia

$$f_t = \frac{n(COOH)_2}{n(KMnO_4)} = \frac{5}{2}$$

Na analýzu sme naváţili 0,6097 g vzorky s obsahom kyseliny šťaveľovej, rozpustili v destilovanej vode a objem doplnili v odmernej banke na 100 ml.

Po premiešaní sme do troch titračných baniek odpipetovali 3 x 20,00 ml, podľa návodu sme pridali kyselinú sírovú a titrovali odmerným roztokom manganistanu draselného s koncentráciou $c(KMnO_4) = 0,0213$ mol/l. Paralelné spotreby odmerného roztoku boli:

1. 22,30 ml; 2. 22,26 ml; 3. 22,32 ml

Výpočet:

Priemerná spotreba $\bar{V}(KMnO_4) = 22,29$ ml.

Pomer látkových množstiev - titračný faktor - vyplýva z rovnice stanovenia

$$f_t = \frac{n(COOH)_2}{n(KMnO_4)} = \frac{5}{2}$$

Látkové množstvo $(COOH)_2$, zodpovedajúcej priemernej spotrebe odmerného roztoku $KMnO_4$ je:

$$n(COOH)_2 = \frac{5}{2}\, n(KMnO_4) = \frac{5}{2}\, c(KMnO_4) \,.\, V(KMnO_4)$$

$$n(COOOH)_2 = \frac{5}{2} .0,0213 \text{ mol/l} \,.\, 22,29.10^{-3}\text{l} = 1,1869.10^{-3} \text{ mol}$$

Tomu zodpovedajúca hmotnosť $(COOH)_2$ je:

$m((COOH)_2) = n((COOH)_2).M((COOH)_2)$

$m((COOH)_2) = 1,1869.10^{-3}\text{mol}.90,036 \text{ g/mol} = 0,1069 \text{ g}$

Obsah $(COOH)_2$ v 100 ml roztoku je : 0,1069 g . 5 = 0,5345 g (pipetovali sme 20 ml zo 100 ml).

Obsah bezvodej kyseliny šťaveľovej vo vzorke, vyjadrený ako hmotnostný zlomok v percentách je:

$$w((COOH)_2) = \frac{0{,}5345\ g}{0{,}6097\ g} \cdot 100\% = 87{,}67\%$$

b) **Nepriame odmerné stanovenie - titrácia ekvivalentného množstva produktu chemickej reakcie so vzorkou**

Pri reakcii stanovovanej látky so skúmadlom vzniká ekvivalentné množstvo produktu. Množstvo produktu stanovíme následne titráciou štandardným roztokom iného skúmadla.

Obsah hľadanej zložky vo vzorke vypočítame z údajov titrácie - látkovej koncentrácie a objemu odmerného roztoku - podľa stechiometrie príslušných chemických reakcií.

P r í k l a d

Máme roztok chromanu draselného, je potrebné stanoviť jeho látkovú a hmotnostnú koncentráciu. Využijeme oxidačno- redukčnú metódu, nepriamu jodometriu. Pri reakcii chromanových iónov s jodidom draselným vzniká elementárny jód, jeho množstvo, ktoré je ekvivalentné množstvu chromanových iónov sa stanoví titráciou odmerným roztokom tiosíranu sodného.

$$6\ I^- + 2\ CrO_4^{2-} + 16\ H^+ = 3\ I_2 + 2\ Cr^{3+} + 8\ H_2O$$
$$I_2 + 2\ S_2O_3^{2-} = 2\ I^- + S_4O_6^{2-}$$

Pomery látkových množstiev uvedených reakcií:

$$\frac{n(K_2CrO_4)}{n(I_2)} = \frac{2}{3}, \qquad \frac{n(I_2)}{n(Na_2S_2O_3)} = \frac{1}{2}$$

$M_r(K_2CrO_4)$=194,198 ; molová hmotnosť $M(K_2CrO_4)$=194,198 g/mol

Z roztoku $K_2CrO_4$ sme odpipetovali do troch titračných baniek po 20,00 ml. Podľa návodu sme pridali pevný KI, okyslili kyselinou chlorovodíkovou a vylúčený $I_2$ sme titrovali odmerným roztokom $Na_2S_2O_3$, $c(Na_2S_2O_3)$ = 0,05708 mol/l.

Paralelné spotreby odmerného roztoku boli:
1. 24,35 ml; 2. 24,45 ml; 3. 24,40 ml

**Výpočet:**

Priemerná spotreba bola $\bar{V}(Na_2S_2O_3) = 24,40$ ml.
Látkové množstvo $K_2CrO_4$, zodpovedajúce priemernej spotrebe odmerného roztoku $Na_2S_2O_3$ podľa horeuvedených reakčných rovníc je:

$$n(K_2CrO_4) = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{2} \; n(Na_2S_2O_3)$$

$$n(K_2CrO_4) = \frac{1}{3} \; c(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3)$$

$$n(K_2CrO_4) = \frac{1}{3} .0,05708 \text{ mol/l}.24,40.10^{-3} \text{ l} = 4,6425.10^{-4} \text{ mol}$$

Stanovená látková koncentrácia roztoku $K_2CrO_4$ je (pipetovali sme 20,00 ml na jedno stanovenie):

$$c(K_2CrO_4) = \frac{n(K_2CrO_4)}{V(K_2CrO_4)} = \frac{4,6425.10^{-4}\text{mol}}{20.10^{-3} \text{ l}} = 2,3213.10^{-2} \text{ mol/l}$$

Hmotnostnú koncentráciu roztoku $K_2CrO_4$ vypočítame:

$$\varrho(K_2CrO_4) = \frac{m(K_2CrO_4)}{V(K_2CrO_4)} = c(K_2CrO_4) \cdot M(K_2CrO_4)$$

$$\varrho(K_2CrO_4) = 2,3213.10^{-2} \text{ mol/l} \cdot 194,198 \text{ g/mol} = 4,5079 \text{ g/l}$$

c) **Spätné odmerné stanovenie**

Pri spätnom odmernom stanovení pridáme ku vzorke známy prebytok štandardného roztoku, po prebehnutí reakcie so stanovovanou zložkou vzorky stanovíme nezreagovanú časť odmerného roztoku iným štandardným roztokom vhodne voleného skúmadla.

Obsah hľadanej zložky vzorky vypočítame z rozdielu látkových množstiev štandardného roztoku pridaného v prebytku a jeho nezreagovaného podielu.

P r í k l a d

Máme stanoviť obsah uhličitanu vápenatého vo vzorke. Využijeme spätnú acidobázickú odmernú metódu.

Ku vzorke $CaCO_3$ pridáme presne známy prebytok odmerného roztoku kyseliny chlorovodíkovej - $HCl_I$; prebehne reakcia, pri ktorej časť HCl zreaguje so vzorkou:

$$CaCO_3 + 2\ HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

Podiel kyseliny chlorovodíkovej, ktorý je v nadbytku stanovíme titráciou odmerným roztokom NaOH a vyjadríme ako $HCl_{II}$:

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$

$M_r(CaCO_3) = 100,09$; molová hmotnosť $M(CaCO_3)=100,09$ g/mol.

Pomery látkových množstiev vyplývajú z rovníc reakcií:

$$\frac{n(CaCO_3)}{n(HCl)} = \frac{1}{2}, \quad \frac{n(HCl)_{II}}{n(NaOH)} = \frac{1}{1}$$

$$n(HCl) = n(HCl)_I - n(HCl)_{II}$$

Na analýzu sme navážili 0,1271 g vzorky s obsahom $CaCO_3$. V titračnej banke sme k návažku pridali 50,00 ml odmerného roztoku HCl c(HCl) = 0,1002 mol/l a roztok sme povarili.

Po ochladení sme nadbytok HCl titrovali odmerným roztokom NaOH, c(NaOH) = 0,0993 mol/l, spotreba bola 24,98 ml.

Ku vzorke $CaCO_3$ sme pridali látkové množstvo $HCl_I$:

$n(HCl)_I = c(HCl) \cdot V(HCl) = 0,1002$ mol/l . 0,05 l

$n(HCl)_I = 5,0100.10^{-3}$ mol

So vzorkou nezreagovalo látkové množstvo $HCl_{II}$:

$n(HCl)_{II} = n(NaOH) = c(NaOH) \cdot V(NaOH)$

$n(HCl)_{II} = 0,0993$ mol/l . 0,02498 l $= 2,4805.10^{-3}$ mol

Rozdiel $n(HCl)_I - n(HCl)_{II}$ je látkové množstvo kyseliny chlorovodíkovej, ktoré zreagovalo s $CaCO_3$:

$n(HCl) = 5,0100.10^{-3}$ mol - $2,4805.10^{-3}$ mol $= 2,5295.10^{-3}$ mol.

Podľa rovnice stanovenia je látkové množstvo $CaCO_3$:

$$n(CaCO_3) = \frac{1}{2} \quad n(HCl)$$

$$n(CaCO_3) = \frac{1}{2} \; 2{,}5295.10^{-3} \text{ mol} = 1{,}2648.10^{-3} \text{ mol}$$

Hmotnosť $CaCO_3$ vo vzorke je:
$m(CaCO_3) = n(CaCO_3) \; . \; M(CaCO_3)$
$m(CaCO_3) = 1{,}2648.10^{-3}$ mol . 100,09 g/mol = 0,1266 g
Obsah $CaCO_3$ vo vzorke, vyjadrený ako hmotnostný zlomok v percentách je:

$$w(CaCO_3) = \frac{0{,}1266 \text{ g}}{0{,}1271 \text{ g}} \; . \; 100 \; \% = 99{,}61\%$$

d) **Nepriame odmerné stanovenie s generovaním reakčného skúmadla**

Málo stále reakčné skúmadlo sa kvantitatívne generuje v titračnej banke za prítomnosti vzorky tak, aby skúmadlo bolo v nadbytku voči stanovovanej látke. Po prebehnutí reakcie so stanovovanou zložkou vzorky sa nezreagovaná časť skúmadla stanoví titráciou so štandardným roztokom iného, vhodne voleného skúmadla.

P r í k l a d

Máme stanoviť hmotnosť kyseliny salicylovej (o-hydroxybenzoová) vo vzorke. Využijeme nepriamu bromometrickú metódu v nadväznosti so spätným jodometrickým stanovením.

$M_r$(kyselina salicylová) = 138,124;

M(kyselina salicylová) = 138,124 g/mol

Ku vzorke kyseliny salicylovej pridáme presne známy prebytok brómu - $(Br_2)_I$, ktorý sa vytvorí priamo v reakčnom prostredí reakciou odmerného roztoku bromičnanu draselného s bromidom draselným:

$$BrO_3^- + 5 \; Br^- + 6 \; H^+ = 3 \; Br_2 + 3 \; H_2O$$

$$\frac{n(Br_2)_I}{n(KBrO_3)} = \frac{3}{1}$$

Vznikajúci bróm reaguje s kyselinou salicylovou za vzniku tribrómfenolu, zároveň prebieha dekarboxylácia:

$$C_6H_4(OH)COOH + 3Br_2 = C_6H_2(OH)Br_3 + 3HBr + CO_2$$

$$\frac{n(\text{kys.salicyl})}{n(Br_2)} = \frac{1}{3}$$

Podiel brómu, ktorý nezreagoval s kyselinou salicylovou $-(Br_2)_{II}$ - stanovíme tak, že do reakčnej zmesi pridáme jodid draselný a vzniknuté ekvivalentné množstvo jódu stanovíme titráciou odmerným roztokom tiosíranu sodného:

$$Br_2 + 2\ I^- = I_2 + 2\ Br^-$$
$$I_2 + 2\ S_2O_3^{2-} = 2\ I^- + S_4O_6^{2-}$$

$$\frac{n(Br_2)_{II}}{n(I_2)} = \frac{1}{1} \qquad \frac{n(I_2)}{n(Na_2S_2O_3)} = \frac{1}{2}$$

Ku kvapalnej vzorke s obsahom kyseliny salicylovej sme v titračnej banke pridali 50,00 ml odmerného roztoku $KBrO_3$, $c(KBrO_3)$ = 0,01029 mol/l, ďalej sme podľa predpisu pridali KBr a okyslili roztokom HCl. Látkové množstvo $Br_2$ pridané ku vzorke v nadbytku je:

$$n(Br_2)_I = 3 \cdot n(KBrO_3) = 3 \cdot c(KBrO_3) \cdot V(KBrO_3)$$
$$n(Br_2)_I = 3 \cdot 0{,}01029\ \text{mol/l} \cdot 0{,}05\ \text{l} = 1{,}5435.10^{-3}\ \text{mol}$$

Po prebehnutí bromácie sme stanovili nadbytočný, nezreagovaný $Br_2$. Podľa predpisu sme pridali KI a vylúčené ekvivalentné množstvo $I_2$ sme stanovili titráciou odmerným roztokom $Na_2S_2O_3$, $c(Na_2S_2O_3)$= 0,07578 mol/l, spotreba $Na_2S_2O_3$ bola 22,92 ml.

Látkové množstvo $Br_2$, ktoré nezreagovalo je:

$$n(Br_2)_{II} = n(I_2) = \frac{1}{2}\, n(Na_2S_2O_3) = \frac{1}{2}\, c(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3)$$

$$n(Br_2)_{II} = \frac{1}{2} \cdot 0,07578 \text{ mol/l} \cdot 0,02292 \text{ l} = 8,6844.10^{-4} \text{ mol}$$

S kyselinou salicylovou zreagovalo látkové množstvo $Br_2$:

$$n(Br_2) = n(Br_2)_I - n(Br_2)_{II}$$

$n(Br_2) = 1,5435.10^{-3}$ mol - $8,6844.10^{-4}$ mol = $6,7506.10^{-4}$ mol
Látkové množstvo kyseliny salicylovej vo vzorke je:

$$n(\text{kys.salicyl}) = \frac{1}{3} n(Br_2) = \frac{1}{3} \cdot 6,7506.10^{-4} \text{ mol}$$

$n(\text{kys.salicyl}) = 2,2502.10^{-4}$ mol
Hmotnosť kyseliny salicylovej v analyzovanej vzorke je:
m(kys.salicyl) = n(kys.salicyl) . M(kys.salicyl)
m(kys.salicyl) = $2,2502.10^{-4}$ mol . 138,124 g/mol = 0,03108 g
Vzorka obsahuje 31,08 mg kyseliny salicylovej.

### 3.2.4. MATEMATICKO-ŠTATISTICKÉ SPRACOVANIE VÝSLEDKOV ANALÝZ

#### Presnosť a správnosť výsledkov analýz, klasifikácia chýb

Pri vyhodnocovaní výsledkov sa posudzuje presnosť analýzy a správnosť analýzy.

**Správnosť** analýzy môže byť definovaná ako zhoda medzi výsledkom stanovenia a skutočnou hodnotou veličiny.

**Presnosť** analýzy môže byť definovaná ako zhoda medzi výsledkami série stanovení tej istej veličiny.

**Správnosť** použitej analytickej metódy je možné overiť pomocou absolútnej metódy, alebo pomocou porovnávacej metódy.

Pri **absolútnej metóde** stanovujeme obsah látok, ktorých zloženie a stálosť presne poznáme - **primárne štandardy**. Na otestovanie metodiky a spoľahlivosti prístrojov stanovujeme vzorky so známym, ale pri každej analýze iným obsahom primárneho štandardu.

Pri **porovnávacej metóde** používame na testovanie sekundárne štandardy, ktorých zloženie presne poznáme a jednotlivé komponenty týchto štandardov boli stanovené pomocou správnych metodík.

**Presnosť** metódy vyhodnocujeme pomocou metód matematickej štatistiky a teórie chýb.

Snahou analytika je, aby získané výsledky analýzy boli správne a presné. Analytická metóda, ktorá poskytuje správne a presné výsledky je spoľahlivá.

Výsledky presné nemusia byť vždy správne. V praxi sú však často cennejšie výsledky presné, ktorých odchýlku od správnej hodnoty poznáme a môžeme ich korigovať ako výsledky nepresné, aj keď v priemere sa k správnej hodnote blížia.

Chyby, ktorými môžu byť zaťažené výsledky analýz, môžeme rozdeliť na sústavné a náhodné.

**Sústavné chyby** sú také, ktorých príčinu je možné zistiť a ich veľkosť stanoviť. Sú spôsobené napr. nepresnosťou prístrojov, znečistením použitých chemikálií, chybami metodiky.

Sústavné chyby majú vždy určitý smer, je to kladná alebo záporná odchýlka od správnej hodnoty veličiny. Dajú sa do značnej miery odstrániť zavedením korekcií.

**Náhodné chyby** sú spôsobené príčinami, ktoré nie je možné zistiť. Výskyt náhodných chýb spôsobuje rozdiely vo výsledkoch pri paralelných stanoveniach. Sú spravidla malé a podliehajú zákonom pravdepodobnosti.

Veľkou, tzv. hrubou chybou môže byť zaťažený ojedinelý výsledok zo série analýz. Takýto výsledok vylúčime zo súboru hodnotených dát (pozri ďalej).

Každý analytik sa snaží redukovať chyby na minimum. Sústavné chyby môžeme redukovať ak:

1. Na odmeriavanie hmotností používame kalibrované závažie, vážime na testovaných váhach, primerane citlivých ;
na odmeriavanie objemov používame kalibrované nádoby, pracujeme pri predpísanej teplote.

2. Robíme paralelné analýzy - najmenej tri.

3. Robíme kontrolné stanovenia na primárne štandardy.

4. Pri analýzach robíme slepý pokus (blank) - t.j. celý priebeh analýzy urobíme podľa predpisu, ale za neprítomnosti vzorky, výsledok slepého pokusu odčítame od výsledku analýzy.

5. Používame nezávislé metódy analýzy. Ak sa zhodujú výsledky analýz získaných dvoma radikálne odlišnými metódami, je veľmi pravdepodobné, že výsledok je správny.

Náhodné chyby nemôžeme odstrániť, výsledky paralelných analýz vyhodnocujeme pomocou metód matematickej štatistiky.

## Odchýlky správnosti a presnosti analýzy

**Odchýlku správnosti** analýzy vyjadruje **absolútna chyba:**

$$d = x - \mu$$

kde x je výsledok analýzy a $\mu$ je skutočná hodnota veličiny.

**Relatívna chyba** (udávaná v %) je:

$$e(\%) = \frac{d}{\mu} \cdot 100$$

Skutočnú hodnotu veličiny $\mu$ málokedy poznáme a lebo sa nedá experimentálne zistiť, nahradzujeme ju pri hodnotení výsledkov najpravdepodobnejšou hodnotou E(x).

Najlepším odhadom správnej hodnoty $\mu$ je **aritmetický priemer** $\bar{x}$

$$\bar{x} = \frac{\Sigma x_i}{n}, \qquad \Sigma x_i = x_1 + x_2 + ..... + x_n$$

Čím je väčší počet meraní, tým je aritmetický priemer lepším odhadom správnej hodnoty, je však veľmi citlivý na odľahlé, krajné hodnoty.

Niekedy sa používa ako odhad správnej hodnoty **medián** $\tilde{x}$, ktorý je definovaný ako stredná hodnota, zo všetkých nameraných hodnôt x, zoradených podľa veľkosti. Ak počet meraní n je párne číslo, medián sa vypočíta ako priemer dvoch stredných hodnôt. Medián je menej výdatným odhadom správnej hodnoty $\mu$, avšak jeho veľkosť nie je závislá na

krajných hodnotách. Väčší nesúlad aritmetického priemeru $\bar{x}$ a mediánu $\tilde{x}$ nasvedčuje, že niektorá z krajných hodnôt je zaťažená hrubou chybou.

**Odchýlku presnosti** jednotlivého merania možno vyjadriť vzťahom:

$$\Delta_i = x_i - \bar{x}$$

a **relatívnu odchýlku jednotlivého merania** (relatívnu chybu - udanú v %) ako :

$$\varepsilon\,(\%) = \frac{\Delta_i}{\bar{x}} \cdot 100$$

Súlad medzi výsledkami paralelných stanovení vyjadruje **stredná odchýlka:**

$$\bar{\Delta} = \frac{\Sigma \Delta_i}{n}$$

Presnosť série analýz vyjadruje **relatívna stredná odchýlka :**

$$\bar{\varepsilon}\,(\%) = \frac{\bar{\Delta}}{\bar{x}} \cdot 100$$

zvaná tiež **relatívna chyba priemeru.**

**Poznámka.** Sumy by sa mali správne písať ako $\sum_{i=1}^{n} x_i$, tu uvádzame skrátený zápis $\Sigma$ xi.

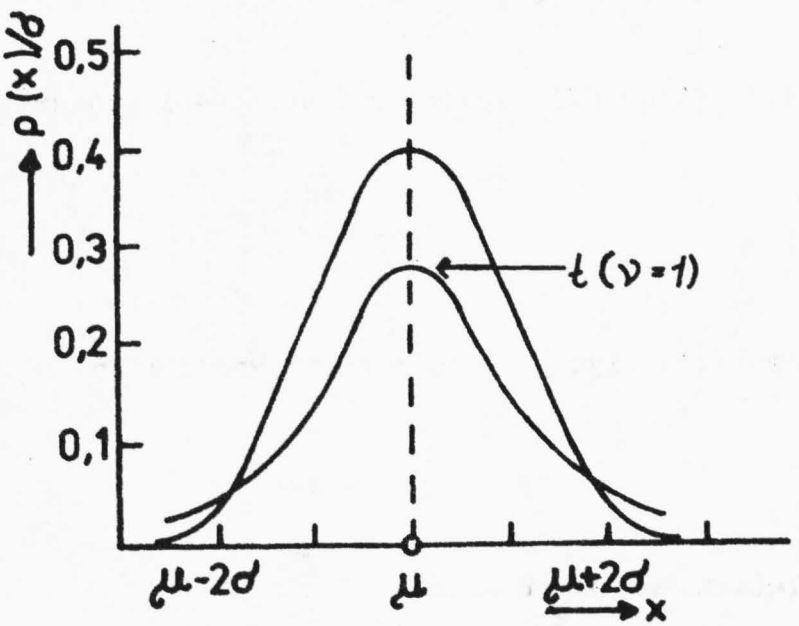
## P r a v d e p o d o b n o s ť  v ý s k y t u  n á h o d n ý c h  c h ý b,  s m e r o d a j n á  o d c h ý l k a

Ak uskutočníme sériu paralelných analýz vzorky, ktorej obsah poznáme, pri dostatočne veľkom počte stanovení zistíme, že výsledky majú určité rozdelenie (distribúciu). Pre merania zaťažené iba náhodnými chybami odvodil Gauss zákon tzv. **normálneho rozdelenia chýb.** Vy-

jaduje **pravdepodobnosť výskytu náhodnej** chyby pri veľmi veľkom počte opakovaných meraní ($n \to \infty$).

$$p(x) = \frac{1}{\sigma . \sqrt{2\pi}} . e^{\left\{-\frac{1}{2}.\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2\right\}}$$

Grafickým znázornením zákonitosti je symetrická krivka zvonovitého tvaru, charakterizovaná dvomi parametrami $\mu$ a $\sigma$ (obr. 15).




Obr. 15.
Gaussova krivka normálneho rozdelenia; krivka Studentovho rozdelenia $t(\nu = 1)$

$\mu$ je skutočná (očakávaná) hodnota výsledku a $\sigma$ je smerodajná odchýlka - šírka krivky, charakterizujúca nazhromaždenie výsledkov okolo $\mu$ (inflexný bod krivky).

Z priebehu Gaussovej krivky vyplývajú dôležité údaje o rozdelení výsledkov merania:

1. Najpravdepodobnejšie sú výsledky kde $x = \mu$.

2. Výskyt malých odchýliek od správnej hodnoty je omnoho početnejší ako výskyt veľkých odchýliek. V rozsahu $\mu \pm \sigma$ sa nachádza 68,3%

výsledkov, v rozsahu $\mu \pm 2\sigma$ 95,5% výsledkov a v rozsahu $\mu \pm 3\sigma$ 99,7% výsledkov.

3. Výsledky sú rovnomerne rozložené okolo správnej hodnoty, počet kladných a záporných odchýliek je rovnaký.

Gaussov zákon je limitný zákon, jeho podmienky v praxi nie sú splnené, avšak pre väčšinu analytických výsledkov toto rozdelenie vyhovuje. Taktiež väčšina javov v prírode má krivky rozdelenia (početnosti výskytu javu) tvarom podobné Gaussovej krivke.

Parametre $\mu$ a $\sigma$ spravidla nepoznáme a nahradzujeme ich odhadom.

Najlepší odhad skutočnej hodnoty $\mu$ je **aritmetický priemer** $\bar{x}$ (pre niektoré analýzy, napr. emisnú spektrálnu analýzu používame geometrický priemer).

Odhad hodnoty $\sigma$ je **smerodajná odchýlka priemeru s**

$$s = \sqrt{\frac{\Sigma \Delta_i^2}{n - 1}}$$

kde $\Delta_i = x_i - \bar{x}$ a $(n-1)$ je tzv. počet stupňov voľnosti.

Druhá mocnina smerodajnej odchýlky $s^2$ sa nazýva **rozptyl**.

Pre malý počet meraní $n \leq 10$ je vhodné počítať odhad smerodajnej odchýlky pomocou **rozpätia R**, ktoré je dané rozdielom najvyššej a najnižšej hodnoty výsledku v sérii meraní:

$$R = x_{max} - x_{min}$$

Odhad smerodajnej odchýlky pomocou rozpätia je daný:

$$s_R = k_n \cdot R$$

kde $k_n$ je koeficient oodvodený na základe matematicko-štatistických úvah pre malé súbory dát.

Smerodajná odchýlka priemeru je hodnota charakterizujúca presnosť (reprodukovateľnosť) použitej metódy.

Čím je jej hodnota menšia, tým je použitá metóda presnejšia.

Tabuľka 3
Koeficient $k_n$ pre výpočet $s_R$

| n | $k_n$ | n | $k_n$ |
|---|---|---|---|
| 2 | 0,8862 | 7 | 0,3698 |
| 3 | 0,5908 | 8 | 0,3512 |
| 4 | 0,4857 | 9 | 0,3367 |
| 5 | 0,4299 | 10 | 0,3249 |
| 6 | 0,3946 | | |

## Spracovanie analytických výsledkov, hodnotenie analytických postupov

Analytické pracovné postupy poskytujú série výsledkov, ktoré majú vo veľkej väčšine prípadov symetrické rozloženie okolo najpravdepodobnejšej hodnoty, tzv. normálne rozloženie. Pri ich vyhodnocovaní postupujeme nasledovne:

a) vypočítame aritmetický priemer a smerodajnú odchýlku, t.j. určíme parametre hodnoteného súboru dát ;

b) urobíme test na odľahlé hodnoty a podľa jeho výsledku prípadne vylúčime odľahlé hodnoty;

c) vypočítame interval spoľahlivosti aritmetrického priemeru.

Pri ďalšom hodnotení môžeme pomocou testov hodnotiť správnosť výsledkov analýzy, ako aj zhodnotiť výsledky rôznych analytických postupov, uskutočnených na vzorkách.

Hladina významnosti. Pravdepodobnosť hodnotenia údajov sa vyjadruje pomocou hladiny významnosti $\alpha$. Pravdepodobnosť sa udáva v percentách ako $(1-\alpha).100\%$. Intervaly, v ktorých sa udávajú hodnoty parametrov a výroky testov sa pri hodnotení výsledkov analýz udávajú najčastejšie s 95% pravdepodobnosťou; pri veľmi presných analýzach s 99% pravdepodobnosťou.

Hladine významnosti $\alpha = 0,05$ zodpovedá interval asi $\pm 2\sigma$.

## Vylučovanie odľahlých výsledkov

Ak je v sérii paralelných analýz ojedinelý výsledok zaťažený hrubou chybou, tento výsledok je **odľahlý** a je potrebné ho zo série vylúčiť a nezahrnúť do hodnotiacich výpočtov.

V analytickej praxi sa používajú dva typy testov na hodnotenie odľahlých výsledkov.

**Grubsov T - test** pre väčší počet paralelných stanovení.
Výsledky zoradíme podľa stúpajúcej hodnoty:

$$x_1 < x_2 \ldots\ldots < x_n$$

vypočítame hodnoty $T_1$ a $T_n$ za použitia smerodajnej odchýlky s:

$$T_1 = \frac{\bar{x} - x_1}{s} \cdot \sqrt{\frac{n}{n-1}}; \qquad T_n = \frac{x_n - \bar{x}}{s} \cdot \sqrt{\frac{n}{n-1}}$$

Hodnoty $T_1$ a $T_n$ porovnávame s kritickou hodnotou $T_\alpha$ pre dané n a zvolenú hladinu významnosti α. Ak $T_1$ alebo $T_n \geq T_\alpha$, výsledok je odľahlý a musíme ho vylúčiť (prípadne obidva).

Tabuľka 4
Kritické hodnoty $T_\alpha$ na vylučovanie odľahlých výsledkov

| n | $T_\alpha$ | |
|---|---|---|
| | Hladina významnosti | |
| | 0,05 | 0,01 |
| 7 | 2,093 | 2,265 |
| 8 | 2,172 | 2,374 |
| 9 | 2,237 | 2,464 |
| 10 | 2,294 | 2,540 |
| 11 | 2,343 | 2,606 |
| 12 | 2,387 | 2,663 |

**Q - test podľa Deana a Dixona** sa používa ak máme menší počet paralelných stanovení.

Výsledky zoradíme podľa stúpajúcej hodnoty a vypočítame $Q_1$ a $Q_n$ za použitia variačného rozpätia R:

$$Q_1 = \frac{x_2 - x_1}{R} \; ; \qquad Q_n = \frac{x_n - x_{n-1}}{R}$$

Hodnoty $Q_1$ a $Q_n$ porovnávame s kritickou hodnotou $Q_\alpha$ pre dané n a zvolenú hladinu významnosti $\alpha$.

Ak je $Q_1$ alebo $Q_n \geq Q_\alpha$ je testovaný výsledok odľahlý a je potrebné ho vylúčiť.

Tabuľka 5
Kritické hodnoty $Q_\alpha$ na vylučovanie odľahlých výsledkov

| n | $Q_\alpha$ | |
|---|---|---|
| | Hladina významnosti 0,05 | 0,01 |
| 3 | 0,941 | 0,988 |
| 4 | 0,765 | 0,889 |
| 5 | 0,642 | 0,760 |
| 6 | 0,560 | 0,698 |
| 7 | 0,507 | 0,637 |
| 8 | 0,468 | 0,590 |

## Interval spoľahlivosti priemeru

Ak nahrádzame skutočnú hodnotu veličiny $\mu$ odhadom za pomoci aritmetického priemeru $\bar{x}$, nie je vyjadrená spoľahlivosť, s akou bol aritmetický priemer stanovený. Ak sú výsledky zaťažené sústavnou chybou, môže sa aj veľmi presne stanovený aritmetický priemer líšiť dosť značne od skutočnej hodnoty veličiny.

Preto je v mnohých prípadoch výhodnejšie stanoviť interval, v ktorom s vysokou pravdepodobnosťou leží správna hodnota. Tento interval sa nazýva **interval spoľahlivosti priemeru**. Vyjadruje sa ako $(1 - \alpha).100$ %-ný interval spoľahlivosti, kde $\alpha$ je **hladina významnosti. Koeficient spoľahlivosti** $(1 - \alpha)$ je pravdepodobnosť, že udávaná hodnota v intervale leží. Vypočíta sa horná a dolná medza intervalu.

Interval spoľahlivosti môžeme pre súbor s veľkým počtom paralelných meraní vypočítať pomocou smerodajnej odchýlky Gausovho rozdelenia σ.

Pre súbory s menším počtom paralelných meraní $n \geq 10$ je výhodné počítať interval spoľahlivosti s využitím rozdelenia, ktoré vypočítal **Student**. Je to rozdelenie chýb podobné Gaussovmu, ktoré ale **závisí od počtu meraní** (každý počet meraní má svoju krivku rozdelenia). Krivky Studentovho rozdelenia sú tiež symetrické zvonovité krivky, ktoré pre $n \geq 50$ splývajú s limitnou Gaussovou krivkou. Krivka Studentovho rozdelenia pre $n = 2, \nu = n-1 = 1$ je uvedená na obr. 15.

Interval spoľahlivosti priemeru vypočítame:

$$L_{1,2} = \bar{x} \pm s \cdot \frac{t_\alpha}{\sqrt{n}}$$

kde s je smerodajná odchýlka priemeru a $t_\alpha$ je kritická hodnota koeficientu Studentovho rozdelenia pre n meraní a zvolenú hladinu významnosti α, t.j. pravdepodobnosť (1 - α). Hodnota $\nu = n - 1$ je počet stupňov voľnosti.

Tabuľka 6

Kritické hodnoty Studentovho rozdelenia $t_\alpha$ ($\nu = n-1$)

| $\nu$ | $t_\alpha$ | |
|---|---|---|
| | Hladina významnosti | |
| | 0,05 | 0,01 |
| 8 | 2,306 | 3,355 |
| 9 | 2,262 | 3,250 |
| 10 | 2,228 | 3,169 |
| 11 | 2,201 | 3,106 |
| 12 | 2,179 | 3,055 |
| 13 | 2,160 | 3,012 |
| 14 | 2,145 | 2,977 |

V analytickej praxi pri menšom počte paralelných meraní je obvyklý a výhodný spôsob výpočtu intervalu spoľahlivosti podľa Deana a Dixona pomocou rozpätia:

$$L_{1,2} = \bar{x} \pm K_n \cdot R$$

kde R je variačné rozpätie a $K_n$ je hodnota koeficientu pre n meraní a zvolenú hladinu významnosti α, t.j. pravdepodobnosť (1-α).

Hodnoty koeficientov $K_n$ sú rovnaké ako hodnoty uvedené v tabuľke 7 ( $u_{n,\alpha}$), ale na výpočet intervalu spoľahlivosti sa používajú zaokrúhlené na dve desatinné miesta.

Absolútna šírka intervalu spoľahlivosti $L = L_2 - L_1$ je dôležitou mierou presnosti výsledkov.

## T e s t o v a n i e  s p r á v n o s t i  v ý s l e d k u
## T e s t o v a n i e  z h o d n o s t i  v ý s l e d k o v

**Testovanie správnosti**

Ak poznáme skutočnú hodnotu veličiny μ, môžeme zhodnotiť **správnosť výsledkov** analýz, t.j. môžeme vyjadriť štatistickú významnosť rozdielu $|\bar{x} - \mu|$.

Tabuľka 7

Kritické hodnoty Lordovho testu $u_{n,\alpha}$

| n | $u_{n,\alpha}$ | |
|---|---|---|
| | Hladina významnosti | |
| | 0,05 | 0,01 |
| 3 | 1,304 | 3,008 |
| 4 | 0,917 | 1,316 |
| 5 | 0,507 | 0,843 |
| 6 | 0,399 | 0,628 |
| 7 | 0,333 | 0,507 |
| 8 | 0,288 | 0,429 |
| 9 | 0,255 | 0,374 |

**Studentov test**

Vypočítame hodnotu t pomocou smerodajnej odchýlky s:

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s},$$

nájdenú hodnotu t porovnáme s kritickou hodnotou $t_{\alpha}$ v tabuľke 6 pre n paralelných meraní a zvolenú hladinu významnosti $\alpha$.

Ak je $t \geq t_{\alpha}$, je rozdiel $|\bar{x} - \mu|$ štatisticky významný na hladine významnosti $\alpha$ . Ak je $t < t_{\alpha}$ je rozdiel $|\bar{x} - \mu|$ spôsobený iba náhodnými chybami.

**Lordov test**

Používa sa pre menší počet paralelných meraní. Vypočítame hodnotu $u_n$ pomocou variačného rozpätia R:

$$u_n = \frac{|\bar{x} - \mu|}{R},$$

nájdenú hodnotu $u_n$ porovnáme s kritickou hodnotou $u_{n,\alpha}$ pre n paralelných meraní a zvolenú hladinu významnosti $\alpha$ (tab. 7).

Ak je $u_n \geq u_{n,\alpha}$ je rozdiel $|\bar{x} - \mu|$ štatisticky významný na hladine významnosti $\alpha$. Ak je $u_n < u_{n,\alpha}$ je rozdiel $|\bar{x} - \mu|$ spôsobený iba náhodnými chybami analýzy.

**Testovanie zhodnosti dvoch priemerov**

Ak uskutočňujeme analýzu jednej vzorky dvomi rôznymi analytickými metódami, môžeme vyjadriť štatistickú významnosť rozdielu $|\bar{x}_A - \bar{x}_B|$.

Pri každej z metód môžeme použiť rôzny počet paralelných stanovení, avšak vyhodnocovanie je jednoduchšie, ak $n_A = n_B$, čo sa aj v praxi spravidla dodržiava.

**Studentov test:**

Pre $n_A = n_B = n$ vypočítame hodnotu t:

$$t = \frac{|\bar{x}_A - \bar{x}_B| \cdot \sqrt{n-1}}{s_A^2 + s_B^2}$$

$s_A$ a $s_B$ sú smerodajné odchýlky oboch priemerov. Nájdenú hodnotu t porovnáme s kritickou hodnotou $t_{\alpha}$ v tabuľke 6 pre počet stupňov voľnosti $\nu = 2(n-1)$ a zvolenú hladinu významnosti $\alpha$.

Ak $t \geq t_{\alpha}$ je rozdiel priemerov $|\bar{x}_A - \bar{x}_B|$ štatisticky významný na hladine významnosti $\alpha$.

**Lordov test:**

Pre $n_A = n_B = n$ vypočítame hodnotu u:

$$u = \frac{|\bar{x}_A - \bar{x}_B|}{R_A + R_B}$$

$R_A$ a $R_B$ sú hodnoty rozpätí oboch stanovení. Nájdenú hodnotu u porovnáme s kritickou hodnotou $u_\alpha$ v tabuľke 8 pre n paralelných stanovení a zvolenú hladinu významnosti $\alpha$ .

Ak je $u \geq u_o$ je rozdiel $|\bar{x}_A - \bar{x}_B|$ štatisticky významný na hladine významnosti $\alpha$.

Ak je $u < u_\alpha$ je rozdiel rozdiel priemerov spôsobený iba náhodnými chybami.

Tabuľka 8

Kritické hodnoty Lordovho testu $u_\alpha$

| n | $u_\alpha$ | |
|---|---|---|
| | Hladina významnosti | |
| | 0,05 | 0,01 |
| 3 | 0,636 | 1,046 |
| 4 | 0,406 | 0,618 |
| 5 | 0,306 | 0,448 |
| 6 | 0,250 | 0,357 |
| 7 | 0,213 | 0,300 |
| 8 | 0,186 | 0,260 |

Všetky tu uvedené testy sú tzv. parametrické testy, ktoré sú založené na predpoklade normálneho rozloženia dát ( o čom sa možno presvedčiť testom na normálne rozloženie dát). Ak nami získané údaje nemajú normálne rozloženie, na ich vyhodnocovanie je potrebné použiť neparametrické štatistické metódy (napr. s využitím mediánu). Tieto metódy sú však menej citlivé ako metódy parametrické.

## HODNOTENIE POKUSNE ZISTENEJ ZÁVISLOSTI

Závislosť premenných (dvoch a viac) je základom fyzikálno-chemických metód analytickej chémie. V analytickej praxi je to ponajviac závislosť meranej veličiny od obsahu stanovovanej zložky.

Závislosť dvoch premenných môže byť:

1. Funkčná závislosť - jednej hodnote nezávisle premennej veličiny odpovedá jediná hodnota závisle premennej

$$y = f(x)$$

2. Regresná závislosť - jednej hodnote nezávisle premennej veličiny odpovedá viac hodnôt závisle premennej. Tieto hodnoty (y) majú pravdepodobnostné rozdelenie a najpravdepodobnejšia hodnota E (y) je aritmetický priemer hodnôt y.

$$E(y) = f(x)$$

3. Korelačná závislosť - obe premenné majú pravdepodobnostné rozdelenie okolo strednej hodnoty, ale existuje medzi nimi tesný vzájomný vzťah

$$E(y) = f[E(x)]$$

V analytickej chémii pri hodnotení experimentálnych dát sa jedná najčastejšie o závislosť regresnú. Z toho najčastejšia je regresná závislosť lineárna (napr. kalibračné priamky). Taktiež mnohé nelineárne závislosti je možné transformovať na lineárne.

Ak závislosť sledovaných premenných nie je lineárna, tak je riešenie regresnej závislosti značne zložité. V podstate sa používajú dva postupy.

a) Na základe podmienky najmenšieho súčtu odchýliek nameraných a vypočítaných hodnôt nájdeme tzv. normálne rovnice a ich riešením vypočítame parametre regresnej rovnice.

b) Vhodnou transformáciou (ak je to možné), prevedieme nelineárnu závislosť na lineárnu a ďalej riešime postupmi pre lineárnu závislosť.

## L i n e á r n a  r e g r e s n á  z á v i s l o s ť

Lineárnu funkčnú závislosť dvoch premenných vyjadruje rovnica:

$$y = \alpha + \beta x$$

Pri experimentálne zistenej závislosti, ktorá vykazuje lineárny priebeh, je x nezávisle premenná veličina a hodnoty závisle premennej y kolíšu okolo strednej hodnoty E (y). Hodnoty koeficientov α a β teda nepoznáme presne a musíme ich nahradiť odhadom a, b.

$$y = a + b x$$

Koeficienty a, b je možné nájsť, ak sa splní podmienka najmenšieho súčtu štvorcov odchýliek:

$$\Sigma (y_i - a - bx_i)^2 = \text{minimum},$$

kde x a y sú pokusne nájdené odpovedajúce páry hodnôt.
Smernicu regresnej priamky b vypočítame:

$$b = \frac{(\Sigma x_i).(\Sigma y_i) - n \Sigma x_i.y_i}{(\Sigma x_i)^2 - n \Sigma x_i^2}$$

Koeficient a, t.j. posunutie regresnej priamky vypočítame:

$$a = \frac{1}{n} (\Sigma y_i - b \Sigma x_i) = \bar{y} - b \bar{x}$$

Rovnicu regresnej priamky vyjadruje:

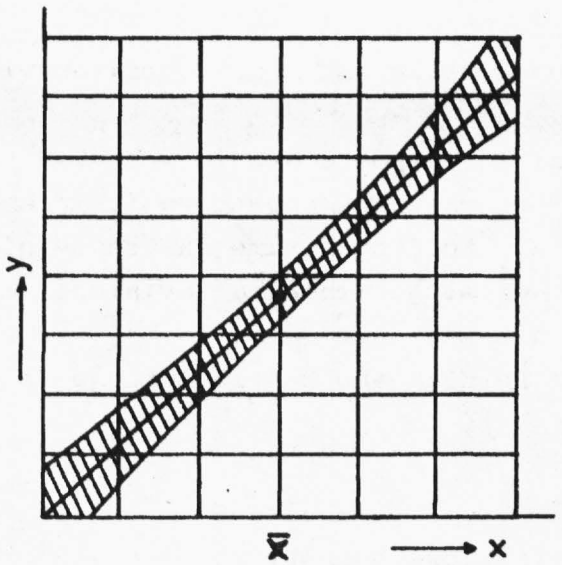
$$Y = a + b X$$

a smerodajnú odchýlku, ktorá charakterizuje rozptýlenie okolo regresnej priamky vypočítame:

$$s_{y,x} = \sqrt{\frac{\Sigma (y_i - Y_i)^2}{n - 2}},$$

kde $y_i$ sú pokusne nájdené hodnoty závisle premennej a $Y_i$ sú hodnoty vypočítané z regresnej rovnice pre odpovedajúce $x_i$.

Interval spoľahlivosti $L_{1,2}$ vytvára okolo regresnej priamky **pás spoľahlivosti** (obr.16). Najspoľahlivejšie môžeme určiť hodnoty Y v okolí $X = \bar{X}$.




Obr. 16.
Pás spoľahlivosti lineárnej regresnej závislosti

Pri grafickom znázorňovaní, ako aj výpočtovom vyhodnocovaní experimentálne získaných dát sa vyhodnocujú vždy len namerané hodnoty.

Extrapolácia mimo oblasť experimentálne nájdených hodnôt môže viesť aj k úplne nesprávnym výsledkom.

## L i n e á r n a  k o r e l a č n á  z á v i s l o s ť

Ak stanovujeme hodnoty dvoch veličín s približne rovnakou nepresnosťou a existuje medzi nimi nejaká závislosť, je potrebné určiť ako je táto závislosť tesná.

Korelačný koeficient $\varrho$ charakterizuje tesnosť závislosti. Pre lineárnu závislosť dvoch premenných môžeme vyjadriť jeho odhad r:

$$r = \frac{n \Sigma x_i.y_i - [(\Sigma x_i) . (\Sigma y_i)]}{\sqrt{n \Sigma x_i^2 - (\Sigma x_i)^2} . \sqrt{n \Sigma y_i^2 - (\Sigma y_i)^2}}$$

Korelačný koeficient r môže nadobúdať kladné hodnoty pre priamu závislosť (so stúpajúcou hodnotou x rastie úmerne aj y); pre nepriamu závislosť má r záporné hodnoty.
Pri $r = 0$ neexistuje závislosť medzi premennými, pri $|r| = 1$ ide o závislosť funkčnú.

Hodnota r závisí aj od počtu dvojíc x a y. V tabuľke 9 sú uvedené kritické hodnoty $r_\alpha$ pre daný počet dvojíc premenných n a zvolenú hladinu významnosti $\alpha$, ktoré používame na testovanie závislosti.

Ak je $|r| > r_\alpha$ existuje lineárna závislosť medzi premennými na hladine významnosti $\alpha$.

Pre stanovenie korelačného koeficientu je potrebný väčší počet dvojíc dát $n \geq 10$.

Tabuľka 9
Kritické hodnoty korelačného koeficienta $r_\alpha$

| n | $r_\alpha$ | |
|---|---|---|
| | Hladina významnosti | |
| | 0,05 | 0,01 |
| 9 | 0,60 | 0,74 |
| 10 | 0,58 | 0,71 |
| 12 | 0,53 | 0,66 |
| 14 | 0,50 | 0,62 |
| 16 | 0,47 | 0,59 |
| 18 | 0,44 | 0,56 |
| 20 | 0,42 | 0,54 |

# 3.3. V Á Ž K O V Á  A N A L Ý Z A

## 3.3.1. VŠEOBECNÁ ČASŤ

### Z á k l a d n é  p o z n a t k y

Vážková analýza (gravimetria) je taký postup kvantitatívnej analýzy, pri ktorom sa stanovovaná zložka prevedie na zlúčeninu so stechiometrickým zložením (**vážiteľná forma**) a jej hmotnosť odváži. V najjednoduchších prípadoch stačí vzorku len vyžíhať (napr. stanovenie hydrátovej vody) alebo odkúriť s kyselinami (napr. premena zásaditých solí na sírany odkúrením s $H_2SO_4$). Väčšinou sa však musí stanovovaná zložka z roztoku vzorky kvantitatívne vylúčiť vo forme prakticky nerozpustnej zlúčeniny (**vylučovacia, alebo zrážacia forma**), ktorá sa izoluje a až táto sa prevedie na vážiteľnú formu. Z hmotnosti návažku vzorky a hmotnosti vážiteľnej formy (**produkt**) sa na základe stechiometrických vzťahov vypočíta obsah stanovovanej zložky.

Z hľadiska pracovnej techniky ide o izoláciu malých množstiev chemicky čistých látok, pri ktorom sa využívajú viaceré operácie (váženie, príprava roztoku vzorky, filtrácia, žíhanie a pod.) Prvým predpokladom správneho výsledku je kvantitatívny priebeh chemických reakcií, ktoré prebiehajú pri zrážaní a pri prevádzaní zrazeniny na vážiteľnú formu. Preto je pri práci potrebné presne dodržať vypracované a overené pracovné postupy, čo sa týka množstva a zriedenia vzorky, skúmadiel, pH, teploty, atď. Druhým predpokladom je kvantitatívna (prakticky bezstratová) práca analytika. Aby sa obmedzili možné zdroje chýb snažíme sa voliť postup, ktorý vyžaduje najmenší počet operácií, napr. použitie špecifického zrážadla umožňuje izolovať stanovovanú zložku aj zo zložitej zmesi.

V súčasnosti nepatrí gravimetria medzi frekventované metódy. Má však ako priama metóda, ktorá väčšinou nevyžaduje predbežnú separáciu stanovovanej zložky, stále dôležité postavenie v analytickej praxi. Pri stanovení väčšieho obsahu zložky patrí medzi najpresnejšie metódy. Jej nevýhodou je časová náročnosť.

## P r í p r a v a  v z o r k y

Z priemernej vzorky (pozri kap. 1.3.2.) sa diferenčne odváži presne asi predpísané, alebo vypočítané množstvo, ktoré sa rozpustí v kadičke v udanom objeme rozpúšťadla. Pokiaľ nie je návažok udaný, vypočíta sa tak, aby hmotnosť váživej formy (produktu) bola v rozmedzí asi 0,1 - 0,3 g. Ak je vzorka kvapalná (študenti v cvičeniach často dostávajú vzorky vo forme roztoku), preleje sa kvantitatívne do kadičky a ďalej sa postupuje podľa príslušného pracovného postupu. Veľkosť kadičky má byť taká, aby zrážaný roztok predstavoval asi jednu tretinu jej objemu (obyčajne 250 alebo 400 ml).

## Z r á ž a n i e

Zrážanie je jedna z najdôležitejších operácií, ktorá sa robí v priebehu gravimetrického stanovenia. Je to pochod, pri ktorom sa stanovovaná zložka vhodným zrážacím skúmadlom (plyn, roztok organického alebo anorganického skúmadla, tuhá látka) vylúči vo forme málo rozpustnej zlúčeniny. Aby bol výsledok analýzy správny, musia byť pri zrážaní splnené viaceré podmienky.

a/ Stanovovaná zložka sa musí vylúčiť kvantitatívne, to znamená vo forme tak málo rozpustnej zrazeniny, že straty spôsobené jej rozpustnosťou (včítane strát pri premývaní odfiltrovanej zrazeniny) musia byť menšie, ako je citlivosť váženia. Volia sa preto skúmadlá, ktoré poskytujú so stanovovaným iónom zrazeninu s dostatočne nízkym súčinom rozpustnosti. Na dokonalejšie vyzrážanie sa skúmadlo pridáva v miernom prebytku. Tento však nemôže byť neobmedzený, pretože v niektorých prípadoch by mohlo dôjsť k rozpúšťaniu zrazeniny v dôsledku tvorby komplexu. Na rozpustnosť zrazeniny má vplyv tiež koncentrácia ostatných iónov v zrážanom roztoku, pH a teplota.

Kvantitatívnosť zrážania môže ovplyvniť vznik presýtených roztokov (sú to roztoky, v ktorých je koncentrácia látky vyššia ako vyplýva z jej súčinu rozpustnosti). Tento nestabilný stav roztoku sa môže porušiť a previesť do stabilnej rovnováhy buď pridaním niektorých látok, alebo mechanicky (miešaním, trepaním, trením stien nádoby tyčinkou).

b/ Vypadnutá zrazenina musí mať presne známe zloženie, alebo sa musí dať jednoduchým fyzikálnym alebo chemickým postupom na takúto zlúčeninu zmeniť.

c/ Fyzikálne vlastnosti zrazeniny musia byť také, aby sa dala ľahko odfiltrovať od matečného roztoku a premytím zbaviť znečistenín (ostatných zložiek vzorky, resp. prebytočného zrážadla). Veľkosť častíc musí byť dostatočná, aby sa dali zachytiť filtrom a premytím nesmie dochádzať k prípadnej peptizácii.

Podľa tvaru a veľkosti častíc sa delia zrazeniny na koloidné, amorfné a kryštalické. Z analytického hľadiska sú najvýhodnejšie kryštalické zrazeniny. Amorfné (gélovité) zrazeny, ktoré tvoria napr. hydroxidy a sulfidy sa často dajú previesť na kryštalické zahriatím.

Koloidné zrazeniny sú pre vážkovú analýzu nevhodné, pretože prechádzajú bežne používanými filtrami. Majú extrémne veľký povrch, na ktorom sa môžu nevratne adsorbovať ďalšie zložky roztoku. Vzniku koloidných zrazenín sa predchádza prídavkom elektrolytov, ktoré spôsobujú ich koaguláciu, prípadne kryštalizáciu.

Pri zrážaní môže dochádzať k znečisteniu vylučovanej zrazeniny a to adsorpciou (fyzikálno-chemická väzba znečistenín na povrch zrazeniny), oklúziou (uzatváranie cudzích látok vo vnútri kryštálov), alebo indukovaným zrážaním (vzájomné zastupovanie zrážaných a cudzích iónov v kryštálovej mriežke).

Aby sa odstránili, alebo maximálne obmedzili všetky rušivé vplyvy a pri zrážaní sa získal chemicky čistý produkt, je potrebné presne dodržať predpísaný a overený pracovný postup, ktorý je vypracovaný tak, aby boli jednotlivé chyby znížené na minimum.

## P o s t u p  p r i  z r á ž a n í

Univerzálne pravidlo platné pre všetky typy zrážania neexistuje. Všeobecne však platí:

- Zrážanie sa robí v zriedených roztokoch, čím sa vytvárajú podmienky na vznik dobre filtrovateľných zrazenín a zabraňuje sa spoluzrážaniu.
- Skúmadlo sa pridáva po kvapkách (z pipety, byrety alebo malého oderného valca) za stáleho miešania tyčinkou. To bráni vzniku presýtených roztokov a napomáha tvorbu veľkých kryštálov.
- Ak je zrážadlom plyn, zavádza sa trubičkou ponorenou do zrážaného roztoku.
- Po pridaní predpísaného objemu zrážacieho skúmadla a po usadení zrazeniny sa o dokonalom vyzrážaní presvedčí tak, že sa po stene kadičky pridá niekoľko kvapiek skúmadla a pozoruje sa, či sa ešte tvorí zrazenina. Obyčajne sa potom ešte pridá malý prebytok zrážadla.
- Zrážanie sa spravidla robí za tepla. Zrážaný roztok (niekedy i zrážadlo) sa zahrieva na predpísanú teplotu, obyčajne pod teplotu varu. Aby vyzrážanie bolo dokonalé a vznikla dobre filtrovateľná forma, necháva sa suspenzia prikrytá hodinovým sklíčkom stáť 12-24 hodín. Toto sa často nahrádza kratším zahrievaním na vodnom kúpeli. Počas všetkých týchto operácií sa t y č i n k a z r o z t o k u n e v y b e r á, ale zostáva v kadičke až do odfiltrovania zrazeniny.

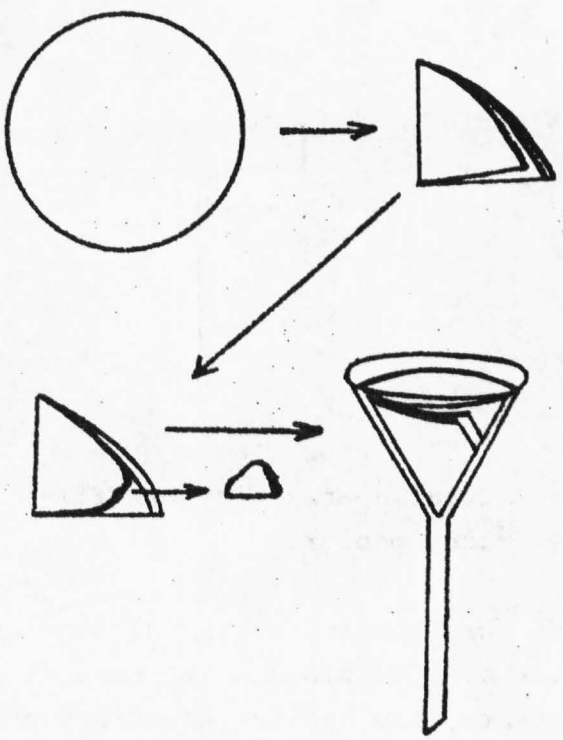
## F i l t r á c i a a p r e m ý v a n i e z r a z e n i n y

Filtráciou sa oddeľuje zrazenina od matečného roztoku. Filtračný materiál sa volí podľa povahy zrazeniny a ďalšieho postupu jej spracovania. Zrazeniny, ktoré sa pred vážením žíhajú, sa väčšinou filtrujú cez filtračný papier; tie ktoré sa sušia sa filtrujú cez filtračný téglik.

**Filtračný papier** pre gravimetrické účely je z čistej celulózy, špeciálne čistený extrakciou s HCl a HF. Vyrába sa vo forme kruhov s rôznym priemerom (5-12,5 cm) a porozitou. Hmotnosť popola z jedného kruhu je obyčajne uvedená na obale a musí byť menšia ako citlivosť použitých váh. Preto sa tento papier označuje aj ako bezpopolový alebo kvantitatívny. U nás sa najčastejšie používajú papiere švajčiarskej firmy Schleicher-Schüll alebo anglickej firmy Whatman. Vyrábajú sa v troch hustotách, ktoré jednotliví výrobcovia označujú nasledovne:

| | Schleicher-Schüll | Whatman |
|---|---|---|
| papier riedky | čierny pás č. 589[1] | 541 |
| papier stredný | biely pás č. 589[2] | 540 |
| papier hustý | modrý pás č. 589[3] | 542 |

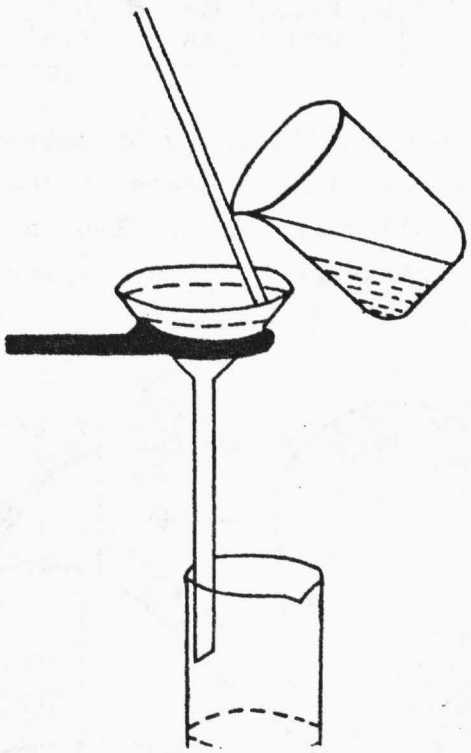
Riedke filtre sa používajú na filtráciu hrubozrnných alebo gélovitých zrazenín, napr. $Fe(OH)_3$, husté pre jemné zrazeniny, napr. na filtráciu $BaSO_4$. Na filtráciu silne kyslých, alebo alkalických roztokov sa vyrábajú a používajú špeciálne tvrdené papiere, ktoré majú väčšiu mechanickú pevnosť.



Obr. 17.
Postup pri skladaní a vložení
filtračného papiera do lievika

Filtračný papier sa vkladá do filtračného lievika (obr.11) s predĺženou stopkou. Veľkosť lievika a filtračného papiera sa volí podľa množstva zrazeniny a nie podľa filtrovaného objemu. Papier má byť tak veľký, aby zrazenina na konci filtrácie nevyplnila viac ako 1/3 jeho objemu a má byť vložený do lievika, v ktorom má siahať asi

1-2 cm pod okraj. Rýchlosť filtrácie záleží od správneho umiestnenia papiera v lieviku. Postup je znázornený na obr.17.



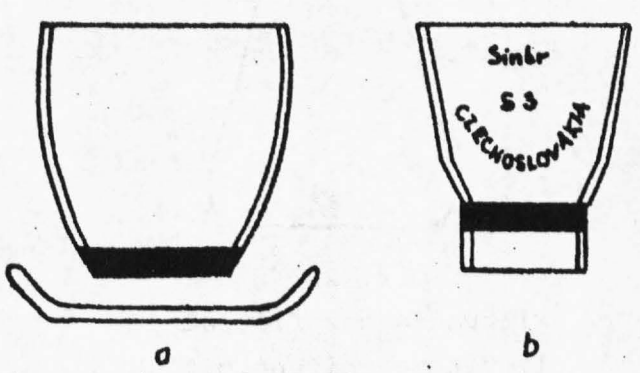
Obr. 18.
Filtrácia zrazeniny cez filtračný papier

Papier sa zloží na štvrtiny a vyskúša sa, či dobre prilieha na steny lievika. Ak tak nie je, zloženie sa opraví. Aby dobre priliehal k stene lievika v mieste, kde je trojnásobná vrstva, odtrhne sa malý trojuholník a len potom sa vloží do lievika, dobre pritlačí a naplní vodou. Pri správnom vložení papiera voda tečie prúdom.

Lievik s papierom sa umiestni kolmo do filtračného kruhu, pod ktorý sa podloží čistá kadička tak, aby sa lievik skosenou stranou opieral o jej stenu. Pred filtráciou sa najskôr opláchne hodinové sklíčko, ktorým bola kadička prikrytá. Filtrovaný roztok sa nalieva na filter po tyčinke, ktorá je opretá o lievik v mieste, kde je papier v troch vrstvách (obr. 18). Tyčinka sa z filtrovaného roztoku vyberá a opäť vkladá do kadičky so zrazeninou vždy nad lievikom. Najskôr sa zlieva číry roztok nad zrazeninou, pričom roztok má siahať

maximálne 0,5-1 cm pod okraj papiera. Potom sa zrazenina 3 až 5 krát dekantuje, t.j. premieša sa s 20-30 ml premývacieho roztoku a po usadení sa číry roztok nalieva na filter. S posledným objemom sa prenesie na filter aj zvírená zrazenina. Kadička sa ešte niekoľkokrát vypláchne premývacím roztokom, aby sa zrazenina kvantitatívne preniesla na filter. Zvyšky zrazeniny, ktoré sú pevne zachytené na stenách kadičky, prípadne tyčinky, sa zotrú kúskom kvantitatívneho papiera, ktorý sa priloží k zrazenine. Zrazenina na filtri sa premýva vhodným premývacím roztokom až do úplného odstránenia znečistenín, pričom sa použije najmenší, nezbytne nutný objem. Priebeh čistenia sa sleduje v odkvapkávajúcom filtráte citlivou chemickou reakciou na odstraňovanú znečisteninu. Na premývanie sa obyčajne nepoužíva voda, ale roztok soli, ktorá má spoločný ión so zrazeninou. Tým sa potláča rozpúšťanie a peptizácia zrazeniny. Účinnejšie je opakované premývanie malými objemami, ktoré sa nalievajú na zrazeninu úplne odtečenú, ako jednorázové premytie veľkým objemom. Zrazeniny, ktoré nie je možné premývaním zbaviť znečistenín, sa čistia prezrážaním. Zrazenina sa priamo na filtri rozpustí vo vhodnom rozpúšťadle, v zachytenom filtráte sa opäť vyzráža a filtruje sa cez ten istý filter.

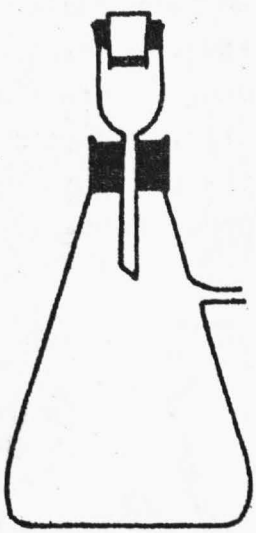
V prípade, keď zrážatelná forma má stechiometrické zloženie a premytím sa dá získať dokonale čistá, stačí ju pred vážením len vysušiť. Potom je výhodné na filtráciu použiť vysušený a odvážený **filtračný téglik,** v ktorom sa zrazenina po vysušení priamo odváži. Používajú sa tégliky sklenené a porcelánové (obr.19).




Obr. 19.
Filtračné tégliky: a) porcelánový s ochrannou miskou; b) sklenený s poréznym dnom

**Sklenené tégliky** majú filtračnú vložku z lisovaného porézneho skla s rôznou veľkosťou pórov, podľa ktorej sú označené číslami od 0 (najredšie) do 5 (najhustejšie). Veľké písmeno pred číslom označuje druh skla alebo výrobcu (napr.: S-české výrobky, B-kremenné sklo, G-jenské chemické sklo). Najbežnejšie sa používa č. 3 s veľkosťou pórov 20-30 µm a pre jemné zrazeniny č. 4 s pórami 5-10 µm. Tieto tégliky sa nemôžu žíhať a pri sušení by nemala teplota prekročiť 200 °C. Používajú sa hlavne na filtráciu zrazenín s organickými skúmadlami.

**Porcelánové filtračné tégliky** sú glazované po obidvoch stranách okrem dna, ktoré je z porézneho neglazovaného porcelánu. Sú označené písmenom A (české výrobky sú označené písmenom M) a číslom, ktoré vyjadruje veľkosť pórov; č.1 do 0.6 µm, č.2 do 0,75 µm. Používajú sa rovnako ako sklenené tégliky, predovšetkým na filtráciu zrazenín, ktoré sa sušia. Možno v nich zrazeninu tiež žíhať, musia byť však vopred dokonale vysušené a žíhanie sa musí robiť v ochrannej porcelánovej miske. Tento postup žíhania je nutné použiť vtedy, ak by pri spaľovaní filtračného papiera dochádzalo k nežiaducim chemickým reakciám žíhanej zrazeniny s uhlíkom z papiera.



Obr. 20.
Filtrácia cez filtračný
lievik za zníženého tlaku

Filtrácia cez filtračné tégliky sa musí robiť za zníženého tlaku. Téglik sa vkladá do gumového prstenca vloženého priamo do hrdla odsávacej banky alebo cez sklenený široký lievik ("tulipán"), ktorý je zasadený do zátky odsávacej banky (obr. 20). Odsávacia banka sa pri-

pojí na vývevu a filtrácia sa robí rovnako, ako pri použití papierového filtra.

## S u š e n i e , s p a ľ o v a n i e , ž í h a n i e

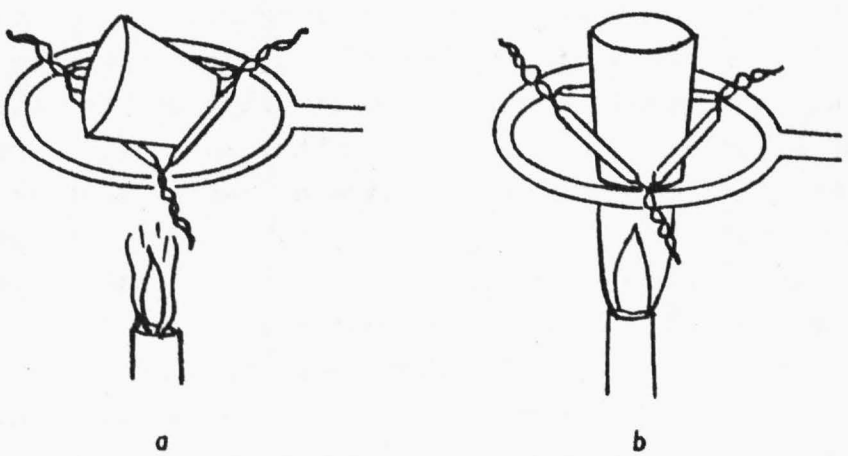
Izolovaná zrazenina sa prevedie na vážiteľnú formu sušením, alebo žíhaním. Zvolený postup záleží od chemických a fyzikálnych vlastností zrazeniny.

**Sušenie.** Zrazeniny, ktoré majú stechiometrické zloženie (napr. AgCl, $PbCrO_4$, cheláty s organickými skúmadlami) a nerozkladajú sa pri zahrievaní asi do 150 °C, stačí len dokonale zbaviť premývacieho roztoku, t.j. vysušiť. Sušenie sa robí v elektrických sušiarňach s automatickou reguláciou teploty, v kovových blokoch, alebo muflových peciach. Zrazeniny, ktoré sa sušia, sa filtrujú cez odvážené filtračné tégliky, vysušené do konštantnej hmotnosti pri takej teplote, aká bude použitá na sušenie analyzovaného produktu. Hmotnosť sa považuje za konštantnú vtedy, ak sa po opakovanom sušení nemení viac ako o 0,3 mg. Teplota a približná doba sušenia je udaná v pracovnom návode. Údaj o dĺžke sušenia je len orientačný (spravidla 1-2 hod), pretože vždy sa zrazenina suší až do konštantnej hmotnosti.

**Žíhanie.** Zrazeniny nestechiometrického zloženia (hydroxidy, zásadité soli) sa filtrujú cez papierový filter a na vážiteľnú formu sa najčastejšie prevedú vyžíhaním v žíhacom tégliku pri teplotách 400-1200 °C. Sú to porcelánové tégliky glazované po obidvoch stranách včítane dna. Téglik sa pred použitím vyžíha do konštantnej hmotnosti pri takej teplote, aká sa použije na žíhanie zrazeniny a odváži sa na analytických váhach.

Vlhký filter so zrazeninou sa opatrne vyberie z lievika. Voľné okraje papiera sa preložia a zabalená zrazenina sa vloží na dno téglika poskladanou časťou smerom dolu. Téglik sa umiestni šikmo na porcelánový trojuholník (triangel), ktorý je položený na žíhacom kruhu (obr. 21a) a opatrne sa zahrieva na vzdušnom kúpeli až do vysušenia. **POZOR! Pri prudkom zahrievaní tégliky praskajú.** Potom sa teplota zahrievania pomaly zvyšuje, až vysušený papier zuholnatie bez toho, že by horel plameňom. Pri horení by mohlo dôjsť k stratám strhávaním malých častíc zrazeniny. Ak by sa stalo, že papier začne horieť, okamžite ho treba uhasiť priložením hodinového sklíčka na otvor téglika. Keď je papier zuholnatený a prestanú unikať spaľovacie dymy (to trvá

asi 20 minút), nahriatymi téglikovými kliešťami sa téglik v triangli postaví kolmo a kruh sa zníži tak, aby dno téglika siahalo v plameni asi 1 cm nad okraj modrého kužela (obr.21b), kde je teplota najvyššia (u Bunsenovho kahana asi 700-800 $^{o}$C). Ak sa žíha zrazenina v porcelánovom filtračnom tégliku, musí byť postavený v ochrannej porcelánovej miske. Pri priamom žíhaní porézne dno praská. Obsah téglika sa žíha až do konštantnej hmotnosti, čo spravidla trvá 30-60 minút. Ak pri žíhaní treba dodržať presnú teplotu, žíhanie sa robí v muflovej peci. V zvláštnych prípadoch sa látky žíhajú v niklových, v strieborných alebo v platinových téglikoch. Aj keď študenti s takýmito téglikmi v cvičeniach pracovať nebudú, spomíname ich preto, lebo práca s každým z týchto materiálov vyžaduje dodržanie špeciálnych podmienok.




Obr. 21.
a) sušenie zrazeniny; b) žíhanie zrazeniny v žíhacom tégliku

**Chladnutie.** Pred vážením sa horúce tégliky nechávajú vychladnúť na laboratórnu teplotu v **exsikátore**, kde sú chránené pred vzdušnou vlhkosťou. Exsikátory sú sklenené hrubostenné nádoby so zabrúseným vekom, ktoré môže byť prispôsobené na pripojenie na vývevu (vákuové exsikátory). Spodná časť, ktorá sa plní vysušovadlom: vysušený silikagél, $CaCl_2$, $P_2O_5$, atď., je prikrytá dierkovanou porcelánovou platňou, na ktorú sa kladú chladené tégliky. Doba chladnutia záleží od teploty téglika a pohybuje sa okolo 20-30 minút. Horúce tégliky sa prenášajú **nahriatymi** téglikovými kliešťami. Pred vložením do exsikátora sa nechajú voľne vychladnúť asi na 100-120 $^{o}$C. Tým sa podstatne urýchli chladnutie a zabráni sa prípadnému samovoľnému "zhodeniu" ve-

ka tlakom horúceho vzduchu vo vnútri exsikátora. Veko exsikátora sa zatvára a otvára kĺzavým pohybom. Preto pri prenášaní sa musí exsikátor držať tak, aby sa **pridržalo veko ku spodnej časti.** Po vychladnutí sa téglik s vyžíhaným produktom odváži na analytických váhach. Téglik z exsikátora na váhy sa prenáša téglikovými kliešťami. Z rozdielu hmotnosti téglika s vážiteľnou formou a prázdneho téglika sa vypočíta hmotnosť vážiteľnej formy.

### 3.3.2. STANOVENIA BEZ ODDELENIA ZRÁŽATEĽNEJ FORMY

V niektorých prípadoch je možné uskutočniť vážkové stanovenie priamo vyžíhaním analyzovanej vzorky. Takto sa stanovuje napr. obsah kryštálovej vody alebo nespáliteľný zbytok (popol) v rastlinných drogách.

Iným príkladom je stanovenie ťažkých kovov (napr. Cu, Bi, Pb, Zn, Fe ...) v soliach s aniónami prchavých kyselín, ktoré žíhaním prechádzajú na príslušné oxidy, ktoré sa vážia.

Niekedy je výhodné stanovované soli previesť odparením a miernym prežíhaním s $H_2SO_4$ na definované sírany.

*Úloha 1.* **Stanovenie Bi, Zn, Pb a Cu ako oxidy**

Obsah uvedených kovov sa môže stanoviť v dusičnanoch, zásaditých dusičnanoch, uhličitanoch, zásaditých uhličitanoch, prípadne hydroxidoch priamym žíhaním vzorky. Predpokladom je, aby príslušné zlúčeniny, okrem kryštálovej vody alebo vlhkosti, neobsahovali iné zložky. Priebeh reakcie pri žíhaní vzorky dusičnanu bizmutitého vyjadruje nasledujúca rovnica:

$$2\ Bi(NO_3)_3 \xrightarrow{\text{žíhanie}} Bi_2O_3 + 3\ N_2O_5$$

**Postup.** Do vyžíhaného a odváženého téglika navážime diferenčne presne asi 0,3 g vzorky a opatrne vysušíme. Vysušenú vzorku vyžíhame

do konštantnej hmotnosti. Po vychladnutí v exsikátore vážime oxid príslušného kovu.

*Úloha 2.* **Stanovenie Co, Cd, Mn a Mg ako sírany**

V hydroxidoch a niektorých soliach (uhličitany, sulfidy, chloridy) môžeme uvedené kovy odparením a miernym vyžíhaním s $H_2SO_4$ premeniť na sírany ako vážiteľnú formu podľa obecnej rovnice

$$MCO_3 + H_2SO_4 = MSO_4 + H_2O + CO_2$$

**Postup.** Presne asi 0,3 g vzorky odvážime diferenčne do vyžíhaného a odváženého žíhacieho téglika. Ku vzorke pridáme opatrne odmerným valcom 2 ml $H_2SO_4$ (zriedenie 1:1). Obsah v tégliku odparíme v digestore na vzdušnom kúpeli do sucha (až pokiaľ neprestanú unikať biele dymy). Nakoniec téglik vyžíhame do konštantnej hmotnosti a po vychladnutí v exsikátore odvážime hmotnosť príslušného síranu.

### 3.3.3. STANOVENIA ZRÁŽANÍM NEROZPUSTNÝCH SÍRANOV

Katióny Pb, Ba a Sr možno vyzrážať a stanoviť vo forme síranov. Skúmadlom je zriedená kyselina sírová. Podobne možno stanoviť sírany so zrážadlom $BaCl_2$.

*Úloha 3.* **Stanovenie bárya ako $BaSO_4$**

Zrážanie vzorky s $H_2SO_4$ sa robí v prostredí HCl, v ktorom vzniká hrubozrnnejšia, lepšie filtrovateľná zrazenina.

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4$$

Zrazenina $BaSO_4$ sa po vysušení vyžíha a váži.

**Postup.** Presne asi 0,2-0,3 g (alebo roztok) vzorky kvantitatívne prenesieme do 400 ml kadičky, pridáme 5 ml 10% HCl a zriedime vodou na objem asi 200 ml. Roztok zahrejeme do varu a po kvapkách zrážame 2% $H_2SO_4$, kým po ďalšom pridaní skúmadla už zrazenina nevzniká. Kadičku so suspenziou prikryjeme hodinovým sklíčkom, zahrievame 1 hodinu skoro do varu (najlepšie na vodnom kúpeli) a necháme ešte 1-2 hodiny stáť. Potom číry roztok nad zrazeninou zlejeme po tyčinke na hustý kvantitatívny papierový filter (modrá páska). Zrazeninu v kadičke dekantujeme trikrát s 20-30 ml horúcej vody okyslenej s $H_2SO_4$ (2 ml konc. $H_2SO_4$ na 100 ml vody). Nakoniec zrazeninu z kadičky vypláchneme premývacím roztokom na filter a premývame vodou až do negatívnej reakcie filtrátu na $Cl^-$ s $AgNO_3$. Premytú zrazeninu vložíme do vyžíhaného a odváženého téglika, vysušíme, a po spálení papiera vyžíhame do konštantnej hmotnosti. Po vychladnutí v exsikátore vážime hmotnosť $BaSO_4$.

*Úloha 4.* **Stanovenie síranov ako $BaSO_4$**

Pri zrážaní síranov je zrážadlom **chlorid barnatý, ktorý je prudko jedovatý !**

**Postup.** Návažok (presne asi 0,2 g) alebo roztok vzorky kvantitatívne prenesieme do 400 ml kadičky, zriedime vodou asi na 200 ml. Roztok okyslíme 5 ml 10% HCl, zahrejeme do varu a po kvapkách za stáleho miešania zrážame 1% $BaCl_2$ až dokedy vzniká biela zrazenina. Potom pridáme ako prebytok ešte asi tretinu spotrebovaného roztoku skúmadla. Kadičku so suspenziou prikryjeme hodinovým sklíčkom, zahrievame 1 hod. skoro do varu (najlepšie na vodnom kúpeli) a necháme ešte 1-2 hodiny stáť. Ďalej pokračujeme ako pri stanovení bárya (pozri úlohu 3). Vážime $BaSO_4$.

### 3.3.4. STANOVENIA ZRÁŽANÍM NEROZPUSTNÝCH SULFIDOV

Viaceré ióny ($Ag^+$, $Hg^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Bi^{3+}$, $As^{3+}$ atď.) poskytujú definované priamo vážiteľné zrazeniny sulfidov. Na vyzrážanie v kyslom prostredí sa používa plynný $H_2S$. Vyzrážané sulfidy sa po odfiltrovaní cez filtračný téglik vysušia a vážia.

Menej stále sulfidy ($Cu_2S$, $Sb_2S_3$ a $SnS_2$) sa spravidla vyžíhajú na oxidy, alebo sa odparením s $H_2SO_4$ prevedú na sírany (stanovenie: Cd, Zn, Ni, Co, Mn). Treba upozorniť, že **soli ortuti ako aj sulfán sú jedovaté.**

*Úloha 5.* **Stanovenie ortuti ako HgS**

**Postup.** Do 400 ml kadičky odvážime presne okolo 0,4-0,5 g vzorky, pridáme 15 ml 10% HCl a zriedime vodou na 150 ml. Do roztoku prikrytého hodinovým sklíčkom zavádzame v digestore sklenenou trubičkou asi 10 minút sulfán. Zrazeninu ihneď kvantitatívne odfiltrujeme cez vysušený a odvážený filtračný téglik a premývame horúcou vodou, až pokiaľ filtrát nedáva negatívnu reakciu na chloridy. Filtračný téglik so zrazeninou vysušíme do konštantnej hmotnosti v sušiarni pri 110 °C a po vychladnutí v exsikátore vážime HgS.

### 3.3.5. STANOVENIA ZRÁŽANÍM NEROZPUSTNÝCH HYDROXIDOV

Viaceré katióny možno stanoviť po vyzrážaní vo forme málo rozpustných amorfných hydroxidov. Krátke zahrievanie roztoku so zrazeninou a zrážanie za prítomnosti vhodného elektrolytu, pomáha koagulácii zrazeniny. Najpoužívanejším zrážadlom je amoniak (ak netvorí so stanoveným katiónom komplex) v prostredí amónnych solí. V sústave s $NH_4^+$ sa udržuje vhodné pH, ktoré podporuje koaguláciu vznikajúceho hydroxidu a prítomnosť amónnych solí zabraňuje adsorpcii iných iónov na povrchu zrazeniny.

*Úloha 6.* **Stanovenie železa ako $Fe_2O_3$**

Amoniak v prostredí $NH_4^+$ zráža $Fe^{3+}$ ako hydroxid železitý, ktorý žíhaním prechádza na $Fe_2O_3$ (vážiteľná forma).

$$Fe^{3+} + 3\ NH_3 + 3\ H_2O = Fe(OH)_3 + 3\ NH_4^+$$

$$2\ Fe(OH)_3 \xrightarrow{\text{žíhanie}} Fe_2O_3 + 3\ H_2O$$

**Postup.** Roztok (alebo návažok) vzorky kvantitatívne prenesieme do 400 ml kadičky s 5 ml 10% HCl, pridáme približne 150 ml vody a asi 1 g $NH_4Cl$. Roztok zahrejeme skoro do varu a za stáleho miešania zrážame po kvapkách 10% roztokom amoniaku až dokedy vzniká zrazenina (roztok mierne zapácha po amoniaku). Zmes zahrievame ešte asi 15 minút pod teplotu varu. Horúci roztok nad zrazeninou zlejeme po tyčinke cez riedky filtračný papier (čierna páska). Zrazeninu trikrát dekantujeme 30 ml 1% $NH_4NO_3$ (zneutralizovaný s $NH_3$) a po pridaní 20 ml premývacieho roztoku a premiešaní, zrazeninu prenesieme po tyčinke na filter. Zvyšok zrazeniny z kadičky vypláchneme premývacím roztokom. Zrazeninu na filtri premývame horúcou vodou až do negatívnej reakcie na chloridy. Potom filter so zrazeninou vložíme do vyžíhaného, odváženého téglika, vysušíme, spálime a vyžíhame do konštantnej hmotnosti. Po vychladnutí v exsikátore vážime $Fe_2O_3$.

*Úloha 7.* **Stanovenie hliníka ako $Al_2O_3$**

Hlinité ióny sa zrážajú s amoniakom na amorfný hydroxid hlinitý, ktorý žíhaním prechádza na $Al_2O_3$

$$Al^{3+} + 3\ NH_3 + 3\ H_2O = Al(OH)_3 + 3\ NH_4^+$$

$$2\ Al(OH)_3 \xrightarrow{\text{žíhanie}} Al_2O_3 + 3\ H_2O$$

Vzhľadom na to, že hydroxid hlinitý je amfoterný, nie je možné pri zrážaní pridať prebytok amoniaku. Z uvedeného dôvodu sa sleduje pH prostredia pri zrážaní indikátorom (metylová červená).

**Postup.** Návažok vzorky prenesieme do 400 ml kadičky, zriedime vodou na asi 150 ml, pridáme 0,5 g $NH_4Cl$ a niekoľko kvapiek metylovej

červenej ako indikátora. Roztok zahrejeme do varu a za stáleho miešania po kvapkách zrážame 10% amoniakom až pokiaľ sa roztok zafarbí práve do žlta. Ďalej postupujeme rovnako ako pri stanovení $Fe^{3+}$ (pozri úlohu 6.). Vážiteľná forma je $Al_2O_3$.

### 3.3.6. STANOVENIA ZRÁŽANÍM NEROZPUSTNÝCH FOSFOREČNANOV

Katióny niektorých kovov napr. Mg, Zn, Mn, Cd, Ni atď. tvoria v prostredí amónnych solí málo rozpustné podvojné fosforečnany amónne, ktoré sa môžu po vysušení vážiť, alebo sa žíhaním prevedú na príslušný difosforečnan (vážiteľná forma).

$$M^{2+} + NH_4^+ + HPO_4^{2-} = NH_4MPO_4 + H^+$$

$$2\ NH_4MPO_4 \xrightarrow{\text{žíhanie}} M_2P_2O_7 + 2\ NH_3 + H_2O$$

*Úloha 8.* **Stanovenie zinku ako $NH_4ZnPO_4$**

Stanovenie sa zakladá na vyzrážaní $Zn^{2+}$ v prostredí $NH_4^+$, s hydrogénfosforečnanom diamónnym. Kryštalická zrazenina sa po vysušení váži ako bezvodá podvojná soľ.

$$Zn^{2+} + NH_4^+ + HPO_4^{2-} = NH_4ZnPO_4 + H^+$$

**Postup.** Návažok (alebo roztok) vzorky kvantitatívne prenesieme do 400 ml kadičky, zriedime vodou na objem 150 ml a pridáme 2-3 kvapky metylovej červenej ako indikátora. Roztok neutralizujeme opatrne 10% amoniakom až do oranžovožltého zafarbenia. Treba upozorniť, že optimálne pH je 6-7, preto nie je možné pridať prebytok amoniaku. Do roztoku pridáme 1 g $NH_4Cl$, zahrejeme skoro do varu a za miešania zrážame pridaním 10 ml 10 % $(NH_4)_2HPO_4$. Zmes zahrievame ešte 15 minút, aby amorfná zrazenina prešla na kryštalickú. Ak sa pri zahrievaní zmení farba roztoku na červenú, pridáme do zmesi ešte niekoľko kvapiek amoniaku. Suspenziu necháme stáť 1-2 hodiny a filtrujeme cez odvážený vysušený filtračný téglik. Zrazeninu v kadičke dekantujeme 1% roztokom zrážacieho skúmadla. Po prenesení do filtračného téglika

zrazeninu premývame vodou až do negatívnej reakcie na chloridy. Nakoniec zrazeninu premyjeme asi 5 ml etylakoholu a sušíme do konštantnej hmotnosti v sušiarni pri 105 °C. Po vychladnutí v exsikátore vážime fosforečnan amónnohorečnatý.

*Úloha 9.* **Stanovenie horčíka ako $Mg_2P_2O_7$**

Podvojné fosforečnany amónne možno žíhaním previesť na vážiteľnú formu difosforečnan. Na filtráciu sa používa porcelánový filtračný téglik, pretože pri spaľovaní papiera dochádza k redukcii fosforečnanu.

$$Mg^{2+} + NH_4^+ + HPO_4^{2-} = NH_4MgPO_4 + H^+$$

$$2\ NH_4MgPO_4 \xrightarrow{\text{žíhanie}} Mg_2P_2O_7 + 2\ NH_3 + H_2O$$

**Postup.** Návažok vzorky v 400 ml kadičke rozpustíme asi v 150 ml vody. Do roztoku pridáme 5 ml 10% HCl, 0,5 g $NH_4Cl$ a 2-3 kvapky fenolftaleinu (indikátor). $Mg^{2+}$ zrážame po kvapkách 10 ml 10% $(NH_4)_2HPO_4$. Po zahriatí do varu pridávame za miešania 10% amoniak, pokiaľ sa roztok nezafarbí do červenofialova. Potom pridáme ešte 40 ml 10% amoniaku a zmes po premiešaní necháme stáť. Potom roztok nad zrazeninou prelejeme cez odvážený, vysušený hustý filtračný téglik a zrazeninu v kadičke po dekantácii s 30 ml 2,5% amoniaku kvantitatívne prenesieme do téglika. Zrazeninu premývame 2,5% amoniakom až do negatívnej reakcie na chloridy. Po vysušení téglik so zrazeninou žíhame na ochrannej porcelánovej miske do konštantnej hmotnosti. Po vychladnutí v exsikátore vážime $Mg_2P_2O_7$.

*Úloha 10.* **Stanovenie fosforečnanov ako $Mg_2P_2O_7$**

Fosforečnany možno stanoviť po vyzrážaní skúmadlom, ktoré sa bežne nazýva solúcia horečnatá. Je to vodný roztok chloridu horečnatého a chloridu amónneho (5 g $MgCl_2.5\ H_2O$ a 10 g $NH_4Cl$ v 100 ml vody). Vylúčená zrazenina fosforečnanu amónnohorečnatého sa prevedie žíhaním na vážiteľnú formu $Mg_2P_2O_7$. Rovnice súvisiace so stanovením sú uvedené pri úlohe 9.

**Postup.** Návažok, alebo roztok vzorky po kvantitatívnom prenesení do 400 ml kadičky zriedime vodou na 100 ml, okyslíme niekoľkými kvapkami 10% HCl, pridáme 40 ml horečnatej solúcie a 2-3 kvapky fenolftaleinu. Zmes zahrejeme do varu a pridávame 10% amoniak, pokiaľ sa roztok nezafarbí do červenofialova. Ďalej pokračujeme podľa postupu uvedeného v úlohe 9 (stanovenie horčíka ako $Mg_2P_2O_7$).

### 3.3.7. STANOVENIA ZRÁŽANÍM NEROZPUSTNÝCH HALOGENIDOV

Vo forme nerozpustných strieborných solí možno stanoviť chloridy, bromidy, jodidy, kyanidy a tiokyanatany. Zrážaním s HCl možno stanoviť ióny strieborné, resp. ortuťné.

*Úloha 11.* **Stanovenie $Cl^-$, $Br^-$ a $I^-$ ako strieborné soli**

Halogenidy sa zrážajú v definovanej forme roztokom dusičnanu strieborného v prostredí zried. $HNO_3$. Vzhľadom na to, že sú pomerne málo stále (na svetle sa rozkladajú), celý postup sa musí robiť čo najrýchlejšie.

$$X^- + Ag^+ = AgX$$

**Postup.** Diferenčne odvážime presne okolo 0,15-0,2 g vzorky (alebo kvantitatívne prelejeme kvapalnú vzorku) do 400 ml kadičky a zriedime na 150 ml vodou. Do roztoku pridáme asi 2 ml 10% $HNO_3$ a za miešania zrážame po kvapkách roztokom $AgNO_3$ s $c(AgNO_3)=0,1$ mol/l, pokiaľ vzniká zrazenina. Potom roztok zahrejeme do varu a necháme vychladnúť na tmavom mieste. Zrazeninu filtrujeme cez vysušený a odvážený stredne hustý filtračný téglik a premývame vodou okyslenou so zriedenou $HNO_3$ (na 100 ml vody 1 ml zried. $HNO_3$), až do negatívnej reakcie filtrátu na $Ag^+$. Nakoniec zrazeninu premyjeme s 10 ml vody a vysušíme do konštantnej hmotnosti v sušiarni pri 130 °C. Po vychladnutí v exsikátore vážime AgX.

*Úloha 12.* **Stanovenie striebra ako AgCl**

**Postup.** Zo vzorky odvážime diferenčne presne asi 0,2-0,25 g (alebo roztok kvantitatívne prenesieme) do 400 ml kadičky a zriedime na 150 ml vodou. Do roztoku pridáme 5 ml 10% $HNO_3$ a zahrejeme takmer do varu. Roztok za miešania zrážame po kvapkách 5% HCl, dokiaľ vzniká zrazenina a necháme vychladnúť na tmavom mieste. Ďalej pokračujeme podľa návodu uvedeného pri stanovení halogenidov (úloha 11).

## 3.3.8. STANOVENIA ZRÁŽANÍM S ORGANICKÝMI ZRÁŽADLAMI

Na stanovenie viacerých iónov sa vo vážkovej analýze používajú organické zrážadlá. Ich výhodou je, že tvoria dobre filtrovateľné zrazeniny, stanovenia sú v niektorých prípadoch citlivejšie ako pri použití anorganických skúmadiel (napr. stanovenia s 8-chinolinolom), resp. sa vyznačujú vyšším stupňom selektivity (stanovenie niklu s 2,3-butándióndioxímom, stanovenie medi s benzoínoxímom, atď.). Vo väčšine prípadov po vyzrážaní stanovovaného iónu s organickým zrážadlom vážiteľnou formou je príslušný komplex, ktorý sa vysuší v sušiarni do konštantnej hmotnosti.

*Úloha 13.* **Stanovenie vápnika ako šťaveľan vápenatý**

Šťaveľan amónny zráža v slabo kyslom, resp. neutrálnom prostredí vápenaté ióny ako jemne kryštalickú zrazeninu monohydrátu šťaveľanu vápenatého, ktorú možno vysušiť a vážiť.

$$Ca^{2+} + (COO)_2^{2-} + H_2O = Ca(COO)_2 \cdot H_2O$$

**Postup.** Zo vzorky odvážime diferenčne 0,1-0,15 g a v kadičke rozpustíme v 150 ml vody. Ak je vzorkou roztok, tento kvantitatívne prelejeme do kadičky a zriedime vodou na 150 ml. Roztok okyslíme 5 ml 10% HCl, pridáme 1 g $NH_4Cl$, 0,7 g šťaveľanu amónneho (alebo kyseliny šťaveľovej) a 2-3 kvapky metylovej červenej (indikátor). Potom pridávame po kvapkách 10% amoniak až pokiaľ sa červený roztok zafarbí prá-

ve do žlta. Zmes necháme 1 hod. stáť, prefiltrujeme cez odvážený a vysušený filtračný téglik S-3, dvakrát premyjeme 20 ml 1% roztoku šťaveľanu amónneho, 10 ml vody a nakoniec 10 ml etylalkoholu. Téglik so zrazeninou sušíme v sušiarni do konštantnej hmotnosti pri 105 °C. Po vychladnutí v exsikátore vážime $CaC_2O_4.H_2O$.

*Úloha 14.* **Stanovenie niklu ako 2,3-butándióndioximát nikelnatý**

2,3-butándióndioxím (bežne sa používa názov dimetylglyoxím, alebo Čugajevovo skúmadlo) zráža v amoniakálnom prostredí nikelnaté ióny vo forme červenej mikrokryštalickej zrazeniny (zloženie viď str.69). Zrážateľná forma (je zhodná s vážiteľnou) sa po vysušení váži.

**Postup.** Návažok (alebo roztok) vzorky kvantitatívne prenesieme do 400 ml vysokej kadičky, zriedime vodou na 200 ml, okyslíme 2-3 kvapkami konc. HCl a zahrejeme do varu. Za miešania pridávame 25 ml 1% alkoholového roztoku skúmadla, po kvapkách 10% amoniak pokiaľ roztok mierne nezapácha po amoniaku a zmes necháme 1 hodinu stáť. Zrazeninu potom prefiltrujeme cez vysušený a odvážený filtračný téglik S-3 a premývame horúcou vodou do negatívnej reakcie filtrátu na chloridy. Zrazenina vzlína po stenách, preto sa téglik môže naplniť suspenziou len do polovice. Nakoniec zrazeninu premyjeme 10 ml etylalkoholu, vysušíme pri 110-130 °C do konštantnej hmotnosti a po vychladnutí v exsikátore odvážime. Vážiteľnou formou je $Ni(C_4H_7N_2O_2)_2$.

*Úloha 15.* **Stanovenie medi ako benzoínoximát meďnatý**

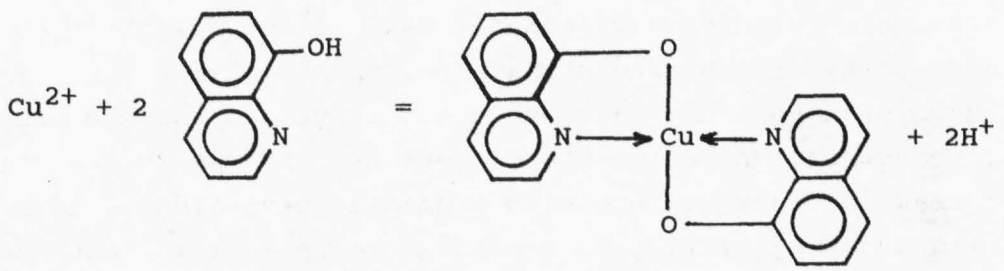
Benzoínoxím (kuprón, pozri s.77) zráža v amoniakálnom prostredí $Cu^{2+}$ ako zelenú slizovitú zrazeninu. Zrážateľná a vážiteľná forma je zhodná. Komplex má zloženie, v ktorom je pomer atómov medi k molekulám zrážadla 1:1.

**Postup.** Návažok, alebo roztok vzorky kvantitatívne prenesieme do 400 ml kadičky a zriedime vodou na 100 ml. Do roztoku pridáme 10% $NH_3$ (až vznikne modrý roztok), zahrejeme do varu a $Cu^{2+}$ po kvapkách zrážame 5% alkoholovým roztokom benzoínoxímu až pokiaľ vymizne modré

zafarbenie roztoku. Zmes necháme 1/2 hodiny stáť, zrazeninu prefiltrujeme cez vysušený a odvážený filtračný téglik S-4, premyjeme vodou (dvakrát 20 ml) a téglik so zrazeninou vysušíme v sušiarni pri 110 $^{o}$C do konštantnej hmotnosti. Po vychladnutí v exsikátore vážime $Cu(C_{14}H_{11}NO_2)$.

*Úloha 16.* **Stanovenie medi ako 8-chinolinolát meďnatý**

8-Chinolinol (oxín) zráža väčšinu katiónov s oxidačným číslom II, III a IV vo forme vo vode málo rozpustných komplexov (oxináty), ktoré sa po vysušení vážia. Jednotlivé katióny sa zrážajú pri rôznom pH, čo možno využiť na selektívne stanovenie katiónov. Zrážanie $Cu^{2+}$ s oxínom prebieha podľa nasledujúcej reakcie:




**Postup.** Diferenčne odvážime presne vypočítané množstvo vzorky (alebo roztok vzorky kvantitatívne prenesieme) do 400 ml kadičky, zriedime vodou na 100 ml, pridáme 5 g kyseliny vínnej, 2-3 kvapky fenolftaleinu (indikátor) a zalkalizujeme 10 % NaOH do červenofialovej farby roztoku. Potom pridáme do roztoku ešte 20 ml 10% NaOH, zahrejeme na 60-70 $^{0}$C a zrážame 2% alkoholovým roztokom oxínu, pokiaľ sa nezafarbí roztok nad zrazeninou nadbytočným zrážadlom do žlta. Zrazeninu necháme usadiť na vodnom kúpeli, prefiltrujeme cez vysušený a odvážený filtračný téglik S-4 a premývame horúcou vodou, pokiaľ odtekajúci filtrát nie je bezfarebný. Premytú zrážateľnú formu sušíme pri 105-110 $^{o}$C do konštantnej hmotnosti. Po vychladnutí v exsikátore vážime $Cu(C_9H_6NO)_2$.

## 3.4. O D M E R N Á  A N A L Ý Z A

### 3.4.1. VŠEOBECNÁ ČASŤ

V odmernej analýze sa analytická chemická reakcia medzi stanovovanou látkou a skúmadlom uskutočňuje tak, že do roztoku s obsahom stanovovanej látky sa postupne pridáva roztok skúmadla.

Množstvo stanovovanej látky určujeme z presne známeho množstva skúmadla, potrebného na úplné stechiometrické zavŕšenie analytickej chemickej reakcie. Látkové množstvo skúmadla, ekvivalentné látkovému množstvu stanovovanej látky sa zisťuje m e r a n í m  o b j e m u roztoku skúmadla (volumetria). Musíme pritom poznať presnú koncentráciu roztoku skúmadla; takýto roztok skúmadla sa nazýva odmerný roztok, tiež štandardný roztok.

Proces postupného pridávania odmerného roztoku ku stanovovanej látke sa nazýva t i t r á c i a; z toho sú odvodené názvy **titrant** pre odmerný roztok a **titrand** pre stanovovanú látku. Stav, keď je pridané látkové množstvo skúmadla chemicky ekvivalentné látkovému množstvu stanovovanej látky, sa označuje ako b o d  e k v i v a l e n c i e (tiež teoretický koncový bod titrácie, stechiometrický bod). Stav (bod) ekvivalencie je potrebné v priebehu titrácie zreteľne rozpoznať - **i n d i k o v a ť.**

Základom odmerného stanovenia je analytická chemická reakcia, ktorá musí spĺňovať tieto požiadavky:

a) musí prebiehať stechiometricky, chemicky jednoznačne;

b) musí byť kvantitatívna (aspoň na 99,9%);

c) musí byť dostatočne rýchla tak, aby sa po každom pridaní odmerného roztoku dosiahla rovnováha;

d) musí umožňovať spoľahlivú a jednoduchú indikáciu.

Podľa druhu chemickej reakcie členíme jednotlivé metódy odmernej analýzy na:

1. acidobázické - založené na protolytických reakciách,
2. komplexometrické - založené na tvorbe nedisociovaných komplexov a chelátov,
3. zrážacie - založené na tvorbe málo rozpustných zlúčenín,
4. oxidačno-redukčné - založené na oxidačno-redukčných reakciách.

Názvy jednotlivých metodík sa odvodzujú z názvu odmerného roztoku skúmadla, ktorého objem odmeriavame, - napr. chelatometria, argentometria, manganometria a pod.

Z hľadiska spôsobu uskutočnenia analytickej chemickej reakcie rozlišujeme:

a) **priame odmerné stanovenia** - analyzovaná látka reaguje s odmerným skúmadlom v priebehu titrácie; môžu sa usktutočniť aj ako **postupné stanovenia**, keď po stanovení jednej zložky a po úprave reakčných podmienok (napr. acidity) pokračujeme v priamom stanovení ďalšej zložky vzorky;

b) **nepriame odmerné stanovenia** - analyzovaná látka zreaguje primárne so skúmadlom, pričom množstvo produktu tejto reakcie je ekvivalentné množstvu analyzovanej látky; produkt primárnej reakcie stanovíme titráciou odmerným roztokom iného vhodného skúmadla;

c) **spätné odmerné stanovenia** - ak analyzovaná látka nemôže reagovať so skúmadlom priamo (napr. je nerozpustná, rozkladá sa a pod.), pridáme k analyzovanej látke známy prebytok štandardného odmerného roztoku skúmadla a po prebehnutí reakcie medzi stanovovanou látkou a skúmadlom, stanovíme nezreagovaný podiel titráciou odmerným roztokom iného skúmadla;

d) **odmerné stanovenia s generovaním skúmadla** v reakčnom prostredí - skúmadlo vzniká priamo v prostredí analyzovanej látky a okamžite reaguje so stanovovanou látkou; tento typ stanovenia sa môže uskutočniť aj ako spätné stanovenie.

Pri niektorých stanoveniach môžu vedľajšie reakcie látok prítomných v reakčnej zmesi skresľovať výsledok stanovenia. Časť titrantu sa spotrebuje na tieto vedľajšie reakcie. V takýchto prípadoch je nutné urobiť tzv. slepý pokus.

**Slepý pokus** je odmerné stanovenie, pri ktorom presne dodržíme predpísaný pracovný postup **za neprítomnosti vzorky**. Látkové množstvo titrantu zodpovedajúce slepému pokusu odpočítame od celkového látko-

vého množstva titrantu spotrebovaného na analytické chemické reakcie za prítomnosti vzorky.

Obsah stanovovanej látky, resp. jednotlivých zložiek vzorky vypočítame zo stechiometrie jednotlivých stanovení. Výpočty sú uvedené v kapitole 3.2.3.

## Indikácia bodu ekvivalencie

Pri indikácii bodu ekvivalencie sa využívajú výrazné zmeny niektorej vlastnosti titrovaného roztoku. Pri vizuálnej indikácii je to vznik, vymiznutie alebo zmena farby roztoku, vznik zrazeniny a javy s tým spojené (opalenscencia, adsorpcia atď.). Tieto javy musia byť dostatočne výrazné, aby boli rozpoznateľné voľným okom. Dôležitá je tiež požiadavka, aby indikovaný koniec titrácie súhlasil s bodom ekvivalencie.

Koniec titrácie je možné v niektorých prípadoch indikovať pomocou roztokov titrantu, prípadne titrandu, ak poskytujú výraznú zmenu titrovaného roztoku v bode ekvivalencie ; napr. pri manganometrických stanoveniach v kyslom prostredí, po prebehnutí oxidačno-redukčnej reakcie, prvá nadbytočná kvapka roztoku $KMnO_4$ zafarbí titrovaný roztok vzorky. Podobne možno na indikáciu využiť tmavý roztok jódu. Vo veľkej väčšine prípadov však na indikáciu konca titrácie používame pomocné látky - **indikátory**. Chemické indikátory sa spravidla zúčastňujú na rovnakom type chemickej reakcie, ako je analytická chemická reakcia stanovenia. Rovnako ako odmerné stanovenia členíme indikátory na: a) acidobázické, b) komplexometrické, c) zrážacie, d) oxidačno-redukčné.

Indikátory, ktoré indikujú koniec titrácie farebnou zmenou sú **jednofarebné**, ak sú farebné iba na jednej strane farebnej zmeny, alebo **dvojfarebné**, pri ktorých farebná zmena indikuje koniec titrácie. Farebnú zmenu možno zvýrazniť vhodnou kombináciou indikátorov (zmesné indikátory), alebo tienením, keď sa nevhodná zložka farebného spektra odfiltruje kombináciou indikátorov (tienené indikátory).

Výrazná zmena, ktorou indikátor reaguje na zmenu zloženia titrovaného roztoku v okolí bodu ekvivalencie, prebieha v skutočnosti v určitom intervale a prípadný nesúhlas indikovaného konca titrácie s bodom ekvivalencie môže spôsobiť systematickú chybu stanovenia.

Preto zvolený indikátor musí vyhovovať týmto požiadavkám:

1. titračný exponent - (poloha bodu ekvivalencie) má byť vnútri intervalu farebného prechodu indikátora;

2. indikátor sa nemá zúčastňovať na vedľajších reakciách;

3. zmena vlastnosti indikátora (napr. farba) má byť rýchla a reverzibilná;

4. zmena vlastnosti indikátora má byť výrazná, aby sa na zmenu spotrebovalo zanedbateľné množstvo titrantu.

V niektorých prípadoch je dôležitý aj smer farebnej zmeny indikátora (napr. pri zmene pH pri acidobázických titráciách).

## R o z t o k y  v  o d m e r n e j  a n a l ý z e

V odmernej analýze sa všetky chemické reakcie uskutočňujú v roztokoch. Z hľadiska dôležitosti a požiadaviek na presnosť ich delíme na roztoky a) **hlavné;** b) **vedľajšie** (pomocné).

Hlavné roztoky sú roztoky vzoriek, odmerné roztoky a roztoky štandardov.

**Roztoky vzoriek** pripravujeme tak, že presný návažok tuhej vzorky alebo presný objem kvapalnej vzorky rozpustíme v rozpúšťadle a doplníme v odmernej banke na presný objem.

**Odmerné roztoky** pripravujeme tak, aby ich koncentrácia bola presne definovaná. Pre požiadavky odmernej analýzy je najvhodnejšie vyjadrovať zloženie odmerného roztoku ako látkovú koncentráciu skúmadla použitého na titráciu. Takéto vyjadrenie účinnosti odmerného roztoku umožňuje z údajov odmeraného objemu a podľa stechiometrie analytickej chemickej reakcie vypočítať množstvo stanovovanej látky. Účinnosť odmerného roztoku skúmadla môžeme vyjadriť aj ako **titer**, čo je hmotnosť stanovovanej látky zodpovedajúca jednotke objemu (obyčajne 1 ml) roztoku titrantu. Takéto vyjadrenie sa uplatňuje najmä pri sériových analýzach, kde sa rovnakou metódou a za rovnakých podmienok stanovujú veľké množstvá vzoriek.

Odmerné roztoky s presne známou koncentráciou - tzv. **štandardné roztoky** môžeme pripraviť iba z chemicky čistých látok, ktoré majú presné a nemenné stechiometrické zloženie. Takéto látky sa nazývajú **základné látky** (primárne štandardy).

Z ostatných látok môžeme pripraviť iba roztoky, ktoré majú približnú koncentráciu účinného skúmadla. Ich presnú koncentráciu musíme stanoviť (štandardizovať odmerný roztok) na základnú látku.

## Štandardizácia odmerného roztoku

Základné látky patria medzi referenčné materiály, t.j. látky, ktoré trvalým spôsobom reprodukujú základné chemické a fyzikálne vlastnosti.

Základná látka musí spĺňať tieto požiadavky:

1. Musí byť dostupná v chemicky čistej forme, obsah nečistôt nesmie presahovať 0,05%;

2. jej zloženie sa nemá meniť počas skladovania, t.j. nemá byť hygroskopická, nemá reagovať so vzdušným kyslíkom alebo oxidom uhličitým;

3. má mať podľa možnosti veľkú molovú hmotnosť, aby sa chyba pri vážení čo najmenej prejavila na výsledku analýzy;

4. chemická reakcia pri štandardizácii má byť rýchla a jednoznačná, nemá prebiehať žiadna vedľajšia reakcia;

5. indikácia bodu ekvivalencie má byť jednoduchá a správna.

Z primárnych štandardov spravidla nepripravujeme zásobné roztoky. Štandardizácia odmerného roztoku sa uskutočňuje tak, že presný návažok základnej látky rozpustíme a titrujeme odmerným roztokom skúmadla podľa predpísaného pracovného postupu. Z údajov titrácie vypočítame presnú koncentráciu odmerného roztoku. Robíme najmenej tri nezávislé paralelné stanovenia.

Niekedy je nevyhnutné pripraviť roztok štandardu a z odmernej banky pipetou oddeliť definované množstvo štandardu na stanovenie.

Pracovné postupy sú bližšie opísané pri jednotlivých metodikách odmernej analýzy. Výpočty sú uvedené v kapitole 3.2.3.

Na stanovenie presnej koncentrácie odmerných roztokov sa zriedkavejšie používajú tiež **sekundárne štandardy**. Sú to štandardné roztoky látok, ktoré sú dostatočne stále a ich zloženie sa skladovaním nemení.

Odmerné roztoky nie sú neobmedzene skladovateľné, stanovenú presnú koncentráciu odmerných roztokov musíme pravidelne kontrolovať, lebo sa môže časom meniť.

**Vedľajšie** (pomocné) roztoky v odmernej analýze slúžia na rozpúšťanie vzorky a úpravu reakčných podmienok odmerného stanovenia (úprava pH, maskovanie, tlmivé roztoky). Aj roztoky indikátorov zaraďujeme medzi pomocné roztoky. Koncentrácia pomocných roztokov sa zvyčajne vyjadruje v hmotnostných alebo objemových percentách.

Na čistotu chemikálií a rozpúšťadiel použitých pri príprave roztokov v odmernej analýze platia všeobecné požiadavky pre kvantitatívnu analýzu, uvedené v kapitole 3.1.

Pre primárne štandardy a rozpúšťadlá na prípravu štandardných roztokov sú požiadavky ešte prísnejšie:

a) chemikálie slúžiace ako primárne štandardy sa pred použitím ešte prečistia, aj keď majú čistotu p.a.;

b) rozpúšťadlá sa viacnásobne (najmenej dvakrát) čerstvo pred prípravou roztoku predestilujú.

## P r a c o v n á  t e c h n i k a  v  o d m e r n e j  a n a l ý z e

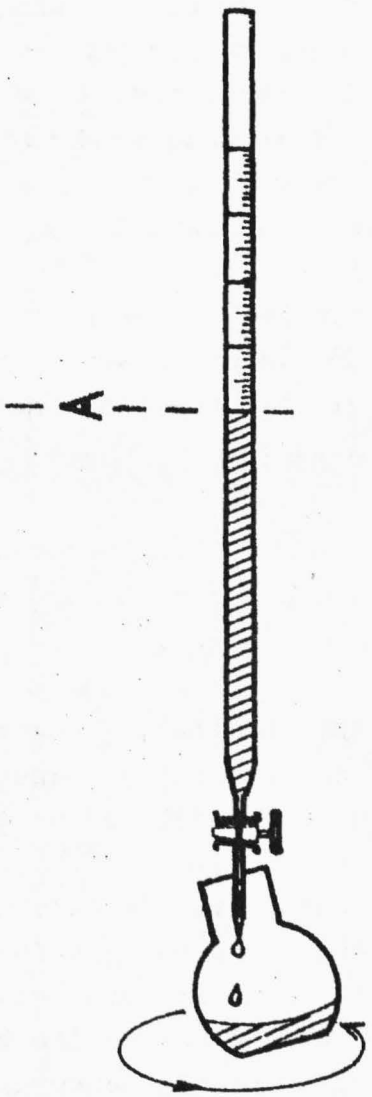
Zariadenie, potrebné na realizáciu odmerného stanovenia, pozostáva z odmerných nádob - odmerné banky, pipety, byrety. Presné pravidlá na používanie odmerných nádob sú uvedené v kapitole 3.1.2. - Odmeriavanie objemu.

Titračné nádobky na roztoky vzoriek alebo štandardov sú **titračné banky**. Pre väčšinu titrácií vyhovujú okrúhle, širokohrdlé titračné banky, iba na stanovenia, pri ktorých vznikajú prchavé produkty (napr. v jodometrii) sa používajú kužeľovité titračné banky so zábrusovým uzáverom. Konštrukcia titračnej banky umožňuje plynulé miešanie jej obsahu pri titrácii.

Odmerný roztok titrantu pridávame z byrety - titrujeme. V priebehu titrácie držíme titračnú banku tak, aby hrot byrety zasahoval do hrdla banky (pozri obr.22). Počas titrácie premiešavame titrovaný roztok neustálym krúživým pohybom titračnej banky. Odmerný roztok pridávame opatrne, pomaly, ku koncu titrácie po kvapkách. Tesne pred bodom ekvivalencie premiešame titrovaný roztok po každej pridanej kvapke a vyčkáme na ustálenie rovnováhy.

Pracovné miesto pre vizuálne indikované titrácie má byť dobre osvetlené rozptýleným bielym svetlom. Zafarbenie roztoku pozorujeme oproti bielemu pozadiu, pri titráciách do určitého farebného odtieňa

je vhodné použiť porovnávací roztok. Zákal pozorujeme oproti čiernemu pozadiu.




Obr. 22. Technika titrácie, miešanie roztoku v titračnej banke

Pred odmerným stanovením zvolíme objemy odmerných nádob, ktoré budeme používať na analýzu tak, aby sme dodržali tieto zásady:

1. objem odmeriavaný pipetou sa musí odmerať jedným objemom pipety s jednou značkou;

2. objem nameraný na byrete pri odmernom stanovení (spotreba odmerného roztoku) sa musí pohybovať medzi $^{1}/_{3}$ až $^{4}/_{5}$ celkového objemu byrety.

Roztoky jedovatých alebo prchavých látok nenasávame do pipiet ústami, použijeme nasávacie nástavce na pipety !

Vzorky je najvhodnejšie analyzovať tak, že priamo analyzujeme návažok tuhej vzorky alebo presný objem kvapalnej vzorky. Ak je potrebné pripraviť zásobný roztok vzorky, tak presné množstvo vzorky rozpustíme v rozpúšťadle a doplníme v odmernej banke na presný objem. Z tohto roztoku môžeme pipetou presne oddeliť množstvo potrebné na analýzu.

## 3.4.2. S T A N O V E N I A  Z A L O Ž E N É  N A  P R O T O L Y T I C K Ý C H  R E A K C I Á C H

### A c i d o b á z i c k é  s t a n o v e n i a  v o  v o d e

Protolytické reakcie sú reakcie prenosu protónu; kyselina je látka, ktorá protón odštepuje, zásada je látka, ktorá protón viaže. Na reakciách vodných roztokov kyselín a zásad sú založené **acidobázické odmerné metódy**. Využívajú sa pritom protolytické reakcie vo vode - disociácia kyselín a zásad, neutralizácia, tvorba a hydrolýza solí.

**V o d a** je amfiprotné (amfolytické) rozpúšťadlo, schopné prijať aj odovzdať protóny, takže pri reakciách kyselín s vodou vznikajú ióny $H_3O^+$ a pri reakciách zásad s vodou, vznikajú ióny $OH^-$.

Ak reagujú zriedené vodné roztoky disociovaných kyselín a zásad medzi sebou, prebieha reakcia:

$$H_3O^+ + OH^- = 2\ H_2O$$

Poznámka: solvatovaný vodíkový ión môžeme písať aj ako $H^+$.

Rozsiahle množstvo stanovení založených na tomto princípe delíme podľa použitého odmerného skúmadla na:

1. acidimetriu - titrácie odmernými roztokmi kyselín,
2. alkalimetriu - titrácie odmernými roztokmi hydroxidov.

Medzi acidobázické titračné metódy zaraďujeme tiež stanovenia aniónov veľmi slabých - nedisociovaných kyselín (napr. ión $CO_3^{2-}$), resp. katiónov veľmi slabých zásad (napr. ión $NH_4^+$). Tieto ióny - Brönstedove kyseliny a zásady reagujú s vodou - hydrolyzujú. Napr. roztok $NaHCO_3$ vo vode má alkalickú reakciu:

$$HCO_3^- + H_2O = CO_2 + H_2O + OH^-$$

Pri acidimetrickej titrácii reaguje disociovaná (silná) kyselina s iónmi $OH^-$, ktoré sú produktom hydrolýzy. Ako výsledok je reakcia:

$$HCO_3^- + H_3O^+ = 2\ H_2O + CO_2$$

pri ktorej silnejšia kyselina (napr. HCl) vytesnila veľmi slabú kyselinu uhličitú z jej soli. Tieto stanovenia sa nazývajú tiež "vytesňovacie" acidobázické stanovenia.

V priebehu acidobázickej reakcie sa postupne mení hodnota pH. Ak je reakcia ukončená - v bode ekvivalencie - vznikne roztok, ktorého hodnota pH zodpovedá titračnému exponentu pT.

**Acidobázické indikátory**

Bod ekvivalencie indikujú acidobázické indikátory, ktorých zafarbenie sa mení so zmenou pH roztoku. Farebná zmena sa uskutočňuje v intervale asi 1,5 až 2 jednotky pH.

Najpoužívanejšie acidobázické indikátory:

| Indikátor | Zafarbenie a interval pH farebnej zmeny |
|---|---|
| metylová oranžová | červená 3,1 - 4,4 oranžová |
| metylová červená | červená 4,2 - 6,3 žltá |
| brómtymolová modrá | žltá 6,0 - 7,6 modrá |
| fenolová červená | žltá 6,8 - 8,4 červená |
| fenolftaleín | bezfareb. 8,3 - 10,0 červenofialová |

Podľa hodnoty titračného exponenta volíme pri acidobázických titráciách najvhodnejší indikátor.

Je potrebné dbať aj na smer farebnej zmeny, napr. na titrácie zásad kyselinami je vhodnejšie použiť metylovú červenú, na titrácie kyselín zásadami je vhodnejšia metylová oranžová.

## A c i d i m e t r i a

**Acidimetria** je metóda, pri ktorej odmeriavame objem kyseliny, potrebný na stanovenie neznámeho obsahu zásady. Používajú sa odmerné roztoky disociovaných (silných) kyselín: HCl, $H_2SO_4$, $HClO_4$, najčastejšie s koncentráciami c = 0,1 až 0,5 mol/l.

**Štandardný roztok** je možné pripraviť z kyseliny chlorovodíkovej, ktorá za definovaných podmienok (teplota a tlak) destiluje ako azeotropická zmes v presnom zložení.

Spravidla však pripravujeme odmerné roztoky kyselín, ktorých presné koncentrácie stanovujeme na štandardy. Najpoužívanejšie **primárne štandardy** sú:

Uhličitan sodný bezvodý $Na_2CO_3$, $M_r$ = 105,99 ;

Tetraboritan disodný dekahydrát $Na_2B_4O_7.10\ H_2O$ (Borax), $M_r$ = 381,37;

2-amino-2-hydroxymetyl-1,3-propándiol $/HO\text{-}CH_2/_3\text{-}CNH_2$ (TRIS, THAM, TROMETAMOL), $M_r$ = 121,14.

Podľa voľby štandardu je predpísané aj použitie najvhodnejšieho acidobázického indikátora.

### *Úloha 17.* Príprava odmerných roztokov kyselín

Najčastejšie sa používajú odmerné roztoky kyseliny chlorovodíkovej a sírovej. Použitie $H_2SO_4$ je výhodnejšie pri titráciách za zvýšenej teploty, lebo je menej prchavá ako HCl; na druhej strane nevýhodou $H_2SO_4$ je, že viaceré katióny tvoria vo vode nerozpustné sírany. Kyselina dusičná sa zriedkavo používa, pretože vždy obsahuje trošku kyseliny dusitej, ktorá rozkladá indikátory.

**Postup.** Koncentrovaná HCl je komerčne dostupná ako cca 37% roztok ($\varrho$ = 1,18 g/ml); koncentrovaná $H_2SO_4$ ako cca 94% roztok ($\varrho$ = 1,83 g/ml).

Vypočítaný objem kyseliny odmeriame v malom odmernom valci a opatrne po stene nalejeme do kadičky s pripravenou odmeranou destilovanou vodou. Zásadne **vždy nalievame koncentrovanú kyselinu do vody!**

Roztok sa prudko prehrieva. Roztok dôkladne premiešame a po vychladnutí nalejeme do zásobnej fľaše.

*Úloha 18.* **Štandardizácia odmerných roztokov kyselín**

a) **Primárny štandard - bezvodý uhličitan sodný;** indikátor metylová červená.

Používa sa bezvodý $Na_2CO_3$, sušený pri teplote 260 °C. Vo vodnom roztoku reaguje s kyselinami podľa reakcie:

$$CO_3^{2-} + 2\ H^+ = H_2O + CO_2$$

Je to tzv. vytesňovacia reakcia, pri ktorej sa veľmi slabá kyselina uhličitá vytesní zo soli a zároveň rozloží. Odporúča sa pripravovať roztoky s koncentráciou 0,05 mol/l.

**Postup na návažok $Na_2CO_3$.** Vypočítanú hmotnosť $Na_2CO_3$ pre 20 alebo 25 ml roztoku požadovanej koncetrácie diferenčne navážime na analytických váhach, rozpustíme v **titračnej banke** v asi 40 ml vody, pridáme 4 kvapky metylovej červenej a titrujeme odmerným roztokom kyseliny do zmeny farby indikátora. Potom roztok v titračnej banke zahrejeme a 3 minúty povaríme (aby sme odstránili $CO_2$), pričom sa vráti pôvodná žltá farba indikátora. Po ochladení dotitrujeme do farebnej zmeny indikátora na červenú. Roztok znovu povaríme, ochladíme a ak sa zmenila farba na žltú, tak ešte dotitrujeme. Urobíme tri paralelné titrácie.

**Postup na štandardný roztok $Na_2CO_3$.** Vypočítame návažok na požadovanú koncentráciu a objem 100 ml. Na analytických váhach navážime diferenčne návažok blízky vypočítanej hodnote. Návažok rozpustíme v kadičke v asi 50 ml destilovanej vody, prelejeme kvantitatívne do odmernej banky, doplníme po značku a dôkladne premiešame.

Do titračnej banky odpipetujeme 20 alebo 25 ml roztoku štandardu, pridáme asi 20 ml vody, indikátor a titrujeme podľa uvedeného postupu.

b) **Primárny štandard 2-amino-2-hydroxymetyl-1,3-propándiol;** indikátor metylová červená.

2-amino-2-hydroxymetyl-1,3-propándiol (trometamol) je slabá zásada, ktorá reaguje s kyselinami podľa reakcie:

$$(HO\text{-}CH_2)_3\text{-}C\text{-}NH_2 + H^+ = (HO\text{-}CH_2)_3\text{-}C\text{-}NH_3^+$$

Je to záväzný primárny štandard pre stanovenie presnej koncentrácie odmerných roztokov minerálnych kyselín podľa ČsL4.

**Postup na návažok trometamolu.** Vypočítame návažok pre objem 20 alebo 25 ml požadovanej koncentrácie, návažok naväžime diferenčne na analytických váhach, rozpustíme v titračnej banke v asi 40 ml destilovanej vody, pridáme 4 kvapky metylovej červenej a titrujeme odmerným roztokom kyseliny do fialovočerveného sfarbenia. Urobíme tri paralelné stanovenia (na samostatné navážky).

**Postup na štandardný roztok trometamolu.** Návažok pre objem 100 ml a požadovanú koncentráciu naväžime diferenčne na analytických váhach a rozpustíme v asi 50 ml destilovanej vody v kadičke. Roztok kvantitatívne prenesieme do 100 ml odmernej banky, doplníme po značku vodou a premiešame. Odpipetujeme 20 alebo 25 ml do titračnej banky, pridáme asi 20 ml vody, 4 kvapky metylovej červenej a titrujeme odmerným roztokom kyseliny do fialovočerveného sfarbenia.

## *Úloha 19.* Stanovenie alkalických hydroxidov

Nakoľko alkalické hydroxidy viažu vzdušný $CO_2$, nie je možné stanoviť presný obsah NaOH, resp. KOH v substancii. V **substancii** sa acidimetricky stanovuje tzv. **celková alkalita,** čo je obsah hydroxidu a uhličitanu vyjadrený hmotnostným zlomkom hydroxidu.

**V roztokoch alkalických hydroxidov** stanovujeme obsah NaOH, resp. KOH priamou titráciou odmernými roztokmi kyselín (HCl, $H_2SO_4$). Na indikáciu bodu ekvivalencie využívame indikátory, ktoré majú farebnú zmenu v kyslej oblasti pH (metylová oranžová).

**Postup.** Vzorku roztoku hydroxidu kvantitatívne prelejeme do 100 ml odmernej banky, doplníme po značku destilovanou vodou a dôkladne premiešame. Do titračnej banky odpipetujeme 20 alebo 25 ml roztoku vzorky, pridáme 20 ml vody, 3 kvapky metylovej oranžovej a titrujeme odmerným roztokom kyseliny do oranžového sfarbenia indikátora.

*Úloha 20.* **Stanovenie hydroxidu vápenatého**

V lekárskej praxi sa používa tzv. vápenná voda. Je to nasýtený roztok $Ca(OH)_2$ s hmotnostným zlomkom okolo 0,16%. Obsah $Ca(OH)_2$ vo vápennej vode sa dá stanoviť acidimetricky na indikátor fenolftaleín.

Hydroxid vápenatý je dvojsýtna zásada, ktorá vo vodnom roztoku reaguje s kyselinou chlorovodíkovou:

$$Ca(OH)_2 + 2\ HCl = CaCl_2 + 2\ H_2O$$

**Postup.** Zo vzorky vápennej vody odpipetujeme do titračnej banky 25 alebo 50 ml, pridáme 3 kvapky fenolftaleínu a titrujeme odmerným roztokom kyseliny chlorovodíkovej o koncentrácii okolo 0,1 mol/l do odfarbenia roztoku.

*Úloha 21.* **Stanovenie alkalických uhličitanov a hydrogenuhličitanov**

Pri reakciách roztokov alkalických uhličitanov a hydrogenuhličitanov s roztokmi kyselín ide o "vytesňovaciu" acidobázickú reakciu. Disociovaná (silná) kyselina vytesní veľmi slabú kyselinu uhličitú z jej solí:

$$CO_3^{2-} + H^+ = HCO_3^-$$
$$HCO_3^- + H^+ = H_2O + CO_2$$

Veľmi slabá kyselina uhličitá sa zároveň rozloží, odstránením $CO_2$ zabezpečíme kvantitatívny priebeh reakcie.

**Postup pre stanovenie obsahu uhličitanov, resp. hydrogenuhličitanov v roztokoch.** Vzorku kvantitatívne prelejeme do 100 ml odmernej banky, doplníme po značku destilovanou vodou a dôkladne premiešame. Do titračnej banky odpipetujeme 20 alebo 25 ml roztoku vzorky, pridáme asi 20 ml vody, 3 kvapky metylovej červenej a titrujeme odmerným roztokom kyseliny do zmeny farby indikátora. Roztok povaríme asi 3 minúty (odstráni sa $CO_2$ a farba indikátora sa zmení na pôvodnú žltú),

ochladíme a dotitrujeme do červenej farby indikátora. Robíme tri paralelné titrácie.

Týmto postupom môžeme stanoviť napr. obsah $NaHCO_3$ v roztoku, ktorý sa používa na ošetrenie pri poranení spôsobenom koncentrovanými kyselinami.

**Postup pre stanovenie obsahu uhličitanov, resp. hydrogenuhličitanov v tuhých vzorkách.** Na analytických váhach navážime diferenčne vzorku. Návažok volíme podľa koncentrácie odmerného roztoku kyseliny pre objem 20 alebo 25 ml. Návažok v titračnej banke rozpustíme v asi 40 ml vody, pridáme 3 kvapky metylovej červenej a titrujeme odmerným roztokom kyseliny podľa horeuvedeného postupu.

Tento pracovný postup sa používa napr. pre stanovenie obsahu $Na_2CO_3$ v kryštalickej tzv. pracej sóde.

*Úloha 22.* **Stanovenie prechodnej tvrdosti vody**

Prechodnú tvrdosť vody spôsobujú rozpustené hydrogenuhličitany vápenatý a horečnatý. Povarením vody sa dá odstrániť (vyzrážajú sa normálne uhličitany).

Prechodnú tvrdosť vody môžeme stanoviť acidimetricky titráciou odmerným roztokom kyseliny chlorovodíkovej na metylovú oranžovú ako indikátor

$$HCO_3^- + H^+ = H_2O + CO_2$$

**Prechodnú tvrdosť vody** udávame ako **látkové množstvo HCl** (v mmol) spotrebovaných na **1 liter stanovovanej vody.**

**Postup.** Zo vzorky vody odpipetujeme 50 alebo 100 ml do titračnej banky primeranej veľkosti. Pridáme 3 kvapky metylovej oranžovej titrujeme odmerným roztokom kyseliny chlorovodíkovej o koncentrácii okolo 0,1 mol/l do oranžového zafarbenia.

## A l k a l i m e t r i a

**Alkalimetria** je metóda, pri ktorej odmeriavame objem zásady, potrebnej na stanovenie neznámeho obsahu kyseliny. Odmerné roztoky alkalických hydroxidov (NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$) sa používajú najčastejšie s koncentráciami c = 0,1 až 0,5 mol/l.

Preparáty hydroxidov sú hygroskopické a tiež obsahujú vždy určité množstvo uhličitanov, ktoré treba odstrániť. Pre prípravu odmerných roztokov alkalických hydroxidov používame čerstvo prevarenú vodu (odstráni sa pohltený $CO_2$). Roztoky, najmä koncentrovanejšie narúšajú sklo a tiež pohlcujú vzdušný $CO_2$, preto pre dlhodobejšie uskladnenie používame polyetylénové nádoby, chránené pred prístupom vzduchu.

Štandardné roztoky alkalických hydroxidov sa nedajú pripraviť návažkom substancie. Presnú koncentráciu odmerných roztokov hydroxidov treba **vždy** stanoviť na primárny alebo sekundárny štandard.

Najčastejšie používané **štandardy** sú:

Hydrogenftalan draselný $KHC_8H_4O_4$ $M_r = 204,23$;

Kyselina amidosírová $HSO_3NH_2$ $M_r = 97,09$;

Kyselina jantárová $(CH_2\text{-}COOH)_2$ $M_r = 118,09$;

Štandardizovaný roztok kyseliny chlorovodíkovej - sekundárny štandard.

### *Úloha 23.* Príprava odmerných roztokov alkalických hydroxidov

Nasledujúcim postupom môžeme pripraviť odmerné roztoky NaOH a KOH, v ktorých sú uhličitany odstránené len čiastočne. Pre množstvo alkalimetrických stanovení je však postačujúca čistota odmerných roztokov s malým obsahom (asi 1%) uhličitanov.

**Postup.** Pre prípravu odmerného roztoku navážime na technických váhach vypočítaný návažok hydroxidu, zväčšený o 10%. Návažok **rýchlo** opláchneme malým množstvom destilovanej vody (5 až 10 ml) na porcelánovej miske. Tým sa odstránia uhličitany z povrchu hydroxidu. Hydroxid ihneď rozpustíme v asi 50 - 100 ml destilovanej vody. Po vychladnutí roztok doplníme na požadovaný objem v odmernom valci, prelejeme do zásobnej nádoby a **dobre premiešame.**

*Úloha 24.* **Príprava odmerných roztokov alkalických hydroxidov bez obsahu uhličitanov**

Na prípravu roztokov používame čerstvo prevarenú a rýchlo ochladenú vodu. Uchovávame ich v dobre tesniacich nádobách a pri titráciách používame byretu s ochrannou trubičkou naplnenou nátronovým vápnom (zmes $Ca(OH)_2$ a NaOH).

Metóda prípravy podľa Sörensena: V 50% roztoku NaOH je $Na_2CO_3$ nerozpustný. Rovnaké hmotnosti NaOH a destilovanej vody dôkladne premiešame a v polyetylénovej nádobe s vekom necháme stáť tak dlho, až sa roztok vyčíri (15 až 20 dní). Z číreho roztoku opatrne odoberieme vypočítané množstvo, rýchlo zriedime prevarenou vodou, dobre premiešame, uzavrieme a chránime pred $CO_2$.

Roztok KOH sa týmto postupom nedá pripraviť ($K_2CO_3$ je rozpustnejší).

Iónomeničová metóda: Cez silne bázický aniónomenič v chloridovom cykle prelejeme asi 4% roztok NaOH, resp. KOH. Pretože uhličitanový ión má väčšiu afinitu k väzbe na anex ako hydroxidový ión, po nasýtení kolóny a odstránení podielov obsahujúcich chloridy, vyteká z kolóny zriedený roztok hydroxidu bez prítomnosti uhličitanov. Eluát musíme chrániť pred vzdušným $CO_2$ a na prípadné zriedenie použiť prevarenú vodu.

*Úloha 25.* **Štandardizácia odmerných roztokov alkalických hydroxidov**

a) **Primárny štandard - kyselina amidosírová;** indikátor brómtymolová modrá, prípadne metylová červená.

Kyselina amidosírová disociuje vo vodnom roztoku podľa reakcie:

$$H_2NSO_3H + H_2O = H_3O^+ + H_2NSO_3^-$$

Zriedený roztok kyseliny amidosírovej reaguje s alkalickými hydroxidmi ako silná jednosýtna kyselina.

Kyselina amidosírová je záväzný primárny štandard na stanovenie presnej koncentrácie alkalických hydroxidov podľa ČsL 4. Na in-

dikáciu bodu ekvivalencie sa odporúčajú indikátory s farebnou zmenou v oblasti pH 4-9.

**Postup na návažok $HSO_3NH_2$.** Vypočítame návažok kyseliny amidosírovej pre objem 20 alebo 25 ml takej koncentrácie, akú má odmerný roztok hydroxidu. Naväžime diferenčne na analytických váhach, návažok rozpustíme v titračnej banke v asi 40 ml vody, pridáme indikátor brómtymolovú modrú a titrujeme odmerným roztokom hydroxidu do zmeny farby indikátora zo žltej do modrej. Urobíme tri paralelné titrácie.

Na indikáciu bodu ekvivalencie môžeme rovnako dobre využiť tiež metylovú červenú so zmenou zafarbenia z červenej do žltej.

**Postup na štandardný roztok $HSO_3NH_2$.** Vypočítame návažok pre objem 100 ml a požadovanú koncentráciu. Návažok naväžime diferenčne na analytických váhach, rozpustíme v kadičke v asi 50 ml destilovanej vody, prenesieme kvantitatívne do odmernej banky, doplníme po značku vodou a premiešame. Z roztoku odpipetujeme 20 alebo 25 ml do titračnej banky, pridáme asi 20 ml vody, 3 kvapky brómtymolovej modrej a titrujeme do zmeny farby indikátora zo žltej do modrej.

b) **Štandardný roztok kyseliny chlorovodíkovej - sekundárny štandard** ; indikátor metylová oranžová.

Zriedený roztok HCl (okolo c(HCl) = 0,1 mol/l) môžeme výhodne použiť ako sekundárny štandard pre stanovenie presnej koncentrácie odmerných roztokov alkalických hydroxidov.

**Postup.** Na stanovenie je výhodné zvoliť takú koncentráciu odmerného roztoku hydroxidu, ktorá je blízka koncentrácii štandardného roztoku HCl.

Do titračnej banky napipetujeme 20 alebo 25 ml štandardného roztoku HCl, pridáme asi 20 ml destilovanej vody, 3 kvapky metylovej oranžovej a titrujeme odmerným roztokom hydroxidu do oranžovej (cibuľovej) farby indikátora.

## *Úloha 26*. Stanovenie silných kyselín

Titráciou odmernými roztokmi alkalických hydroxidov stanovujeme obsah disociovaných (silných) kyselín a to kyseliny chlorovodíkovej, sírovej a chloristej.

Na stanovenie obsahu kyselín v **koncentrovaných roztokoch** navažujeme vzorky pomocou tzv Lungeho-Reyovej pipety (obr. 23). Pipeta sa odváži prázdna a potom po naplnení analyzovanou vzorkou. Návažok sa určí z rozdielu hmotností. Vzorka koncentrovanej kyseliny sa vypustí do titračnej banky s pripravenou destilovanou vodou, Lungeho-Reyova pipeta sa niekoľkokrát dôkladne vypláchne vodou, pričom všetky podiely pridáme ku vzorke.



Obr. 23.
Lungeho-Reyova odvažovacia pipeta

Na stanovenie obsahu kyselín **v zriedených roztokoch** HCl, $H_2SO_4$ využívame priamu titráciu odmernými roztokmi hydroxidov (NaOH, KOH).

Na indikáciu bodu ekvivalencie využívame indikátory s farebným prechodom v kyslej oblasti pH (metylová oranžová).

**Postup.** Vzorku roztoku kyseliny kvantitatívne prelejeme do 100 ml odmernej banky, doplníme po značku destilovanou vodou a dôkladne premiešame. Do titračnej banky odpipetujeme 20 alebo 25 ml roztoku vzorky, pridáme asi 20 ml destilovanej vody, 3 kvapky metylovej oranžovej a titrujeme odmerným roztokom hydroxidu do oranžového zafarbenia.

*Úloha 27.* **Stanovenie slabých kyselín**

Pri reakcii roztokov málo disociovaných (slabých) kyselín s roztokmi alkalických hydroxidov vznikajúca soľ vo vodnom roztoku hydrolyzuje.

$$CH_3COOH + OH^- = CH_3COO^- + H_2O$$

Titračný exponent pT leží teda v alkalickej oblasti pH. Slabé kyseliny napr. kyselinu octovú, kyselinu mravčiu, je možné stanoviť alkalimetricky, ak na indikáciu bodu ekvivalencie použijeme indikátory, ktoré majú farebnú zmenu v alkalickej oblasti pH (fenolftaleín).

Na titrácie sa doporučuje používať roztoky hydroxidov bez obsahu uhličitanov o koncentráciách c = 0,2-0,5 mol/l.

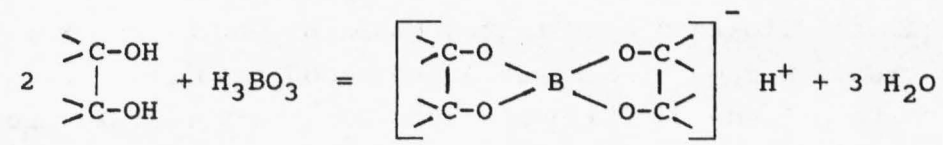
Pri stanovení obsahu kyselín v **koncentrovaných roztokoch** (napr. ľadová kyselina octová) vzorky navažujeme. Na analytických váhach odvážime kónickú banku s tesniacim vekom najskôr prázdnu a potom so vzorkou kyseliny. Zriedime s čerstvo prevarenou destilovanou vodou.

**Postup pri stanovení obsahu kyselín v zriedených roztokoch.** Roztok vzorky kvantitatívne prenesieme do 100 ml odmernej banky. Doplníme po značku destilovanou vodou a premiešame. Do titračnej banky odpipetujeme 20 alebo 25 ml, pridáme asi 20 ml vody a 3 kvapky fenolftaleínu. Titrujeme odmerným roztokom hydroxidu, až kým sa bezfarebný roztok nesfarbí prvou kvapkou odmerného skúmadla do ružovofialovej (cyklámenovej) farby.

*Úloha 28.* **Stanovenie kyseliny trihydrogenboritej**

Kyselina trihydrogenboritá je veľmi slabá, nedisociovaná kyselina, jej priame alkalimetrické stanovenie nie je možné. Za prítomnosti organických polyhydroxylových zlúčenín (polyalkoholov, cukrov) ako glycerol, sorbitol, glukóza je možné $H_3BO_3$ stanoviť alkalimetricky na indikátor fenolftaleín.

Kyselina trihydrogenboritá tvorí s 1,2-, resp.1,3-diolmi komplexné kyseliny podľa reakcie:



ČsL 4 predpisuje stanovenie $H_3BO_3$ za prítomnosti D-glucitolu ($C_6H_{14}O_6$).

**Postup.** Na analytických váhach navážime diferenčne okolo 0,12 g kyseliny trihydrogenboritej. Návažok rozpustíme v 20 ml 10% roztoku glucitolu (príp. glycerolu), pridáme asi 20 ml vody, 3 kvapky fenolftaleínu a titrujeme odmerným roztokom hydroxidu do ružovofialového zafarbenia.

Zároveň je potrebné uskutočniť slepý pokus: odpipetujeme 20 ml 10% roztoku glucitolu, pridáme 3 kvapky fenolftaleínu a titrujeme odmerným roztokom hydroxidu do ružovofialovej farby. Látkové množstvo skúmadla na slepý pokus odpočítame od látkového množstva spotrebovaného na vzorku $H_3BO_3$.

## S t a n o v e n i a  z a l o ž e n é  n a  s p ä t n ý c h  a c i d o b á z i c k ý c h  t i t r á c i á c h

Na spätné acidobázické stanovenia sa spravidla používajú odmerné roztoky kyseliny chlorovodíkovej a hydroxidu sodného o koncentráciách c = 0,1 - 0,2 mol/l. Presnú koncentráciu oboch odmerných roztokov stanovíme na štandardy.

### *Úloha 29.* Stanovenie kyseliny dusičnej

Kyselina dusičná obsahuje vždy aj malé množstvo kyseliny dusitej, ktorá zapríčiňuje rozklad indikátora, čo znemožňuje vizuálne určenie bodu ekvivalencie. Preto sa odporúča hlavne koncentrovanejšie roztoky $HNO_3$ stanovovať spätnou titráciou.

**Postup.** Roztok vzorky s obsahom $HNO_3$ kvantitatívne prelejeme do 100 ml odmernej banky a po jej doplnení po značku vodou a premiešaní

odpipetujeme do troch titračných baniek po 20 alebo 25 ml. Do každej titračnej banky pridáme byretou po 50 ml odmerného roztoku hydroxidu a 3 kvapky metylovej oranžovej. Potom titrujeme odmerným roztokom kyseliny až pokiaľ sa žlto zafarbený roztok nesfarbí prvou kvapkou do oranžova. Stanovenie môžeme indikovať aj pomocou fenolftaleínu ako indikátora. V tomto prípade sa fialovočerveno zafarbený roztok v bode ekvivalencie odfarbí.

*Úloha 30.* **Stanovenie amónnych solí destilačnou metódou**

Vytesňovacou reakciou s roztokom alkalického hydroxidu sa amoniak uvoľní zo svojich solí. Uvoľnený amoniak sa kvantitatívne vydestiluje v uzavretej aparatúre a zachytí sa do známeho nadbytočného množstva štandardného odmerného roztoku kyseliny sírovej

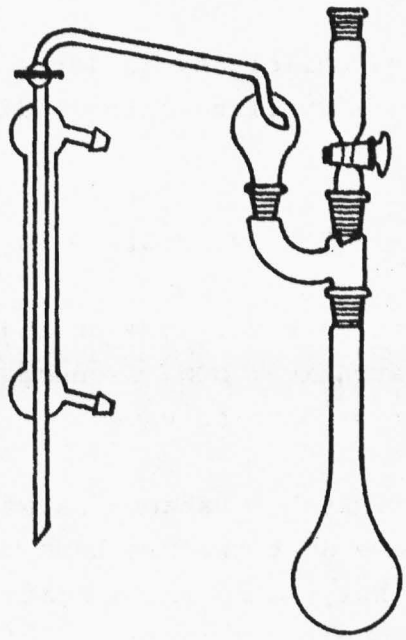
$$NH_4^+ + OH^- = NH_3 + H_2O$$

Nespotrebované množstvo odmerného roztoku kyseliny stanovíme titráciou odmerným roztokom alkalického hydroxidu. Destilačná aparatúra je uvedená na obr.24.

**Postup.** Na analytických váhach odvážime presne asi 1 g vzorky, rozpustíme v asi 50 ml vody a kvantitatívne prenesieme do 100 ml odmernej banky. Odmernú banku doplníme po značku a odpipetujeme 25 ml do destilačnej banky. Do banky pridáme 100 ml 20% KOH a obsah destilačnej banky uvedieme do varu a necháme vrieť 20 minút. Destilát s prechádzajúcim amoniakom zachytávame do titračnej banky s 50 ml odmerného roztoku $H_2SO_4$, s koncentráciou okolo 0,1 mol/l.

Koniec odkvapávača chladiča musí byť ponorený do titračnej banky s odmerným roztokom kyseliny! Po ukončení destilácie pridáme do titračnej banky 3 kvapky metylovej oranžovej a titrujeme odmerným roztokom hydroxidu s koncentráciou okolo 0,2 mol/l do oranžového zafarbenia.

Na tomto princípe je založené stanovenie dusíka v organických zlúčeninách po predchádzajúcej mineralizácii organickej látky - Kjeldahlova metóda.



Obr. 24.
Aparatúra na stanovenie amónnych solí destilačnou metódou

*Úloha 31.* **Stanovenie amoniaku**

Amoniak ľahko prchá zo svojich vodných roztokov, preto sa jeho obsah stanovuje spätnou titráciou. Vzorky koncentrovaných roztokov navažujeme pomocou Lungeho-Reyovej pipety (obr.23).

**Pracovný postup pre stanovenie $NH_3$ v zriedených roztokoch.** Vzorku s obsahom $NH_3$ prenesieme kvantitatívne do 100 ml odmernej banky, doplníme po značku destilovanou vodou, odmernú banku zazátkujeme a roztok premiešame. Do titračnej banky odpipetujeme 20 alebo 25 ml vzorky a pridáme 50 ml odmerného roztoku kyseliny (HCl, $H_2SO_4$). Po pridaní 3 kvapiek metylovej oranžovej titrujeme odmerným roztokom hydroxidu (NaOH, KOH) do oranžového sfarbenia. Odporúča sa voliť koncentráciu odmerných roztokov c = 0,1 - 0,2 mol/l.

*Úloha 32.* **Stanovenie uhličitanov nerozpustných vo vode**

Vo vode nerozpustné uhličitany sa dobre rozpúšťajú v zriedenej kyseline chlorovodíkovej - kyselina chlorovodíková "vytesní" kyselinu uhličitú z jej solí:

$$MeCO_3 + 2\ HCl = MeCl_2 + CO_2 + H_2O$$

Vzorku uhličitanu rozpustíme v definovanom objeme štandardného roztoku HCl, povarením odstránime $CO_2$ a nespotrebovanú HCl stanovíme spätnou titráciou odmerným roztokom NaOH.

**Postup.** Na analytických váhach navážime diferenčne vzorku uhličitanu. Vzorku vsypeme do titračnej banky, pridáme pipetou presne 50 ml odmerného roztoku HCl, zahrejeme a opatrne povaríme (aby roztok nevystrekol z banky). Roztok opatrne ochladíme pridáme 3 kvapky metylovej oranžovej a titrujeme odmerným roztokom NaOH do oranžového zafarbenia. Pre návažok vzorky okolo 0,1-0,2 g sa odporúča použiť roztoky HCl a NaOH s koncentráciami okolo 0,1 mol/l. Urobíme tri nezávislé paralelné stanovenia.

## A c i d o b á z i c k é  s t a n o v e n i a  v  n e v o d n ý c h  r o z p ú š ť a d l á c h

Protolytické reakcie v rozpúšťadlách odlišných od vody sú základom acidobázických titračných metód využívaných na stanovenie látok, ktoré sa vo vodných roztokoch nedajú stanoviť.

Rozpúšťadlá samotné sa zúčastňujú protolytických reakcií a podľa ich schopnosti prijímať alebo odovdávať protóny, delíme ich na:

1. **Amfiprotné** - majú približne rovnakú schopnosť prijať aj odovzdať protóny (voda, nižšie alkoholy).

2. **Protogénne** - majú kyslé vlastnosti, sú dobrými donormi protónov ($CH_3COOH$, HCOOH, bezvodá $H_2SO_4$).

3. **Protofilné** - majú zásadité vlastnosti, sú dobrými akceptormi protónov (pyridín, etyléndiamín, kvapalný $NH_3$).

4. **Aprotné** - nie sú schopné viazať ani odovzdať protóny (uhľovodíky, halogénuhľovodíky).

Acidobázické titračné metódy v nevodných rozpúšťadlách využívame na stanovenie látok, ktoré sú buď:

1. vo vode málo ionizované, alebo 2. vo vode nerozpustné. Z analytického hľadiska je dôležité, že v nevodných rozpúšťadlách sú ionizované aj také protolyty, ktoré sú vo vode prakticky neionizované.

Nevodné rozpúšťadlá majú zároveň schopnosť zvýrazňovať relatívnu ionizovateľnosť (silu) kyselín a zásad - majú **diferencujúci** účinok. Táto vlastnosť sa prakticky využíva na stanovenie viacerých protolytov vedľa seba.

Odmerné metódy v nevodných rozpúšťadlách (podobne ako vo vode) delíme na :

1. acidimetriu - titrácie odmerným roztokom kyseliny,
2. alkalimetriu - titrácie odmerným roztokom zásady.

Odmerné stanovenia v nevodných rozpúšťadlách našli široké uplatnenie pri analýze organických látok. Významnou mierou sa využívajú pri analýzach farmaceuticky dôležitých látok a to ako pri analýze východzích substancií pri syntézach liečiv, tak aj pri analýze liečiv a liekov. ČsL 4 uvádza veľké množstvo titračných stanovení (predovšetkým acidimetrických) ako oficinálne.

Práca s roztokmi v nevodných rozpúšťadlách je náročnejšia ako práca s vodnými roztokmi. Rozpúšťadlá je potrebné zdĺhavo čistiť, pozbaviť vlhkosti, mnohé titrácie sa uskutočňujú v inertnej atmosfére v uzavretej aparatúre. Roztoky je potrebné chrániť pred prístupom vzdušnej vlhkosti.

Na indikáciu bodu ekvivalencie pri odmerných stanoveniach v rozpúšťadlách odlišných od vody sa používajú acidobázické indikátory. Ich použitie je predpísané pri konkrétnych metodikách a experimentálne odskúšané, pretože teoretické vzťahy na výpočet titračného exponentu sú zložitejšie ako pri titráciách vo vode.

## S t a n o v e n i a  v  b e z v o d e j  k y s e l i n e  o c t o v e j

Pre veľkú väčšinu acidimetrických stanovení sa používa odmerný roztok kyseliny chloristej v bezvodej kyseline octovej. Používa sa tiež roztok $HClO_4$ v dioxáne.

Kyselina chloristá je silná kyselina, ktorá je ionizovaná aj keď je rozpustená v bezvodej $CH_3COOH$.

$$HClO_4 + CH_3COOH = CH_3COOH_2^+ + ClO_4^-$$

Acidimetrické titrácie odmerným roztokom $HClO_4$ umožňujú stanoviť slabé zásady ako amíny, amínokyseliny, soli organických i anorganických kyselín.

Veľmi dôležité sú stanovenia farmaceuticky významných látok zásaditej povahy ako sú alkaloidy, antibiotiká, vitamíny. V prostredí kyseliny octovej, ktorá je kyslé protogénne rozpúšťadlo, sú tieto slabé zásady schopné ionizácie, čo umožňuje ich stanovenie.

Na **indikáciu** bodu ekvivalencie pri titráciách odmerným roztokom $HClO_4$ v bezvodej $CH_3COOH$ sa najčastejšie používa **kryštálová fialová.** Jej farebné formy sú v alkalickom prostredí fialová, v kyslom modrá až zelená. Rovnaké použitie aj farebné formy má **metylová fialová.** V niektorých prípadoch sa používajú tie isté indikátory ako pri titráciách vodných roztokov (metylová oranžová, metylová červená).

Ako primárny štandard sa používa hydrogenftalan draselný.

### *Úloha 33.* Príprava odmerného roztoku kyseliny chloristej v bezvodej kyseline octovej

Roztoky $HClO_4$ pripravujeme obvykle s koncentráciami c = 0,01 až 0,1 mol/l.

Do roztoku kyseliny chloristej v kyseline octovej pridávame anhydrid kyseliny octovej, ktorý viaže vodu podľa reakcie:

$$(CH_3CO)_2O + H_2O = 2\ CH_3COOH$$

Táto reakcia je dosť pomalá, takže pripravovaný roztok $HClO_4$ v $CH_3COOH$ po pridaní acetanhydridu treba nechať postáť 24 hodín a až potom stanoviť jeho presnú koncentráciu na primárny štandard.

**Postup.** Odmerný roztok $HClO_4$ pripravujeme z koncentrovaného roztoku $HClO_4$ (70% - 72% vodný roztok), ktorého koncentráciu poznáme presne. Vypočítanú hmotnosť koncentrovaného roztoku $HClO_4$ potrebnú pre prípravu odmerného roztoku požadovanej koncentrácie a objemu navážime na technických váhach v kónickej nádobe s vekom.

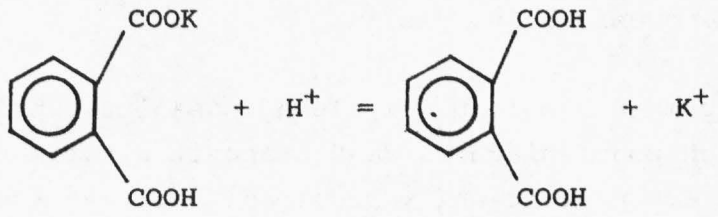
Návažok rozpustíme v bezvodej kyseline octovej, v asi 1/4 žiadaného objemu. Potom pridáme za intenzívneho miešania a chladenia acetanhydrid. Jeho množstvo vypočítame podľa stechiometrie reakcie s vodou. Banku uzavrieme a necháme stáť v tme 24 hodín. Potom doplníme roztok na potrebný objem bezvodou $CH_3COOH$.

Roztok uchovávame vo fľaši s poloautomatickou byretou chránený pred vzdušnou vlhkosťou uzávermi so sušiacou zmesou. Titrácie robíme v digestóriu a pri napĺňaní byrety si chránime obličaj štítom.

### *Úloha 34.* Štandardizácia odmerného roztoku kyseliny chloristej v bezvodej kyseline octovej

**Primárny štandard - hydrogenftalan draselný**, indikátor kryštálová fialová (0,2% roztok v $CH_3COOH$).

Hydrogenftalan draselný - soľ organickej kyseliny sa v prostredí bezvodej $CH_3COOH$ chová ako zásada, viaže protón podľa reakcie:



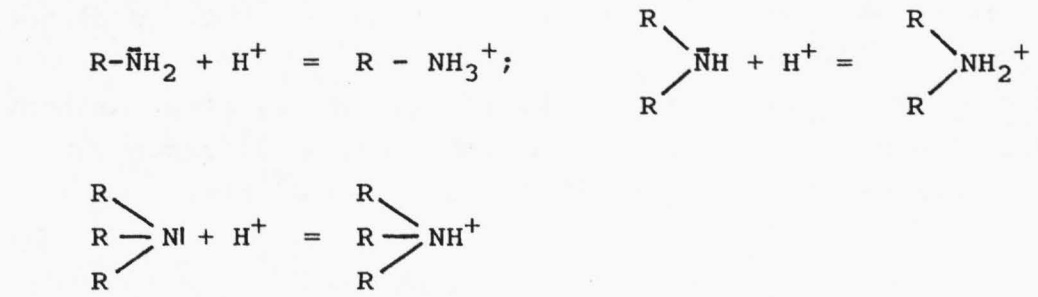

**Postup.** Vypočítame návažok hydrogenftalanu draselného pre objem 10 alebo 15 ml a takú koncentráciu ako má odmerný roztok $HClO_4$. Návažok navážime diferenčne na analytických váhach v **suchej** titračnej banke, rozpustíme v asi 15 - 20 ml bezvodej kyseliny octovej, pridáme 1 - 2 kvapky kryštálovej fialovej a titrujeme odmerným roztokom $HClO_4$ do modrozelenej farby.

### *Úloha 35.* Stanovenie amínov

Alifatické amíny sú poväčšine dosť zásadité, takže je možné ich stanoviť vo vodných roztokoch.

Aromatické amíny sú vo vodnom prostredí veľmi málo zásadité, v prostredí bezvodej kyseliny octovej sa ich zásaditosť zvýrazní, takže je možné ich acidimetrické stanovenie.

Stanoviť sa dajú primárne, sekundárne aj terciárne aromatické amíny, ale aj niektoré iné málo zásadité amíny.

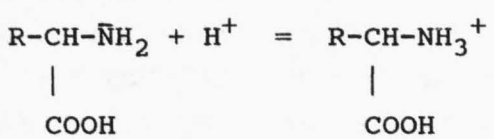


**Postup.** Vzorku amínu navážime na analytických váhach v kónickej nádobe, alebo malej titračnej banke. Návažok rozpustíme v asi 15 - 20 ml bezvodej kyseliny octovej, pridáme 2 kvapky indikátora metylová fialová (nasýtený roztok v chlórbenzéne) a titrujeme odmerným roztokom $HClO_4$ do vymiznutia fialovej farby.

*Úloha 36.* **Stanovenie amínokyselín**

Amínokyseliny majú v molekule kyslú aj zásaditú funkčnú skupinu, pri vhodne volených podmienkach sa dajú stanoviť alkalimetricky.

Pri acidimetrickom stanovení v prostredí bezvodej kyseliny octovej reagujú amínokyseliny ako zásady a viažu protón podľa reakcie:



Amínokyseliny, ktoré sa horšie rozpúšťajú v kyseline octovej, rozpustíme najprv v malom množstve kyseliny mravčej a až potom roztok zriedime kyselinou octovou.

**Postup.** Na analytických váhach navážime diferenčne návažok vzorky, ktorý približne zodpovedá spotrebe 10 ml odmerného roztoku. Návažok rozpustíme v titračnej banke v 1 - 2 ml bezvodej kyseliny mravčej, pridáme 20 ml kyseliny octovej. Ďalej pridáme 1-2 kvapky kryštálovej fialovej a titrujeme odmerným roztokom $HClO_4$ v bezvodej $CH_3COOH$ do modrozeleného zafarbenia.

## Stanovenia v iných nevodných rozpúšťadlách

Rozpúšťadlá zásadité - protofilné, ale aj aprotné (napr. benzén) zvýrazňujú kyslosť slabých kyselín a umožňujú ich alkalimetrické stanovenia.

V prostredí rozpúšťadiel ako etyléndiamín, pyridín, dimetylformamid môžeme stanoviť slabé organické kyseliny, fenoly, barbituráty.

Ako alkalimetrické odmerné roztoky sa používajú alkoholové roztoky KOH, ďalej roztoky tetraalkylamóniových hydroxidov a metoxidu sodného v zmesi benzén-metanol.

Významné sú stanovenia obsahu kyselín v látkach, ktoré sú nerozpustné vo vode (tuky, oleje). Ich obsah sa vyjadruje pomocou tzv. **konvenčných čísiel.**

ČsL 4 uvádza stanovenie čísla kyslosti, čísla zmydelnenia, esterového čísla, hydroxylového čísla.

### *Úloha 37.* Príprava etanolového hydroxidu draselného

Etanolové (liehové) roztoky KOH sa používajú v koncentráciách c = 0,1 - 1 mol/l.

Etanolový roztok KOH pripravený podľa nasledujúceho postupu obsahuje malé množstvo vody, čo však neprekáža pri stanovení konvenčných čísiel.

**Postup.** Z etanolu pred použitím odstránime aldehydy tak, že etanol pretrepeme s tuhým $KMnO_4$ a predestilujeme.

Vypočítané množstvo KOH pre požadovanú koncentráciu a objem navážime na technických váhach. Rozpustíme v rovnakom množstve vody ako je návažok KOH a po vychladnutí doplníme na žiadaný objem 90% etanolom. Roztok premiešame a ak sa vyzrážajú uhličitany, prefiltrujeme. Roztok uskladňujeme v tmavej, dobre tesniacej nádobe.

Presnú koncentráciu liehového roztoku KOH treba pravidelne kontrolovať, pretože alkohol pozvoľna oxiduje na aldehyd, roztok žltne a jeho koncentrácia sa mení.

*Úloha 38.* **Stanovenie čísla zmydelnenia**

Tuky a oleje sú estery vyšších mastných kyselín. Obsahujú aj isté množstvo voľných kyselín. **Číslo zmydelnenia** podľa ČsL 4 znamená takú hmotnosť hydroxidu draselného v mg, ktorá je potrebná na neutralizáciu voľných kyselín a na zmydelnenie esterov obsiahnutých v 1 g látky. Stanovuje sa na princípe spätnej titrácie.

**Postup.** Na analytických váhach navážime asi 2 g látky do malej varnej banky. Pridáme 25 ml liehového odmerného roztoku KOH c(KOH) = 0,5 mol/l, zahrejeme a 1 hodinu udržiavame var pod spätným chladičom. Potom pridáme 1 ml roztoku fenolftaleínu a titrujeme odmerným roztokom HCl c(HCl) = 0,5 mol/l do odfarbenia.

Za rovnakých podmienok robíme slepý pokus (bez vzorky tuku). Hodnotu spotreby slepého pokusu odpočítame od spotreby kyseliny chlorovodíkovej pri titrácii vzorky tuku.

## 3.4.3. STANOVENIA ZALOŽENÉ NA TVORBE KOMPLEXOV

Základom sú reakcie medzi centrálnym iónom s voľnými orbitálmi a ligandami, ktoré majú voľný elektrónový pár. Priebeh reakcie možno vyjadriť všeobecnou rovnicou (náboje iónov sú vynechané). Stabilitu vzniknutého komplexu vyjadruje príslušná konštanta stability

$$M + nL = ML_n \qquad \beta_n = \frac{[ML_n]}{[M]\,[L]^n}$$

Organické molekuly, ktoré majú niekoľko skupín s voľnými elektrónovými pármi môžu obsadiť viac koordinačných miest centrálneho iónu. Tak vzniknú cyklické komplexy (cheláty). Sú to v podstate heterocyklické zlúčeniny, v ktorých je centrálny ión heteroatómom. Pre účely odmernej analýzy sú využiteľné reakcie, pri ktorých:

a) vznikajú stabilné komplexy charakterizované vysokou koštantou stability,

b) reakčná rovnováha sa ustaľuje prakticky okamžite, teda sú kineticky labilné.

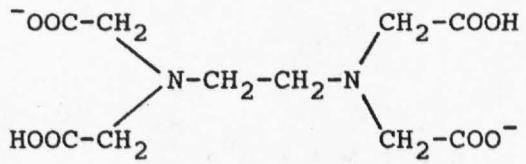
Sem patria metódy:

1. na stanovenie iónov kovov, pričom sa ako odmerný roztok používa komplexotvorné skúmadlo (chelatometria);

2. na stanovenie halogenidov a pseudohalogenidov, kde sa titruje odmerným roztokom centrálneho iónu (merkurimetria, argentometrické stanovenie $CN^-$).

## Chelatometria

Najpoužívanejším odmerným roztokom na stanovenie iónov kovov je roztok disodnej soli kyseliny etyléndiamintetraoctovej, ktorá sa vyrába vo forme dihydrátu pod názvom chelaton 3. Často sa používa aj označenie komplexon 3, alebo skratka $Na_2H_2Y$. Voľná kyselina etyléndiamintetraoctová (EDTA, chelaton 2, $H_4Y$) sa vzhľadom na malú rozpustnosť používa zriedka.



$2\ Na^+ \cdot 2\ H_2O$ chelaton 3

Anión $H_2Y^{2-}$ je šesťdonorový ligand (donorovými atómami sú atómy dusíka a kyslíky disociovaných karboxylových skupín), ktorý reaguje s centrálnymi iónami bez ohľadu na ich oxidačný stupeň vždy v pomere 1:1, teda vždy 1 mol chelatonu reaguje s 1 molom iónu kovu:

$$Me^{2+} + H_2Y^{2-} = MeY^{2-} + 2\ H^+$$
$$Me^{3+} + H_2Y^{2-} = MeY^{-} + 2\ H^+$$
$$Me^{4+} + H_2Y^{2-} = MeY + 2\ H^+$$

Z rovnice je zrejmé, že rovnováha tvorby komplexu je ovplyvnená koncentráciou $H^+$. Čím je komplex stabilnejší, tým nižšia môže byť hodnota pH pri titrácii. V silne kyslých roztokoch možno stanoviť napr. katióny, ktoré tvoria s EDTA veľmi stabilné cheláty ($\log \beta_n > 20$). Väčšina dvojmocných katiónov vyžaduje pre stanovenie slabokyslé až neutrálne prostredie. Vodíkové ióny uvoľňované v priebehu titrácie by mohli podstatne ovplyvniť aciditu. Preto je potrebné počas titrácie zaistiť stále pH vhodným tlmivým roztokom. Horečnaté ióny a ióny kovov alkalických zemín ($\log \beta_n < 10$) sa stanovujú pri pH 8-10.

**Chelatometrické indikátory.** Na vizuálnu indikáciu bodu ekvivalencie sa používajú tzv. metalochrómové indikátory. Sú to organické farbivá, ktoré v závislosti od pH disociujú na rôzne zafarbené anióny, schopné tvoriť so stanovovanými iónami farebné komplexy iného zafarbenia, ako voľný anión indikátora. Podmienkou ich použitia je, že indikátorový komplex stanovovaného iónu je menej stabilný ako príslušný komplex s EDTA. V bode ekvivalencie sa teda uvoľní indikátor podľa rovnice

$$M - ind. + EDTA = M - EDTA + ind.$$

Najbežnejšie používané indikátory sú: murexid, pyrokatechínová fialová, xylenolová oranžová, eriochrómová čierna T, kyselina sulfosalicylová. Pretože ide o látky silne farebné, používajú sa vo forme zriedených roztokov, ktoré sú zväčša nestále. Kde je to možné, používajú sa tuhé v zmesi s NaCl alebo $KNO_3$ v pomere 1: 100. Chelatometrické stanovenia sa uskutočňujú priamou titráciou, spätnou titráciou, prípadne vytesňovacou titráciou.

## Odmerné roztoky, primárne štandardy, štandardizácia

Na chelatometrické stanovenia sa používajú odmerné roztoky chelatonu 3 najčastejšie s koncentráciou c(chelaton 3) = 0,01 - 0,02 mol/l. Pripravujú sa z dihydrátu disodnej soli kyseliny etyléndiamintetraoctovej ($M_r$=372,24). Zo špeciálne čisteného a vysušeného preparátu, ktorý má charakter primárneho štandardu sa môže pripraviť roztok s presnou koncentráciou. Roztok pripravený z bežného obchodného preparátu čistoty p.a. má len približnú koncentráciu a musí sa štandardizovať.

Pri spätných titráciách na stanovenie nezreagovaného chelatonu 3 možno použiť napr. odmerný roztok dusičnanu olovnatého, ktorý je možné pripraviť s presne známou koncentrácou z primárneho štandardu $Pb(NO_3)_2$.

Ako primárne štandardy sa používajú napr.:

| | |
|---|---|
| $Pb(NO_3)_2$ | $M_r$=331,200 |
| $CaCO_3$ | $M_r$=100,089 |
| $Bi_2O_3$ | $M_r$=465,958 |
| $MgSO_4 .7 H_2O$ | $M_r$=246,481 |

*Úloha 39.* **Príprava štandardného roztoku chelatonu 3**

**Postup.** Návažok primárneho štandardu $Na_2H_2Y.\ 2\ H_2O$ vypočítan pre koncentráciu a objem pripravovaného roztoku odvážime diferenčne a v kadičke rozpustíme asi v polovičnom objeme vody. Roztok kvantitatívne prelejeme do odmernej banky a doplníme na požadovaný objem. Z vypočítaného a skutočného návažku vypočítame presnú koncentráciu pripraveného roztoku.

*Úloha 40.* **Príprava odmerného roztoku chelatonu 3**

**Postup.** Vypočítaný návažok chelatonu 3 odvážime na technických váhach, rozpustíme v kadičke asi v polovičnom objeme vody a po preliatí do odmerného valca doplníme na požadovaný objem. Roztok dokonale premiešame a štandardizujeme na návažok primárneho štandardu alebo na presný objem štandardného roztoku.

*Úloha 41.* **Príprava štandardného roztoku $Pb(NO3)_2$**

**Postup.** Do kadičky diferenčne odvážime presne asi také množstvo $Pb(NO_3)_2$, ktoré odpovedá koncentrácii a objemu pripravovaného roztoku. Návažok po pridaní 5 ml 10% $HNO_3$ rozpustíme vo vode. Roztok kvantitatívne prelejeme do odmernej banky, doplníme po značku vodou a premiešame. Z vypočítaného a skutočného návažku vypočítame presnú koncentráciu pripraveného roztoku.

*Úloha 42.* **Štandardizácia roztoku chelatonu 3**

a) **Primárny štandard $Pb(NO_3)_2$ p.a.;** indikátor xylenolová oranžová. Obchodný preparát dusičnanu olovnatého čistoty p.a. sa prekryštalizuje z horúceho roztoku zriedenej $HNO_3$ a po premytí s alkoholom sa vysuší. Použitie tohto štandardu predpisuje aj ČsL 4.

**Postup na návažok dusičnanu olovnatého.** Do troch titračných baniek odvážime diferenčne presne asi toľko $Pb(NO_3)_2$, aby spotreba pripraveného odmerného roztoku chelatonu 3 bola 25 ml. K návažku pridáme asi 5 ml 10% $HNO_3$ (aby sme zabránili hydrolýze $Pb^{2+}$) a 50 ml vody. Po rozpustení návažku pridáme asi 5 kvapiek 0,2% vodného roz-

toku xylenolovej oranžovej a toľko tuhého hexametyléntetramínu (bežne sa používa názov urotropín; v ČsL 4 methenamin), až sa roztok zafarbí na červenofialovo (úprava pH na 5,0-5,5). Titrujeme odmerným roztokom chelatonu 3 do citrónovožltého zafarbenia.

**Postup na štandardný roztok dusičnanu olovnatého.** Príprava roztoku pozri úlohu 41. Do troch titračných baniek napipetujeme (POZOR: soli $Pb^{2+}$ sú jedovaté!) 20 alebo 25 ml štandardného roztoku $Pb(NO_3)_2$, ktorý má rovnakú koncentráciu ako pripravený roztok chelatonu 3. Roztok zriedime vodou na objem asi 50 ml a ďalej pokračujeme ako v predchádzajúcom postupe na návažok.

b) **Primárny štandard $CaCO_3$ p.a.;** indikátor murexid.

**Postup.** Do kadičky odvážime diferenčne návažok uhličitanu vápenatého p.a., ktorý zodpovedá 100 ml roztoku s takou látkovou koncentráciou, akú má štandardizovaný roztok chelatonu 3. K návažku pridáme 10% roztok HCl až do úplneho rozpustenia $CaCO_3$. Roztok povaríme (aby sme vypudili $CO_2$) a po vychladnutí kvantitatívne prelejeme do 100 ml odmernej banky, doplníme po značku vodou a premiešame. Do troch titračných baniek napipetujeme 20 alebo 25 ml tohto roztoku a pokračujeme ďalej podľa postupu, ktorý je uvedený v úlohe č. 43 (stanovenie vápnika na murexid).

c) **Primárny štandard $Bi_2O_3$ p.a.;** indikátor xylenolová oranžová.

**Postup.** Do kadičky odvážime diferenčne presne asi taký návažok oxidu bizmutitého, aby látková koncentrácia $Bi^{3+}$ v 100 ml pripraveného roztoku bola rovnaká, ako má štandardizovaný roztok chelatonu. Návažok rozpustíme v 10% roztoku $HNO_3$, roztok prelejeme kvantitatívne do 100 ml odmernej banky a doplníme po značku vodou. Po premiešaní napipetujeme do titračných baniek 20 alebo 25 ml a pokračujeme podľa postupu v úlohe 46 (stanovenie $Bi^{3+}$ na xylenolovú oranžovú).

d) **$MgSO_4.7\ H_2O$;** indikátor eriochrómová čierna

**Postup.** Návažok $MgSO_4.7\ H_2O$ p.a., ktorý zodpovedá 100 ml roztoku s látkovou koncentráciou akú má štandardizovaný roztok chelatonu 3 , odvážime diferenčne do kadičky. Návažok rozpustíme vo vode, roztok kvantitatívne prenesieme do 100 ml odmernej banky a doplníme po značku. Po premiešaní napipetujeme do titračných baniek 20 alebo 25 ml. Ďalší postup pozri v úlohe 44 (stanovenie $Mg^{2+}$ na eriochrómovú čiernu T).

## P r i a m e  c h e l a t o m e t r i c k é  s t a n o v e n i a

### *Úloha 43.* Stanovenie vápnika na murexid

Vápnik tvorí s chelatonom 3 málo stabilný komplex, preto je jeho stanovenie možné len v alkalickom prostredí

$$Ca^{2+} + H_2Y^{2-} = CaY^{2-} + 2\ H^+$$

Na indikáciu sa používa murexid, ktorý v alkalickom prostredí tvorí s iónami $Ca^{2+}$ ružovočervený komplex. Samotný indikátor je zafarbený do fialova.

**Postup.** Návažok vzorky rozpustíme vo vode a kvantitatívne prelejeme do 100 ml odmernej banky a doplníme vodou po značku. Po premiešaní odpipetujeme do troch titračných baniek 20 alebo 25 ml a pridaním vody upravíme objem titrovaných vzoriek na asi 100 ml. Potom pridáme 5 ml 10% roztoku NaOH (pH má byť okolo 12), asi 0,1 g indikátora (zmes murexidu s NaCl 1:100) a titrujeme odmerným roztokom chelatonu 3 z ružovočerveného do fialového zafarbenia.

### *Úloha 44.* Stanovenie horčíka na eriochrómovú čiernu T

Horečnaté ióny tvoria s EDTA pomerne málo stabilný komplex, preto ich stanovenie vyžaduje alkalické prostredie. Na indikáciu bodu ekvivalencie sa používa eriochrómová čierna T. Komplex indikátora s $Mg^{2+}$ je vínovočervený, voľný indikátor v amoniakálnom prostredí má modré zafarbenie bez fialového odtieňa.

$$Mg^{2+} + H_2Y^{2-} = MgY^{2-} + 2\ H^+$$

**Postup.** Návažok vzorky rozpustíme v kadičke, roztok kvantitatívne prelejeme do 100 ml odmernej banky a doplníme po značku vodou. Po premiešaní odpipetujeme do troch titračných baniek 20 alebo 25 ml, pridáme asi 50 ml vody, 2 ml amoniakálneho tlmivého roztoku I (54 g $NH_4Cl$ + 250 ml $NH_3$ v 100 ml roztoku) a toľko indikátorovej zmesi (eriochrómová čierna T s NaCl 1:100), až je roztok slabo vínovo červený. Titrujeme roztokom chelatonu 3 do čisto modrého zafarbenia (bez fialového odtieňa).

*Úloha 45.* **Stanovenie kobaltu, niklu, resp. mangánu na pyrokatechínovú fialovú**

Vzhľadom na stabilitu chelátov uvedených iónov kovov s EDTA je na stanovenie vhodné mierne alkalické prostredie (pH asi 9,2). Pyrokatechínová fialová tvorí v amoniakálnom prostredí s iónami kovov s oxidačným číslom II modrozelené komplexy, voľný indikátor je fialový.

**Postup.** Návažok vzorky, ktorý odpovedá 100 ml roztoku o rovnakej koncentrácii ako roztok chelatonu rozpustíme, kvantitatívne prelejeme do 100 ml odmernej banky a doplníme po značku vodou. Po premiešaní roztoku odpipetujeme do titračných baniek po 20, alebo 25 ml, pridáme asi 50 ml vody, 15 ml tlmivého roztoku II (roztok $NH_4Cl$ c=1 mol/l a $NH_3$ c=1 mol/l zmiešaný 1:1) a 3-5 kvapiek vodného 0,1% roztoku indikátora. Titrujeme odmerným roztokom chelatonu 3 z modro zeleného do fialového zafarbenia.

Ak stanovujeme $Mn^{2+}$ dáme do roztoku ešte pred pridaním tlmivého roztoku niekoľko kryštálov chloridu hydroxylamónneho, ktorý bráni oxidácii $Mn^{2+}$.

*Úloha 46.* **Stanovenie kadmia, zinku, resp. horčíka na pyrokatechínovú fialovú**

**Postup.** Návažok vzorky po rozpustení kvantitatívne prenesieme do 100 ml odmernej banky a doplníme na 100 ml vodou. Do titračnej banky odpipetujeme 20 alebo 25 ml tohto roztoku, pridáme asi 50 ml vody, 3 ml tlmivého amoniakálneho roztoku III (roztok $NH_4Cl$ c=1 mol/l a $NH_3$ c=1 mol/l zmiešaný v pomere 1:5), 3-5 kvapiek 0,1% vodného roztoku pyrokatechínovej fialovej a titrujeme odmerným roztokom chelatonu 3 z modrozeleného do fialového sfarbenia.

*Úloha 47.* **Stanovenie bizmutu na xylenolovú oranžovú**

Bizmutitý chelát EDTA je veľmi stabilný, čo umožňuje stanovovať $Bi^{3+}$ už v silne kyslom prostredí (pH 1-3). Xylenolová oranžová tvorí s $Bi^{3+}$ červenofialový komplex, voľná forma indikátora je žltá

$$Bi^{3+} + H_2Y^{2-} = BiY^- + 2\ H^+$$

**Postup.** Návažok vzorky rozpustíme v kadičke v 10% $HNO_3$. Ak je vzorka vo forme roztoku, do 100 ml odmernej banky nalejeme 20 ml 10% $HNO_3$ a len potom kvantitatívne prelejeme roztok vzorky, doplníme po značku vodou a roztok premiešame. Na jedno stanovenie pipetujeme do titračnej banky 20 alebo 25 ml tohto roztoku, pridáme asi 50 ml vody, pár kvapiek roztoku, alebo 0,1 g indikátora (zmes xylenolovej oranžovej s NaCl 1:100) a titrujeme odmerným roztokom chelatonu z červenofialového do citrónovožltého zafarbenia.

*Úloha 48.* **Stanovenie olova na xylenolovú oranžovú**

Vzhľadom na stabilitu olovnatého chelátu s EDTA je potrebné titráciu $Pb^{2+}$ robiť v slabokyslom prostredí, čo sa ľahko realizuje pridaním hexametyléntetramínu (tlmí pH asi 5,5).

$$Pb^{2+} + H_2Y^{2-} = PbY^{2-} + 2\ H^+$$

**Postup.** Roztok vzorky kvantitatívne prelejeme do 100 ml odmernej banky a doplníme po značku vodou. Po premiešaní pipetujeme do titračnej banky 20 alebo 25 ml tohoto roztoku, pridáme asi 50 ml vody, niekoľko kvapiek indikátora (0,2% roztok xylenolovej oranžovej) a tuhý hexametyléntetramín až do vzniku červenofialového zafarbenia. Potom titrujeme odmerným roztokom chelatonu 3 do citrónovožltého zafarbenia Počas titrácie pridáme ešte hexametyléntetramín na viazanie $H^+$ uvoľnených pri tvorbe olovnatého chelátu.

*Úloha 49.* **Stanovenie celkovej tvrdosti vody**

Celková tvrdosť vody sa vyjadruje ako celková koncentrácia vápnika a horčíka. Vápnik a horčík je možno spoločne stanoviť chelatometricky na indikátor eriochrómovú čiernu T. Farebný prechod je ostrý len za prítomnosti $Mg^{2+}$. Ak stanovovaná voda neobsahuje horčík, musí sa pridať 0,1 ml roztoku Mg-EDTA (c=0,1 mol/l). Ak voda obsahuje stopy ťažkých kovov ($Cu^{2+}$, $Fe^{3+}$) musia sa tieto vyzrážať sulfidom sodným, alebo maskovať kyanidom. Ťažké kovy prakticky maskujú použitý

indikátor, pretože s ním tvoria tak stabilný komplex, ktorý sa chelatonom nerozkladá.

**Postup.** Do titračnej banky napipetujeme 50 ml analyzovanej vody, pridáme 5 ml amoniakálneho tlmivého roztoku I (viď. úloha 44 ) a toľko tuhej zmesi eriochrómovej čiernej T s NaCl (1:100), aby roztok bol mierne vínovočervený. Titrujeme odmerným roztokom chelatonu 3 c(chelaton 3)=0,01 mol/l do čiste modrého zafarbenia. Celkovú tvrdosť vyjadrujeme ako celkovú látkovú koncentráciu vápnika a horčíka (mmol/l).

**Chelatometrické stanovenie dvoch iónov vedľa seba.** Vedľa seba je možné stanoviť tie ióny, ktoré tvoria s EDTA cheláty rozdielnej stability. Pri nižšom pH sa najprv stanoví ión, ktorý vytvára stabilnejší chelát (pH roztoku musí byť také, aby druhý ión s chelatonom nereagoval). Po skončení titrácie sa upraví pH titrovaného roztoku tak, aby sa vytvorili podmienky pre kvantitatívnu tvorbu chelátu druhého iónu.

*Úloha 50.* **Stanovenie olova vedľa vápnika (alebo bárya, stroncia) na metyltymolovú modrú**

Stanovenie umožňujú dostatočné rozdiely v konštantách stability (log β(PbY)=18,0; log β(CaY)=10,7).

**Postup.** Návažok vzorky po rozpustení v kadičke kvantitívne prenesieme do 100 ml odmernej banky, doplníme po značku vodou a premiešame. Na jedno stanovenie odpipetujeme do titračnej banky 20 alebo 25 ml tohto roztoku, pridáme 50 ml vody a niekoľko kvapiek roztoku metyltymolovej modrej. Potom pridáme tuhý hexametyléntetramín (tlmí pH asi 5,5) až do vzniku modrého zafarbenia a titrujeme $Pb^{2+}$ odmerným roztokom chelatonu 3 až do žltého zafarbenia. Po odčítaní spotreby (odpovedá obsahu $Pb^{2+}$) pridáme do titrovaného roztoku toľko 10% amoniaku až sa roztok zafarbí modro a pokračujeme v titrácii $Ca^{2+}$(resp. $Ba^{2+}$,$Sr^{2+}$) roztokom chelatonu 3 do šedého odtieňa.

*Úloha 51.* **Stanovenie bizmutu vedľa olova (alebo zinku)**

Základom stanovenia je rozdielna stabilita EDTA chelátov $Bi^{3+}$ a $Pb^{2+}$ (resp. $Zn^{2+}$) (log β(BiY)=28,2; log β(PbY)=18,0; log β(ZnY)=16,5).

**Postup.** Roztok vzorky kvantitatívne prenesieme do 100 ml odmernej banky, do ktorej sme vopred naliali 20 ml 10% roztoku $HNO_3$, doplníme po značku vodou a premiešame. Na jednu titráciu napipetujeme do titračnej banky 20 alebo 25 ml tohoto roztoku, pridáme asi 50 ml vody, 5 kvapiek roztoku xylenolovej oranžovej a titrujeme odmerným roztokom chelatonu 3 z červenofialového do citrónovožltého zafarbenia. Odčítame spotrebu odmerného roztoku, ktorá odpovedá obsahu $Bi^{3+}$. Potom pridáme do titrovaného roztoku toľko hexametyléntetramínu (upraví pH asi na 5,5) až sa opäť zafarbí červenofialovo a pokračujeme v titrácii $Pb^{2+}$ (resp. $Zn^{2+}$) až do žltého zafarbenia. V priebehu titrácie pridáme ešte hexametyléntetramín na viazanie $H^+$ uvoľnených v priebehu titrácie.

## S p ä t n é  c h e l á t o m e t r i c k é  s t a n o v e n i a

Spätné chelatometrické titrácie používame vtedy, keď reakcia stanovovaného iónu s chelatonom je pomalá a vyžaduje dlhšiu dobu, nadbytok skúmadla, prípadne zvýšenú teplotu (napr. $Al^{3+}$), alebo ak ide o stanovenia katiónov viazaných v soliach nerozpustných vo vode, ale rozpustných v nadbytku roztoku chelatonu. Tento postup sa využíva aj na stanovenie tých iónov, ktoré tvoria s indikátorom príliš stabilné komplexy, ktoré sa v bode ekvivalencie s chelatonom nerozkladajú.

Vo všetkých prípadoch sa postupuje tak, že sa k stanovanej vzorke pridá známe množstvo roztoku chelatonu, ktoré je voči stanovovanému iónu v nadbytku a po prebehnutí reakcie sa jeho prebytok stanoví titráciou odmerným roztokom iónu kovu, ktorý tvorí s chelatonom slabšie komplexy ako stanovovaný ión. Často sa používa odmerný roztok soli horečnatej, zinočnatej alebo olovnatej.

*Úloha 52.* **Stanovenie hliníka**

Tvorba hlinitého chelátu s EDTA prebieha pri laboratórnej teplote veľmi pomaly. Preto je na stanovenie vhodnejšia spätná titrácia, pri ktorej sa vzorka povarí s nadbytkom odmerného roztoku chelatonu, čím sa priebeh reakcie urýchli. Nezreagovaný chelaton 3 sa stanoví odmerným roztokom dusičnanu olovnatého.

$$Al^{3+} + H_2Y^{2-} = AlY^- + 2\ H^+$$
$$H_2Y^{2-} + Pb^{2+} = PbY^{2-} + 2\ H^+$$

**Postup.** Návažok vzorky rozpustíme v kadičke a roztok vzorky kvantitatívne prelejeme do 100 ml odmernej banky, doplníme vodou po značku a premiešame. Na jedno stanovenie napipetujeme do titračnej banky 20 alebo 25 ml roztoku vzorky, ku ktorému pridáme presne 50 ml odmerného roztoku chelatonu 3 a zahrejeme do varu. Po vychladnutí pridáme do roztoku 5 kvapiek roztoku xylenolovej oranžovej a lyžičku tuhého hexametyléntetramínu. Titrujeme odmerným roztokom dusičnanu olovnatého zo žltého do červenofialového zafarbenia.

M e r k u r i m e t r i a

Merkurimetria je založená na tvorbe rozpustných, ale prakticky nedisociovaných zlúčenín $HgX_2$, ktoré vznikajú reakciou disociovanej soli ortuťnatej (dusičnan, chloristan) s komplexotvornými aniónami: $X=Cl^-$, $Br^-$, $CN^-$, $SCN^-$.

Odmerný roztok (pripravuje sa najčastejšie s $c(Hg^{2+})=0,02 - 0,05$ mol/l) sa musí okyslit s $HNO_3$, aby sa zabránilo hydrolýze $Hg^{2+}$. Presnú koncentráciu je nutné stanoviť na primárny štandard (najčastejšie vysušený NaCl p.a.; $M_r=58,443$).

$$Hg^{2+} + 2\ X^- = HgX_2$$

Ako indikátor sa používa pentakyanonitrozylželezitan disodný (nitroprusid sodný) $Na_2[Fe(CN)_5NO]$, ktorý v bode ekvivalencie tvorí s prebytočnými $Hg^{2+}$ zákal, alebo difenylkarbazón, ktorý s ortuťnatými iónami tvorí fialovomodré zafarbenie.

Merkurimetricky sa stanovujú predovšetkým chloridy, ale tiež $Br^-$, $CN^-$ a $SCN^-$. Zriedkavejšie je stanovenie $Hg^{2+}$ odmerným roztokom $NH_4SCN$ na indikátor $Fe^{3+}$.

*Úloha 53.* **Príprava odmerného roztoku $Hg(NO_3)_2$**

**POZOR ! Soli ortuťnaté sú prudko jedovaté, treba pracovať veľmi opatrne.**

**Postup.** Hmotnosť $Hg(NO_3)_2.1/2\ H_2O$ vypočítanú pre požadovanú koncentráciu a pripravovaný objem roztoku odvážime na technických váhach a po pridaní toľko 10% roztoku $HNO_3$, aby na 100 ml roztoku pripadlo 10 ml kyseliny, rozpustíme v kadičke. Roztok prelejeme do odmerného valca, doplníme na požadovaný objem a premiešame.

*Úloha 54.* **Štandardizácia odmerného roztoku $Hg(NO_3)_2$ na NaCl a indikátor $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ podľa Votočka**

Odporúča sa štandardizovať odmerný roztok za podobných podmienok (koncentrácia, indikácia), aké budú pri vlastnom stanovení. Priebeh titrácie a indikácie bodu ekvivalencie vyjadrujú rovnice:

$$2\ Cl^- + Hg^{2+} = HgCl_2$$
$$Hg^{2+} + [Fe(CN)_5NO]^{2-} = Hg[Fe(CN)_5NO]$$

**Postup.** Diferenčne odvážime návažok NaCl vypočítaný na prípravu 100 ml roztoku o takej koncentrácii, aby bol objemovo ekvivalentný odmernému roztoku $Hg(NO_3)_2$. Návažok rozpustíme v kadičke asi v polovičnom objeme vody, roztok kvantitatívne prelejeme do 100 ml odmernej banky a doplníme po značku vodou. Presnú koncentráciu pripraveného roztoku vypočítame z vypočítaného a skutočného návažku. Do troch titračných baniek napipetujeme 20 alebo 25 ml tohto roztoku, do každej pridáme asi 3 ml 10% roztoku $HNO_3$, 10 kvapiek 10% $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ a titrujeme odmerným roztokom dusičnanu ortuťnatého do vzniku prvého zákalu (opalescencie), ktorý má vydržať 1 minútu.

*Úloha 55.* **Stanovenie chloridov a bromidov podľa Votočka**

Stanovenie je zhodné s postupom popísaným pri štandardizácii odmerného roztoku na zákalový indikátor (úloha 54).

*Úloha 56.* **Stanovenie chloridov a bromidov podľa Trtílka**

Pri tomto postupe sa ako indikátor používa difenylkarbazón, ktorý v bode ekvivalencie tvorí s prebytočnými iónami $Hg^{2+}$ fialovomodrý komplex. Potrebné je dodržať správnu aciditu titrovaného roztoku (optimálne je pH 1,5-2,0).

**Postup.** Z tuhej vzorky odvážime diferenčne presne asi taký návažok, aby sme po jeho rozpustení a zriedení v 100 ml odmernej banke dostali roztok objemovo ekvivalentný s použitým odmerným roztokom. Po premiešaní z roztoku napipetujeme na jedno stanovenie 20 alebo 25 ml. K roztoku pridáme 50 ml vody, 5 ml 10% roztoku $HNO_3$, 5 kvapiek 2% etanolového roztoku difenylkarbazónu a titrujeme odmerným roztokom dusičnanu ortuťnatého do fialového zafarbenia.

## A r g e n t o m e t r i c k é  s t a n o v e n i e  k y a n i d o v

Kyanidy na rozdiel od halogenidov a tiokyanidov tvoria s $Ag^+$iónami veľmi stabilný rozpustný komplex. Priebeh titrácie vyjadruje rovnica, z ktorej vyplýva, že faktor titrácie kyanidu = 2

$$2\ CN^- + Ag^+ = [Ag(CN)_2]^-$$

Prvý nadbytok $Ag^+$ iónov spôsobí vznik zákalu, pretože dochádza k tvorbe nerozpustnej striebornej soli:

$$[Ag(CN)_2]^- + Ag^+ = Ag[Ag(CN)_2]$$

Toto sa využíva na indikáciu bodu ekvivalencie (metóda Liebigova). Presnejšie výsledky sa dosahujú postupom modifikovaným podľa Denigésa.

*Úloha 57.* **Stanovenie kyanidov podľa Liebiga-Denigésa**

Pri tomto postupe sa ako indikátor pridáva roztok KI a amoniaku, takže v bode ekvivalencie s prvým nadbytkom $Ag^+$ iónov vypadáva zrazenina AgI, ktorá je menej rozpustná ako $Ag[Ag(CN)_2]$.

**POZOR! Kyanidy sú smrteľne jedovaté,** preto treba dodržať tieto predpisy: roztoky odmeriavať byretou, po analýze roztoky ihneď vyliať do zberných nádob, použité sklo vypláchnuť vodou a dokonale si umyť ruky.

**Postup.** Roztok vzorky kvantitatívne prelejeme do 100 ml odmernej banky, doplníme po značku a premiešame. Na stanovenie odmeriame pipetou opatrenou násadcom (nepipetovať ústami!) do titračnej banky 20 alebo 25 ml tohto roztoku, pridáme asi 50 ml vody, 2 ml 10% amoniaku, 1 ml 10% roztoku KI a titrujeme odmerným roztokom $AgNO_3$ do vzniku žltého zákalu.

Príprava a štandardizácia odmerného roztoku $AgNO_3$ je popísaná v kapitole 3.4.4.

## 3.4.4. STANOVENIA ZALOŽENÉ NA TVORBE MÁLO ROZPUSTNÝCH ZLÚČENÍN

Odmerné stanovenia založené na tomto princípe sa bežne označujú ako zrážacie titrácie. Podmienky odmernej analýzy: rýchlosť, kvantitatívnosť, stechiometrický priebeh a možnosť vizuálnej indikácie bodu ekvivalencie spĺňa ( z veľkého množstva) len málo zrážacích reakcií. Postupy, ktoré sa využívajú v gravimetrii na dokonalé vylúčenie a získanie čistých zrazenín, sa pri titrácii dajú použiť len obmedzene.

Praktické uplatnenie preto našli hlavne reakcie založené na tvorbe málorozpustných halogenidov a pseudohalogenidov strieborných, ktoré sú základom argentometrie.

## A r g e n t o m e t r i a

Pri argentometrických titráciach stanovenie prebieha podľa jednoduchej zrážacej reakcie:

$$Ag^+ + X^- = AgX \qquad X = Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-$$

Kvantitatívnosť vyzrážania príslušných strieborných solí závisí od rozpustnosti jednotlivých zrazenín, ktorá je charakterizovaná súčinom rozpustnosti: $K_s = [Ag^+].[X^-]$.

Pre strieborné soli uvedených aniónov sa hodnoty $K_s$ pohybujú v rozmedzí približne $10^{-10}$(AgCl) - $10^{-16}$(AgI). Vzhľadom na vplyv teploty na rozpustnosť, argentometrické titrácie sa robia za studena.

Argentometrické stanovenia možno uskutočniť ako titrácie priame a titrácie spätné.

a) Na priamu titráciu aniónov $X^-$ sa používa: odmerný roztok $AgNO_3$ najčastejšie s koncentráciou 0,05 mol/l. Rozpustením kovového striebra v $HNO_3$ alebo pretaveného $AgNO_3$, možno pripraviť roztok o presnej koncentrácii. Častejšie sa pripravuje roztok z $AgNO_3$ p.a. a jeho presná koncentrácia sa stanoví na primárny štandard. Ako primárny štandard sa najčastejšie používa NaCl vysušený pri 500-600 °C. Možno použiť aj KCl, tento však ťažšie stráca vodu uzavretú v kryštáloch.

| | |
|---|---|
| NaCl p.a | $M_r$ = 58,443 |
| KCl p.a | $M_r$ = 74,56 |

b) Na retitráciu $Ag^+$ pri spätných titráciach (ako aj na priame stanovenie $Ag^+$) sa používa odmerný roztok $NH_4SCN$, alebo KSCN. Keďže obidve látky sú hygroskopické, pripravený roztok sa musí štandardizovať. Najčastejšie sa používa sekundárny štandard: odmerný roztok $AgNO_3$ so známou koncentráciou.

c) Priame stanovenie $Ag^+$ možno uskutočniť aj odmerným roztokom NaCl.

Na zistenie bodu ekvivalencie sa v argentometrii používa viac druhov indikátorov: zrážacie - $CrO_4^{2-}$; adsorpčné - fluorescein, uranín, eozín; komplexotvorné - $Fe^{3+}$. Ani jeden spôsob indikácie nie je možné univerzálne použiť pre všetky stanovované ióny. Metódy stanovenia líšiace sa indikáciou bodu ekvivalencie sú tradične pomenované podľa ich autorov. Možnosti a obmedzenia jednotlivých postupov sú uvedené v konkrétnych úlohách.

*Úloha 58.* **Príprava odmerného roztoku dusičnanu strieborného**

**Postup.** Na technických váhach odvážime vypočítaný návažok $AgNO_3$, zodpovedajúci požadovanému objemu a koncentrácii pripravovaného odmerného roztoku. Návažok rozpustíme približne v polovičnom objeme vody. Roztok prenesieme do odmerného valca, doplníme vodou na požadovaný objem a premiešame.

*Úloha 59.* **Štandardizácia odmerného roztoku dusičnanu strieborného na chlorid sodný, alebo chlorid draselný**

Na stanovenie presnej koncentrácie odmerného roztoku $AgNO_3$ sa používa NaCl (vyžíhaný pri teplote 500-600 °C), alebo KCl. Pri titrácii vzniká biela zrazenina AgCl.

$$Ag^+ + Cl^- = AgCl$$

Bod ekvivalencie sa indikuje chrómanom didraselným (titrácia podľa Mohra), ktorý dáva s $Ag^+$ červenohnedú zrazeninu chrómanu distrieborného. $Ag_2CrO_4$ je rozpustnejší ako AgCl a preto vzniká až po vyzrážaní $Cl^-$.

$$2\ Ag^+ + CrO_4^{2-} = Ag_2CrO_4$$

Pri titrácii treba dodržať množstvo indikátora. Pri menšom množstve dochádza k pretitrovaniu, pretože na vznik $Ag_2CrO_4$ treba viacej $AgNO_3$; väčšie množstvo indikátora vedie k opačnej chybe a môže rušiť svojim zafarbením. pH titrovaného roztoku musí byť v rozmedzí 6,5-10,5. V kyslejších roztokoch sa rozpúšťa $Ag_2CrO_4$, v alkalickejších sa zráža $Ag_2O$.

**Postup.** Diferenčne odvážime presne asi také množstvo NaCl, alebo KCl, aké zodpovedá 100 ml roztoku o rovnakej koncentrácii akú má odmerný roztok $AgNO_3$. Návažok v kadičke rozpustíme približne v polovičnom objeme vody, kvantitatívne prelejeme do 100 ml odmernej banky, doplníme vodou po značku a premiešame. Do titračnej banky odpipetujeme 20 alebo 25 ml tohto roztoku, pridáme 20 ml vody, 5 ml 1% roztoku $K_2CrO_4$ a titrujeme roztokom $AgNO_3$ do slabo červenohnedého zákalu, ktorý nezmizne ani po dôkladnom pretrepaní.

*Úloha 60.* **Príprava odmerného roztoku sulfokyanidu amónneho**

Odmerný roztok $NH_4SCN$ (alebo KSCN) používame v argentometrii na retitráciu odmerného roztoku $AgNO_3$ pri spätných titráciách alebo na priame stanovenie $Ag^+$, pričom vzniká málo rozpustný biely sulfokyanid strieborný:

$$Ag^+ + SCN^- = AgSCN$$

**Postup.** Vypočítaný návažok $NH_4SCN$ zodpovedajúci koncentrácii a objemu pripravovaného roztoku, navážime na technických váhach. Návažok rozpustíme v kadičke v menšom množstve vody, roztok prelejeme do odmerného valca, doplníme na požadovaný objem vodou a premiešame.

*Úloha 61.* **Štandardizácia odmerného roztoku sulfokyanidu amónneho**

Presná koncentrácia roztoku $NH_4SCN$ sa stanovuje na štandardný roztok $AgNO_3$ (sekundárny štandard). Bod ekvivalencie určujeme podľa Volharda. Ako indikátor sa používa $Fe^{3+}$, ktorý dáva s $SCN^-$ červené rozpustné komplexy:

$$Fe^{3+} + x\ SCN^- = [Fe(SCN)_x]^{3-x}$$

**Postup.** Do troch titračných baniek napipetujeme po 20 resp. 25 ml štandardného roztoku dusičnanu strieborného, pridáme 10 ml 10% $HNO_3$, 2 ml nasýteného vodného roztoku $NH_4Fe(SO_4)_2.12\ H_2O$ a titrujeme odmerným roztokom $NH_4SCN$, kým sa obsah titračnej banky nesfarbí do ružova. Ružové zafarbenie roztoku je výraznejšie po usadení bielej zrazeniny AgSCN.

*Úloha 62.* **Stanovenie chloridov a bromidov podľa Mohra**

Proncíp stanovenia je vysvetlený v úlohe č. 59. Chloridy musia byť v roztoku v iónovej forme, nedajú sa napr. stanoviť v $HgCl_2$. Mohrovou metódou nemožno stanoviť $I^-$ a $SCN^-$, pretože ich strieborné soli silne adsorbujú chromanové ióny, v dôsledku čoho farebná zmena nastáva v širokej oblasti okolo bodu ekvivalencie.

**Postup.** Diferenčne odvážime presne asi toľko vzorky, koľko zodpovedá 100 ml použitého odmerného roztoku $AgNO_3$. Návažok rozpustíme približne v polovičnom množstve vody (v prípade potreby roztok zneutralizujeme), kvantitatívne prelejeme do 100 ml odmernej banky, doplníme vodou po značku a premiešame.

Do troch titračných baniek napipetujeme 20 alebo 25 ml tohto roztoku a pokračujeme ako je popísané v úlohe č. 59.

### *Úloha 63.* Stanovenie chloridov, bromidov, jodidov a sulfokyanidov podľa Fajansa

Podstatou stanovenia $Cl^-$, $Br^-$, $I^-$ a $SCN^-$ je tvorba ťažko rozpustných strieborných solí.

Na indikáciu bodu ekvivalencie sa pri titrácii podľa Fajansa používajú adsorpčné indikátory. Sú to organické farbivá typu slabých kyselín alebo zásad. Ich anión alebo kation, sa adsorbuje na micely halogenidu strieborného. Pri stanovení sa musí dodržať také pH, aby bol indikátor disociovaný. Pri stanovení $Cl^-$, $Br^-$, $I^-$ a $SCN^-$ v neutrálnom prostredí sa používa najmä fluoresceín alebo jeho disodná soľ uranín, pri stanovení $Br^-$, $I^-$ a $SCN^-$ v slabo kyslom prostredí eozín (disódna soľ tetrabrómfluoresceínu).

Princíp indikácie adsorpčnými indikátormi spočíva v tom, že pred bodom ekvivalencie sú na povrchu jemne dispergovanej zrazeniny halogenidu strieborného adsorbované ióny $X^-$ (micela má záporný náboj). V bode ekvivalencie sú ióny $X^-$ viazané vo forme zrazeniny. Po pridaní nadbytočného roztoku $AgNO_3$ sa na povrch koloidných častíc nasorbujú ióny $Ag^+$, čím sa zmení náboj zrazeniny na kladný, ktorý pripúta anióny indikátora z roztoku. V dôsledku toho sa zrazenina zafarbí a roztok sa odfarbí alebo zmení zafarbenie (napr. pri použití fluoresceinu žltozelené zafarbenie zmizne a zrazenina sa sfarbí na ružovo).

**Postup.** Návažok vzorky po rozpustení v kadičke prelejeme kvantitatívne do 100 ml odmernej banky, doplníme vodou po značku a premiešame.

Z roztoku napipetujeme do titračnej banky 20 alebo 25 ml, pridáme 2-4 kvapky 0,2% roztoku uranínu a ihneď titrujeme odmerným roztokom $AgNO_3$ do modrého sfarbenia zrazeniny príslušnej Ag-soli. Niekedy na zabránenie koagulácie pridávame 0,2% roztok dextrínu.

Ak stanovujeme $Br^-$, $I^-$ alebo $SCN^-$, môžeme po okyslení roztoku niekoľkými kvapkami konc. $CH_3COOH$ pridať na indikáciu 4-6 kvapiek 0,5% vodného roztoku eozínu a titrovať oranžový roztok do purpurovočerveného sfarbenia zrazeniny.

### *Úloha 64.* Stanovenie bromidov, jodidov, sulfokyanidov a striebra podľa Volharda

Stanovenie $Br^-$, $I^-$ a $SCN^-$ podľa Volharda je založené na spätmej titrácii. K roztoku vzorky sa pridá $Ag^+$ v nadbytku a nezreagované množstvo $Ag^+$ sa titruje odmerným roztokom $NH_4SCN$.

$$X^- + Ag^+ = AgX \qquad (X = Br, I, SCN)$$
$$Ag^+ + SCN^- = AgSCN$$

Na indikáciu sa používajú soli $Fe^{3+}$. V bode ekvivalencie sa roztok sfarbí do ružova od vytvorenej komplexnej zlúčeniny (pozri úlohu 61).

Metóda nie je vhodná na stanovenie $Cl^-$, lebo AgSCN je menej rozpustný ako AgCl. V priebehu titrácie dochádza preto k rozpúšťaniu AgCl a spotreba $NH_4SCN$ je vyššia.

**Postup stanovenia $Br^-$, $I^-$ alebo $SCN^-$.** Zo vzorky, odvážime diferenčne presne asi také množstvo, aké zodpovedá 100 ml použitého odmerného roztoku $AgNO_3$. Návažok rozpustíme v kadičke v menšom objeme vody, prelejeme kvantitatívne do 100 ml odmernej banky, doplníme vodou po značku a premiešame.

Do titračnej banky odpipetujeme 20 alebo 25 ml roztoku vzorky, pridáme 50 ml odmerného roztoku $AgNO_3$, 1-2 ml nasýteného vodného roztoku $NH_4Fe(SO_4)_2.12\ H_2O$ a 10 ml 10% $HNO_3$. Nadbytok $AgNO_3$ retitrujeme odmerným roztokom $NH_4SCN$, do ružového zafarbenia.

**Postup stanovenia striebra.** Návažok vzorky po rozpustení vo vode prelejeme kvantitatívne do 100 ml odmernej banky. Z roztoku odpipetujeme do titračnej banky 20 resp. 25 ml, pridáme 3 ml 10% $HNO_3$ p.a., 1-2 ml indikátorového roztoku $NH_4Fe(SO_4)_2.12\ H_2O$ a titrujeme odmerným roztokom $NH_4SCN$ do trvalého ružového zafarbenia roztoku nad zrazeninou.

### 3.4.5. STANOVENIA ZALOŽENÉ NA OXIDAČNO-REDUKČNÝCH REAKCIÁCH

Základom veľkej skupiny odmerných stanovení sú reakcie, pri ktorých medzi reagujúcimi látkami dochádza k výmene valenčných elektrónov. Látka, ktorá elektróny odštepuje (je donor elektrónov), sa oxiduje. Keďže v roztoku nemôžu existovať voľné elektróny, môže tento proces nastať len vtedy, ak je v sústave látka schopná uvoľnené elektróny prijať (akceptor elektrónov), teda sa redukovať. Donory elektrónov sú redukovadlá (red), akceptory elektrónov sú oxidovadlá (ox).

Proces oxidácie alebo redukcie možno vyjadriť čiastkovou (parciálnou) reakciou:

<u>redukcia</u>: $A_{(ox)} + ne^- \longrightarrow A_{(red)}$

<u>oxidácia</u>: $B_{(red)} \longrightarrow B_{(0x)} + ne^-$

Oxidácia a redukcia sú pochody, ktoré môžu prebiehať len súčasne, čo vyjadruje výsledná rovnica

$$A_{(0x)} + B_{(red)} \longrightarrow A_{(red)} + B_{(0x)}$$

O tom, či reakcia môže prebehnúť, rozhoduje "sila" oxidovadla a redukovadla. Mierou oxidačnej alebo redukčnej schopnosti látky je štandardný redukčný potenciál $E^o$ čiastkovej reakcie. (Tabelované hodnoty $E^o$ odpovedajú čiastkovým reakciám písaným podľa medzinárodného dohovoru ako redukčné). Čím je hodnota $E^o$ vyššia (kladnejšia), tým je látka silnejšie oxidovadlo, naopak, čím je jeho hodnota zápornejšia, tým je látka silnejšie redukovadlo. Aby oxidačno-redukčná reakcia prebehla kvantitatívne, musí byť rozdiel štandardných potenciálov čiastkových reakcií aspoň 0,4 V.

Redukčný potenciál čiastkovej reakcie je závislý (okrem iného) od pH a teploty.

Rozdiel redukčných potenciálov nehovorí nič o reakčnej rýchlosti reakcie, vypovedá len o kvantitatívnosti reakcie. Reakčná rýchlosť niektorých reakcií je veľmi nízka, preto je niekedy potrebné použiť vhodný katalyzátor.

Oxidačno-redukčné metódy delíme na:

a) **Oxidimetrické:** odmerným roztokom je roztok oxidovadla (stanovované látky sú redukovadlá). Najbežnejšie oxidimetrické metódy sú manganometria, dichromatometria, bromatometria, jodometria.

b) **Reduktometrické:** (stanovované látky sú oxidovadlá) jodometria, ferometria, titanometria. Uskutočňujú sa ako titrácie priame, spätné i nepriame.

Na indikáciu bodu ekvivalencie sa používajú:

a) Oxidačno-redukčné indikátory: Sú to látky, ktoré samy podliehajú oxidácii alebo redukcii, pričom oxidovaná a redukovaná forma má rozdielne zafarbenie.

b) Autoindikácia: titruje sa bez použitia indikátora vtedy, ak odmerné skúmadlo, stanovovaná látka, alebo produkt reakcie v bode ekvivalencie spôsobí farebnú zmenu.

c) Špeciálne indikátory: napr. roztok škrobu v jodometrii.

## M a n g a n o m e t r i a

Odmerným roztokom v manganometrii je roztok manganistanu draselného. V kyslom prostredí je silným oxidovadlom, pričom sa redukuje na praktický bezfarebný roztok $Mn^{2+}$

$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ = Mn^{2+} + 4\ H_2O \qquad E^o(MnO_4^-/Mn^{2+})=1,51\ V)$$

V slabokyslom a neutrálnom prostredí redukcia prebieha len na $MnO_2$, ktorý ako hnedá zrazenina vypadáva z roztoku:

$$MnO_4^- + 3e^- + 4H^+ = MnO_2 + 2\ H_2O \qquad E^o(MnO_4^-/MnO_2)=0,59\ V$$

Na okyslenie titrovaného roztoku sa používa $H_2SO_4$. Nie je možné použiť $HNO_3$, pretože sama má oxidačné vlastnosti, ani HCl, pretože manganistan čiastočne oxiduje $Cl^-$.

Reakčná rýchlosť je u niektorých stanovení na začiatku veľmi nízka. Na urýchlenie reakcie sa titruje za horúca alebo sa pridávajú katalyzátory (katalyticky pôsobia aj $Mn^{2+}$ vznikajúce pri titrácii).

**Odmerné roztoky:** $KMnO_4$ nie je primárny štandard. Odmerný roztok najčastejšie s koncentráciou $c(KMnO_4)=0,01$ mol/l; (možno však použiť roztoky s $c(KMnO_4)=0,002-0,02$ mol/l) sa musí štandardizovať na niektorý primárny štandard, ktorými sú:

| | |
|---|---|
| $(COOH)_2.2\ H_2O$ | $M_r$=126,068 |
| $(COONa)_2$ | $M_r$=134,014 |
| $K_4[Fe(CN)_6].3\ H_2O$ | $M_r$=422,40 |
| $As_2O_3$ | $M_r$=197,72 |
| $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2.6\ H_2O$ | $M_r$=392,14 |

Na stanovenie nadbytku manganistanu pri spätných titráciách sa používa roztok $FeSO_4$. Jeho presná koncentrácia sa najčastejšie stanovuje na roztok manganistanu so známou koncentráciou.

**Indikácia bodu ekvivalencie:** V manganometrii sa väčšinou nepridáva indikátor. Vzhľadom na intenzívne fialovočervené sfarbenie odmerného roztoku $KMnO_4$ sa titrovaný roztok prvou nadbytočnou kvapkou odmerného roztoku zafarbí na ružovo.

Ak nie je titrovaný roztok bezfarebný, resp. v priebehu titrácie vzniká zložka zafarbujúca reakčné prostredie:

a) používa sa oxidačno-redukčný indikátor, napr. indigokarmín, erioglaucín A, eriozeleň B, o-fenantrolín; alebo sa

b) pridáva k titrovanému roztoku látka schopná chemicky viazať rušiacu farebnú zlúčeninu za vzniku bezfarebného produktu.

*Úloha 65.* **Príprava odmerného roztoku manganistanu draselného**

Koncentrácia čerstvo pripraveného roztoku manganistanu draselného sa znižuje v dôsledku reakcie s redukujúcimi látkami z vody. Keďže roztok je neutrálny, redukuje sa manganistan na $MnO_2$. Tento proces možno urýchliť zahriatím. Študenti majú k dispozícii takto pripravený zásobný 6% roztok $KMnO_4$.

Keďže roztoky manganistanu sú takmer nepriehľadné, v odmerných nádobach sa odčítava poloha horného menisku.

**Postup zo 6% roztoku $KMnO_4$.** V odmernom valčeku odmeriame vypočítaný objem 6% roztoku manganistanu draselného, zodpovedajúci koncentrácii a objemu pripravovaného roztoku a doplníme ho v odmernom valci vodou na požadovaný objem.

**Postup z tuhého $KMnO_4$.** Návažok manganistanu draselné ho vypočítaný pre požadovanú koncentráciu a objem pripravovaného odmerného roztoku odvážime na technických váhach. Návažok rozpustíme vo vode, prelejeme do odmerného valca, doplníme na požadovaný objem a premie-

šame. Roztok potom zohrievame v kadičke na vodnom kúpeli jednu hodinu. Po ochladení z roztoku odfiltrujeme vylúčenú zrazeninu $MnO_2$ sklenеným filtračným lievikom. Roztok uchovávame v hnedej zábrusovej fľaši.

*Úloha 66.* **Príprava odmerného roztoku síranu železnatého**

Pri spätných titráciach sa nadbytok manganistanu stanovuje odmerným roztokom $FeSO_4$.

**Postup.** Na technických váhach odvážime toľko $FeSO_4.7\ H_2O$ koľko zodpovedá pripravovanému objemu roztoku a koncentrácii odmerného roztoku $KMnO_4$. K návažku pridáme 10 ml 20% $H_2SO_4$ a rozpustíme vo vode. Roztok prelejeme do odmerného valca, doplníme prevarenou vodou na požadovaný objem a premiešame. Presnú koncentráciu odmerného roztoku $FeSO_4$ stanovíme na sekundárny štandard (na roztok manganistanu draselného so známou koncentráciou, pozri úlohu 68).

*Úloha 67.* **Štandardizácia odmerného roztoku $KMnO_4$ na kyselinu šťaveľovú (stanovenie šťaveľanov)**

Kyselina šťaveľová sa oxiduje manganistanom draselným v kyslom prostredí na oxid uhličitý:

$$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4\ H_2O \qquad E^o(MnO_4^-/Mn^{2+})=1,51\ V)$$
$$(COO)_2^{2-} - 2\ e^- = 2\ CO_2 \qquad E^o(CO_2/(COO)_2^{2-})=-1,31\ V)$$

$$2\ MnO_4^- + 5\ (COO)_2^{2-} + 16\ H^+ = 2\ Mn^{2+} + 10\ CO_2 + 8\ H_2O$$

Kinetika reakcie je závislá od autokatalytického účinku vznikajúcich iónov $Mn^{2+}$.

**Postup.** Na prípravu 100 ml roztoku odvážime diferenčne presne asi toľko dihydrátu kyseliny šťaveľovej, aby pripravený roztok bol objemovo ekvivalentný s pripraveným odmerným roztokom $KMnO_4$. Návažok rozpustíme v kadičke asi v polovičnom objeme vody a po kvantitatívnom prenesení do 100 ml odmernej banky doplníme vodou po značku. Zo sku-

točného a vypočítaného návažku vypočítame látkové množstvo kyseliny šťaveľovej v roztoku.

Do troch titračných baniek odpipetujeme z tohto roztoku 20 alebo 25 ml, pridáme 15 ml 20% $H_2SO_4$ a zahrejeme na teplotu 70-90 °C. Horúci roztok titrujeme odmerným roztokom $KMnO_4$.

Reakcia je na začiatku veľmi pomalá, ale autokatalytickým pôsobením vznikajúcich iónov $Mn^{2+}$ sa postupne zrýchľuje. Preto na začiatku titrácie pridávame ďalšiu kvapku odmerného roztoku, až keď sa titrovaný roztok úplne odfarbí. Ak by sa v priebehu titrácie začala vylučovať hnedá zrazenina $MnO_2$, má titrovaný roztok malú aciditu a pri opakovanej titrácii treba pridať viacej 20% $H_2SO_4$. Bod ekvivalencie sa indikuje trvalým slabo ružovým zafarbením titrovaného roztoku, ktoré vznikne prvou nadbytočnou kvapkou odmerného roztoku. Vzhľadom na intenzívnu farebnosť odmerného roztoku $KMnO_4$ určujeme spotrebu v byrete odčítaním **horného** menisku.

*Úloha 68.* **Stanovenie železnatých zlúčenín**

Pri manganometrickom stanovení sa oxidujú železnaté zlúčeniny na železité:

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4\,H_2O \qquad E^o(MnO_4^-/Mn^{2+})=1{,}51\ V$$

$$Fe^{2+} - e^- = Fe^{3+} \qquad E^o(Fe^{3+}/Fe^{2+})=0{,}77\ V$$

$$MnO_4^- + 5\,Fe^{2+} + 8\,H^+ = Mn^{2+} + 5\,Fe^{3+} + 4\,H_2O$$

Pred rozpúšťaním tuhých (alebo pred riedením kvapalných) vzoriek obsahujúcich železnatú soľ, musí sa ku vzorke pridať $H_2SO_4$ aby sa zabránilo ich hydrolýze. Na prípravu roztokov sa používa prevarená voda, z ktorej je vypudený vzdušný kyslík schopný oxidovať Fe(II) na Fe(III).

Ak vzorka obsahuje $Cl^-$, eliminuje sa ich rušivý vplyv pridaním tzv. Reinhardtovho-Zimmermannovho roztoku, ktorý obsahuje síran manganatý, kyselinu trihydrogénfosforečnú a kyselinu sírovú. $MnSO_4$ zamedzuje oxidácii chloridových iónov manganistanom; $H_3PO_4$ viaže $Fe^{3+}$ do bezfarebného komplexu; $H_2SO_4$ zabezpečuje potrebnú aciditu pri stanovení ($H_2SO_4$ sa v tomto prípade už osobitne nepridáva).

**Postup.** K návažku vzorky v kadičke pridáme 5 ml 20% $H_2SO_4$ a roztok kvantitatívne prelejeme do 100 ml odmernej banky. Po doplnení vodou po značku, roztok dokonale premiešame. Do troch titračných baniek odpipetujeme po 20 alebo 25 ml roztoku vzorky, pridáme 15 ml 20% kyseliny sírovej (alebo 25 ml Reinhardtovho-Zimmermannovho roztoku, ak sú vo vzorke prítomné chloridy). Titrujeme odmerným roztokom $KMnO_4$ do prvého slabo ružového sfarbenia.

Uvedenú metódu možno použiť aj na štandardizáciu odmerného roztoku $KMnO_4$ na primárny štandard $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2.7\ H_2O$.

## *Úloha 69.* Stanovenie hexakyanoželeznatanov, štandardizácia roztoku $KMnO_4$

Pri manganometrickom stanovení sa hexakyanoželeznatany oxidujú na hexakyanoželezitany:

$$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4\ H_2O \qquad E^o(MnO_4/Mn^{2+})=1,51\ V$$
$$[Fe(CN)_6]^{4-} - e^- = [Fe(CN)_6]^{3-} \qquad E^o([Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{2-})=0,69\ V$$

$$MnO_4^- + 5\ [Fe(CN)_6]^{4-} + 8\ H^+ = Mn^{2+} + 5\ [Fe(CN)_6]^{3-} + 4\ H_2O$$

Titrovaný roztok musí byť dostatočne zriedený a okyslený, aby:

a) v priebehu titrácie nedošlo k vylučovaniu zrazeniny $K_2Mn[Fe(CN)_6]$, v dôsledku čoho by výsledky stanovenia boli nižšie;

b) farebný prechod v bode ekvivalencie nebol rušený pomerne intenzívnym žltým zafarbením vznikajúceho hexakyanoželezitanu.

**Postup.** Návažok vzorky po rozpustení v kadičke kvantitatívne prelejeme do 100 ml odmernej banky, doplníme vodou po značku a premiešame. Do troch titračných baniek odpipetujeme 20 alebo 25 ml tohto roztoku, pridáme 15 ml 20% $H_2SO_4$, zriedime vodou a titrujeme odmerným roztokom $KMnO_4$ zo žltkastej na oranžovú farbu.

Rovnakým postupom sa štandardizuje odmerný roztok $KMnO_4$ na primárny štandard $K_4[Fe(CN)_6].3\ H_2O$.

*Úloha 70.* **Stanovenie arzenitých zlúčenín**

Podstatou manganometrického stanovenia arzenitých zlúčenín je oxidácia As(III) na As(V):

$$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4\ H_2O \qquad E^o=1,51\ V$$
$$AsO_3^{3-} + H_2O - 2e^- = AsO_4^{3-} + 2\ H^+ \qquad E^o(AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-})=0,58\ V$$

$$2\ MnO_4^- + 5\ AsO_3^{3-} + 6\ H^+ = 2\ Mn^{2+} + 5\ AsO_4^{3-} + 3\ H_2O$$

Zlúčeniny As(III) nerozpustné vo vode treba najprv vhodným spôsobom previesť do roztoku. Oxid arzenitý sa rozpúšťa v roztoku alkalického hydroxidu:

$$As_2O_3 + 6\ OH^- = 2\ AsO_3^{3-} + 3\ H_2O$$

Oxidácia arzenitanu manganistanom v prostredí $H_2SO_4$ prebieha aj za horúca veľmi pomaly. Pri stanovení sa využíva katalytický účinok KI a $KIO_3$ v prostredí HCl, keď reakcia prebieha vhodnou rýchlosťou. HCl pri takomto zložení roztoku neruší, jej prítomnosť je naopak nevyhnutná.

**Postup.** Diferenčne odvážime presne približne také množstvo tuhej vzorky obsahujúcej $As_2O_3$, aké zodpovedá 100 ml použitého odmerného roztoku $KMnO_4$. Návažok rozpustíme v 20 - 30 ml 10% NaOH. Roztok kvantitataívne prenesieme do 100 ml odmernej banky, doplníme vodou po značku a premiešame. **Pipetou s násadcom** (pozor! - zlúčeniny As sú prudko jedovaté!) odmeriame 20 alebo 25 ml tohto roztoku do titračnej banky, pridáme 5-8 ml konc. HCl, 2-3 kvapky katalyzátora (0,28 g KI a 0,78 g $KIO_3$ v 250 ml vody), 20 ml vody a titrujeme odmerným roztokom $KMnO_4$ do trvalého slabo ružového sfarbenia.

Uvedenú metódu možno použiť aj na štandardizáciu odmerného roztoku $KMnO_4$ na primárny štandard $As_2O_3$.

*Úloha 71.* **Stanovenie peroxidu vodíka**

Manganistan v kyslom prostredí oxiduje $H_2O_2$ na $O_2$:

$$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4\ H_2O \qquad E^o=1,51\ V$$

$$H_2O_2 - 2e^- = O_2 + 2\ H^+ \qquad E^o(O_2/H_2O_2)=0,68\ V$$

$$2\ MnO_4^- + 5\ H_2O_2 + 6\ H^+ = 2\ Mn^{2+} + 5\ O_2 + 8\ H_2O$$

Metóda nie je vhodná na stanovenie roztokov $H_2O_2$, ktoré obsahujú organické stabilizátory, pretože sa manganistanom taktiež oxidujú.

**Postup.** Roztok vzorky obsahujúcej $H_2O_2$ prelejeme kvantitatívne do 100 ml odmernej banky, doplníme vodou po značku a premiešame. K 20 alebo 25 ml tohto roztoku v titračnej banke pridáme asi 50 ml vody, 20 ml 20% $H_2SO_4$ a titrujeme odmerným roztokom $KMnO_4$ do slabo ružovej farby.

*Úloha 72.* **Stanovenie dusitanov spätnou titráciou**

Priamou manganometrickou titráciou v prostredí $H_2SO_4$ sa dusitany nedajú stanoviť, pretože v kyslom prostredí sa rozkladajú na oxidy dusíka:

$$2\ NO_2^- + 2\ H^+ = NO + NO_2 + H_2O$$

Preto sa $NO_2^-$ stanovujú spätnou manganometrickou titráciou. Nadbytok odmerného roztoku $KMnO_4$ sa titruje odmerným roztokom síranu železnatého (príprava viď úl. 66). V kyslom prostredí sa dusitan oxiduje manganistanom na dusičnan:

$$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4\ H_2O \qquad E^o(MnO_4^-/Mn^{2+})=1,51\ V$$

$$NO_2^- + H_2O - 2e^- = NO_3^- + 2\ H^+ \qquad E^o(NO_3^-/NO_2^-)=0,94\ V$$

$$2\ MnO_4^- + 5\ NO_2^- + 6\ H^+ = 2\ Mn^{2+} + 5\ NO_3^- + 3\ H_2O$$

**Postup.** Návažok vzorky rozpustíme vo vode, prelejeme kvantitatívne do 100 ml odmernej banky, doplníme vodou po značku a premiešame. Do titračnej banky odpipetujeme 20, resp. 25 ml odmerného roztoku $KMnO_4$, pridáme 10 ml 20% $H_2SO_4$ a napipetujeme 10 ml roztoku vzorky. Nadbytok odmerného roztoku $KMnO_4$ retitrujeme odmerným roztokom $FeSO_4$ do odfarbenia ružového roztoku.

## D i c h r o m a t o m e t r i a

Dichromatometria je oxidimetrická metóda, využíva sa teda na stanovenie látok s redukčnými vlastnosťami. Používa sa odmerný roztok dichrómanu didraselného, ktorý je pomerne silné oxidovadlo. V kyslom prostredí (zväčša $H_2SO_4$) oxiduje anorganické i organické látky. Oranžový roztok dichrómanu prechádza na modrozelený roztok chromitých solí.

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- = 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O \qquad E^o=1,33\ V$$

Odmerný roztok dichrómanu didraselného sa najčastejšie používa s koncentráciou $c(K_2Cr_2O_7)=0,002$ až $0,02$ mol/l. $K_2Cr_2O_7$ ($M_r=294,22$) vysušený pri 150-200$^o$ C je primárnym štandardom, a preto z návažku sa pripravuje roztok o presnej koncentrácii.

Na indikáciu bodu ekvivalencie je nevyhnutné použiť vhodný oxidačno-redukčný indikátor, napr.: difenylamín alebo benzidín. Na zeleno sfarbený roztok $Cr^{3+}$ totiž znemožňuje autoindikáciu. Pri použití difenylamínu je farebný prechod v bode ekvivalencie z modrozeleného do fialovomodrého sfarbenia.

Dichromatometria sa najčastejšie používa na stanovenie železnatých zlúčenín a tiež organických látok, napr.metylalkoholu, etylalkoholu, glycerolu, hydrochinónu, atď.

Hlavnými výhodami dichromatometrie je:

a) príprava odmerného roztoku presnej koncentrácie priamo z $K_2Cr_2O_7$ ako základnej látky, čím odpadá jeho štandardizácia;

b) odmerný roztok $K_2Cr_2O_7$ sa neredukuje zlúčeninami (najmä organickými) často obsiahnutými v destilovanej vode;

c) pri stanovovaní zlúčenín v prostredí HCl netreba pridávať Reinhardtov-Zimmermannov roztok.

*Úloha 73.* **Príprava štandardného roztoku dichrómanu didraselného**

Vysušený $K_2Cr_2O_7$ p.a. je pri uchovávaní v dobre uzavretej nádobe veľmi stály a ani z neho pripravené odmerné roztoky časom nemenia svoju koncentráciu.

**Postup.** Diferenčne odvážime takú hmotnosť $K_2Cr_2O_7$, aká zodpovedá koncentrácii a objemu pripravovaného odmerného roztoku. Návažok v kadičke rozpustíme asi v polovičnom objeme vody, kvantitatívne prenesieme do 100 ml odmernej banky, doplníme vodou po značku a premiešame. Zo skutočného a vypočítaného návažku vypočítame presnú koncentráciu pripraveného roztoku.

*Úloha 74.* **Stanovenie železnatých zlúčenín**

Pri dichromatometrickom stanovení sa železnaté zlúčeniny oxidujú na železité:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- = 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O \qquad E^o=1{,}33\ V$$
$$Fe^{2+} - e^- = Fe^{3+} \qquad E^o(Fe^{3+}/Fe^{2+})=0{,}77\ V$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\ Fe^{2+} + 14\ H^+ = 2\ Cr^{3+} + 6\ Fe^{3+} + 7\ H_2O$$

Pri rozpúšťaní tuhých alebo pri riedení kvapalných vzoriek obsahujúcich železnatú soľ, treba pridať ku vzorke dostatok kyseliny (aby sa zabránilo hydrolýze) a používať prevarenú vodu, z ktorej je vypudený vzdušný kyslík - schopný oxidovať Fe(II) na Fe(III). Acidita reakčného prostredia sa upravuje kyselinou sírovou alebo chlorovodíkovou. Na zistenie bodu ekvivalencie sa používa vhodný oxidačno-redukčný indikátor - najmä difenylamín. $Fe^{3+}$, ktoré vznikajú v priebehu titrácie farbia roztok do žlta. Preto sa pridáva kyselina trihydrogenfosforečná, ktorá ich viaže vo forme takmer bezfarebného fosfatokomplexu železitého.

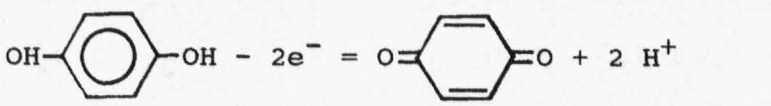
**Postup.** Diferenčne odvážime presne asi takú hmotnosť tuhej vzorky, aká zodpovedá 100 ml použitého odmerného roztoku $K_2Cr_2O_7$. Návažok rozpustíme v prevarenej a vychladnutej vode, ktorú sme predtým okyslili 2 ml konc. HCl. Roztok kvantitatívne prelejeme do 100 ml odmer-

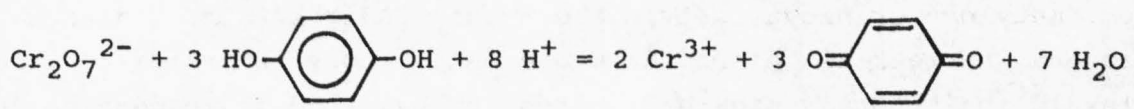
nej banky, doplníme vodou po značku a premiešame. Na titráciu odpipetujeme 20 alebo 25 ml roztoku, pridáme 10 ml konc. HCl, alebo 20 ml 20% $H_2SO_4$, 3 kvapky roztoku difenylamínu, (1,00 g difenylamínu v 100 ml konc. $H_2SO_4$), 10 ml 20% $H_3PO_4$ a titrujeme odmerným roztokom $K_2Cr_2O_7$ zo zelenomodrého do fialovomodrého zafarbenia.

*Úloha 75.* **Stanovenie hydrochinónu**

Pri dichromatometrickom stanovení v kyslom prostredí sa hydrochinón oxiduje na p-chinón:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6e^- = 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O \quad E^o(Cr_2O_7^{2-}/2\ Cr^{3+}) = 1{,}33\ V$$





Výhodou tejto metódy je možnosť stanovenia hydrochinónu aj za prítomnosti fenolu, o-, m-, a p-krezolu, ktoré sa dichromanom neoxidujú.

**Postup.** Z tuhej vzorky odvážime diferenčne do titračnej banky presne asi takú hmotnosť, aká zodpovedá spotrebe 20 resp. 25 ml odmerného roztoku $K_2Cr_2O_7$. K návažku vzorky pridáme 20-25 ml vody, 40 ml 10% HCl, 3 kvapky roztoku difenylamínu (prípravu pozri v predchádzajúcej úlohe), roztok zahrejeme na 40-60 °C a titrujeme odmerným roztokom $K_2Cr_2O_7$. V priebehu titrácie žltý roztok nadobudne zelenú farbu od vznikajúcich reakčných produktov: chromitej zlúčeniny a p-chinónu. Tesne pred bodom ekvivalencie treba titrovať veľmi pomaly, až kým sa jednou kvapkou roztok zafarbí na fialovomodro.

## B r o m a t o m e t r i a

Bromatometricky sa stanovujú látky s redukčnými vlastnosťami. Ako odmerný roztok sa používa roztok bromičnanu draselného. $KBrO_3$ je silné oxidovadlo, ktoré v kyslom prostredí (zväčša HCl) oxiduje anorganické i organické zlúčeniny pričom sa redukuje až na bromid:

$$BrO_3^- + 6\ H^+ + 6e^- = Br^- + 3\ H_2O \qquad E^o=1,44\ V$$

Odmerný roztok bromičnanu draselného sa používa s koncentráciou $c(KBrO_3)=0,01$ až $0,02$ mol/l. $KBrO_3$ p.a. je primárnym štandardom, takže z návažku vypočítame koncentráciu pripraveného odmerného roztoku.

Autoindikácia žltým zafarbením roztoku od brómu vzniknutého reakciou nadbytočného $KBrO_3$ s $Br^-$ je málo citlivá.

$$BrO_3^- + 5\ Br^- + 6\ H^+ = 3\ Br_2 + 3\ H_2O$$

Na indikáciu bodu ekvivalencie sa preto používajú indikátory napr. metylová oranžová, metylová červená, indigokarmín. Indikácia je založená na reakcii elementárneho brómu, ktorý irverzibilne štiepi molekulu indikátora v mieste dvojitej väzby, v dôsledku čoho sa červený titrovaný roztok odfarbí.

Bromatometria sa najčastejšie používa na stanovenie cínatých, arzenitých, antimonitých a tálnych zlúčenín, ako aj na stanovenie mnohých organických látok, napr. hydrazínu a jeho solí.

### *Úloha 76.* Príprava štandardného roztoku bromičnanu draselného

$KBrO_3$ p.a. ($M_r$=167,016) vysušený pri 150-200° C je primárnym štandardom. Preto môžeme rozpustením presne odváženého návažku pripraviť odmerný roztok s presnou koncentráciou.

**Postup.** Diferenčne odvážime presne asi takú hmotnosť $KBrO_3$, ktorá zodpovedá koncentrácii a objemu pripravovaného odmerného roztoku. Návažok rozpustíme za mierneho zahriatia asi v polovičnom objeme vody a po ochladení roztok kvantitatívne prenesieme do odmernej banky, doplníme vodou po značku a premiešame. Z vypočítaného a skutočného návažku vypočítame presnú koncentráciu pripraveného odmerného roztoku.

*Úloha 77.* **Stanovenie arzenitých a antimonitých zlúčenín**

Základom bromatometrického stanovenia zlúčenín As(III) a Sb(III) je ich oxidácia na zlúčeniny As(V), resp. Sb(V):

$$BrO_3^- + 6\,H^+ + 6e^- = Br^- + 3\,H_2O \qquad E^o=1{,}44\ V$$
$$AsO_3^{3-} + H_2O - 2\,e^- = AsO_4^{3-} + 2\,H^+ \qquad E^o(AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-})=0{,}58\ V$$
$$BrO_3^- + 3\,AsO_3^{3-} = Br^- + 3\,AsO_4^{3-}$$

$$BrO_3^- + 6\,H^+ + 6e^- = Br^- + 3\,H_2O$$
$$SbO_3^{3-} + H_2O - 2e^- = SbO_4^{3-} + 2\,H^+$$
$$BrO_3^- + 3\,SbO_3^{3-} = Br^- + 3\,SbO_4^{3-}$$

Acidita titrovaných roztokov sa upravuje kyselinou chlorovodíkovou. Priebeh reakcie sa urýchluje titráciou pri zvýšenej teplote. Bod ekvivalencie sa indikuje na metylovú oranžovú, metylovú červenú, indigokarmín, resp. na roztok škrobu s prídavkom jodidu draselného.

**Postup.** Roztok vzorky prelejeme kvantitatívne do 100 ml odmernej banky, doplníme vodou po značku a premiešame. Z tohto roztoku odmeriame **pipetou opatrenou násadcom** (pozor - zlúčeniny As i Sb sú prudko jedovaté!) do titračnej banky 20 alebo 25 ml, pridáme 25 ml konc. HCl a zriedime vodou na celkový objem asi 100 ml. Po zohriatí na 50-60 °C pridáme 3 kvapky 0,2% roztoku indikátora a titrujeme do odfarbenia. Pred koncom titrácie pridáme ešte indikátor, pretože sa pomaly oxiduje ešte pred bodom ekvivalencie.

Ak použijeme ako indikátor roztok škrobu s prídavkom KI titrujeme za studena. Nadbytočný odmerný roztok $KBrO_3$ oxiduje $I^-$ na jód, ktorý sa adsorbuje na gel škrobu a titrovaný roztok zmodrie. Rovnakým postupom možno stanoviť aj soli cínaté ale do kyslého roztoku v titračnej banke sa pridáva za lyžičku $NaHCO_3$. Uvoľnený $CO_2$ bráni prístupu vzdušného kyslíka a jeho oxidácii $Sn^{2+}$.

## J o d o m e t r i a

Jodometria je súbor oxidačno-redukčných stanovení, ktoré sú založené na (dokonale vratnej) reakcii

$$I_2 + 2e = 2\ I^- \qquad E^o(I_2/2\ I^-)=0,54\ V$$

Hodnota redukčného potenciálu tejto čiastkovej reakcie leží približne uprostred v rade redukčných potenciálov sústav zostavených podľa stúpajúcich hodnôt. V rozmedzí pH 1-8 je konštantná. Z toho vyplýva, že pre látky s dostatočne nižším redukčným potenciálom je $I_2$ oxidovadlom (napr. $S_2O_3^{2-}$, $As^{3+}$) a naopak je mnoho oxidovadiel, ktoré sa dajú redukovať jodidom (napr.$CrO_4^{2-}$, $MnO_4^-$).Priebeh reakcie jedným alebo druhým smerom je možno usmerniť voľbou reakčných podmienok.

## O d m e r n é  r o z t o k y  a  p r i m á r n e  š t a n d a r d y

Jodometria sa v praxi využíva aj ako metóda oxidimetrická aj ako metóda reduktometrická. Špeciálnym prípadom je stanovenie dvojných väzieb založené na adícii jódu.

a) Oxidimetrické jodometrické stanovenia sú založené na titrácii odmerným roztokom s $c(I_2)$=0,005-0,05 mol/l. Pretože $I_2$ je vo vode málo rozpustný, rozpúšťa sa v nadbytku jodidu, s ktorým tvorí dobre rozpustné trijodidové anióny.

$$I_2 + I^- = I_3^-$$

Stanovenia sa robia v neutrálnom prostredí ako titrácie priame. Niektoré (najmä organické) látky sa v neutrálnom prostredí oxidujú veľmi pomaly. Reakčná rýchlosť je väčšia v alkalickom prostredí. Tieto sa stanovujú spätnou titráciou tak, že vzorka sa v alkalickom prostredí oxiduje nadbytkom jódu. Po prebehnutí reakcie sa roztok okyslí a nadbytočný $I_2$ sa stanoví odmerným roztokom tiosíranu. V alkalickom prostredí je vlastne oxidovadlom jodnan, ktorý vzniká v dôsledku disproporcionácie $I_2$:

$$I_2 + 2\ OH^- = IO^- + I^- + H_2O$$

Z resublimovaného jódu je možné pripraviť roztok s presnou koncentráciou. V praxi sa ale častejšie pripravuje roztok s približnou koncentráciou, ktorý sa štandardizuje na primárny štandard $As_2O_3$ ($M_r$ = 197,82).

Jodid draselný, v ktorom sa rozpúšťa $I_2$, často obsahuje stopy $IO_3^-$, ktorý pri titrácii v neutrálnom prostredí (priame titrácie) neruší. Pri nepriamych titráciách (titrácie s $S_2O_3^{2-}$ v kyslom prostredí) jodičnan reaguje s jodidom, čím sa zväčšuje množstvo jódu v reakčnej zmesi

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

Pre tento typ titrácií sa koncentrácia roztoku jódu stanovuje na sekundárny štandard, ktorým je roztok tiosíranu o presnej koncentrácii.

b) **Reduktometrické stanovenia** sa uskutočňujú v kyslom prostredí ako titrácie nepriame. Redukovadlom je jodid draselný, ktorý redukuje oxidovadlá, pričom vzniká ekvivalentné množstvo jódu. Uvoľnený jód sa titruje odmerným roztokom tiosíranu sodného.

Priama titrácia roztokom KI nie je možná z viacerých dôvodov:

1. jód vznikajúci pri titrácii by z roztoku vypadával ako zrazenina a znemožňoval by indikáciu;

2. celý rad reakcií vyžaduje pre kvantitatívny priebeh nadbytok jodidu;

3. vodné roztoky $I^-$ sú pomerne nestále.

Odmerným roztokom v reduktometrickej jodometrii je roztok tiosíranu disodného s koncentráciou 0,01-0,1 mol/l. Pripravený roztok sa musí vždy štandardizovať. Roztoky tiosíranu sú pomerne nestále. Už v slabokyslom prostredí (stačí acidita $CO_2$ pohlteného vo vode) sa rozkladajú. Na stabilizáciu sa do roztoku pridáva $NaHCO_3$, no aj tak sa koncentrácia roztoku musí občas kontrolovať.

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

Primárne štandardy na stanovenie koncentrácie tiosíranu sú:

| | |
|---|---|
| $KJO_3$ | $M_r$ = 214,02 |
| $KBrO_3$ | $M_r$ = 167,01 |
| $K_2Cr_2O_7$ | $M_r$ = 294,22 |
| $K_3[Fe(CN)_6]$ | $M_r$ = 329,26 |

**Indikácia bodu ekvivalencie:** V jodometrii možno využiť

a) na autoindikáciu vznik žltého zafarbenia pri titrácii jódom, alebo odfarbenie roztoku pri titrácii roztokom tiosíranu.

b) extrakciu jódu do nepolárnych bezkyslíkatých rozpúšťadiel ($CHCl_3$, $CCl_4$, benzén), v ktorých tvorí ružovofialové sfarbenie.

c) Najpoužívanejší je špecifický indikátor - roztok škrobu (najvhodnejší je zemiakový). Na polysacharid amylózu sa adsorbujú trijodidové anióny $I_3^-$ za vzniku intenzívne modro sfarbeného produktu. Samotný $I_2$ ani $I^-$ reakciu nedáva. Indikátor sa pridáva do titrovaného roztoku až pred koncom titrácie keď je roztok len slabo žltý, pretože pri vysokej koncentrácii jódu v roztoku dochádza k jeho stratám pevnou väzbou na škrob. Indikáciu ruší kyslé prostredie (hydrolýza amylózy), zvýšená teplota a niektoré organické látky (alkohol, dextrín, želatína).

Ak prevažuje v použitom škrobe pektínová zložka, vzniká červený roztok. Takýto škrob je ako indikátor nevhodný.

*Úloha 78.* **Príprava odmerného roztoku jódu**

**Postup.** Návažok rozotretého jódu, vypočítaný pre objem a koncentráciu pripravovaného odmerného roztoku, odvážime na technických váhach /jód treba naberať porcelánovou lyžičkou/. K návažku pridáme približne dvojnásobné množstvo KI a čo najmenší objem vody, ktorý postačuje na úplné rozpustenie jodidu. Je dôležité, aby sa jód v koncentrovanom roztoku KI rozpustil dokonale, pretože po zriedení vodou sa nerozpustený podiel jódu prakticky nerozpustí. Roztok prelejeme do odmerného valca, doplníme na požadovaný objem vodou a premiešame.

*Úloha 79.* **Štandardizácia roztoku jódu na oxid arzenitý; stanovenie arzenitanov**

Oxid arzenitý je vo vode nerozpustný, rozpustí sa v roztoku alkalického hydroxidu:

$$As_2O_3 + 6\ OH^- = 2\ AsO_3^{3-} + 3\ H_2O$$

Vzniknutý arzenitan sa oxiduje jódom v neutrálnom prostredí na arzeničnan:

$$I_2 + 2e^- = 2\ I^- \qquad E^o(I_2/2\ I^-)=0,54\ V$$
$$AsO_3^{3-} + H_2O - 2e^- = AsO_4^{3-} + 2\ H^+ \qquad E^o(AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-})=0,58\ V$$

$$I_2 + AsO_3^{3-} + H_2O = 2\ I^- + AsO_4^{3-} + 2\ H^+$$

Aby reakcia prebiehala kvantitatívne smerom doprava, viažu sa vznikajúce $H^+$ióny pomocou $NaHCO_3$ alebo $KHCO_3$. Titruje sa za studena na indikátor roztok škrobu.

**Postup.** Diferenčne odvážime presne asi taký návažok $As_2O_3$, aký zodpovedá 100 ml použitého odmerného roztoku jódu (pozor! - $As_2O_3$ je prudko jedovatý !). Návažok rozpustíme v 5 ml 10% NaOH (rozpúšťanie sa urýchli opatrným zahriatím). Do roztoku pridáme 3 kvapky roztoku fenolftaleinu (indikátor) a po kvapkách 10% HCl do odfarbenia červeného roztoku.

Potom roztok (alebo kvapalnú vzorku) prelejeme kvantitatívne do 100 ml odmernej banky, doplníme vodou po značku a premiešame. Do troch titračných baniek odmeriame **pipetou s násadcom** 20 alebo 25 ml tohto roztoku, pridáme 2 g $NaHCO_3$ alebo $KHCO_3$, 5 ml roztoku škrobu a titrujeme odmerným roztokom jódu, kým sa roztok prvou kvapkou zafarbí na modro.

*Úloha 80.* **Príprava odmerného roztoku $Na_2S_2O_3$**

Na prípravu odmerného roztoku používame $Na_2S_2O_3.5\ H_2O$, vysušený nad $CaCl_2$. Vodný roztok $Na_2S_2O_3$ sa už v slabo kyslom prostredí pozvoľne rozkladá (stačí už oxid uhličitý pohltený vo vode).:

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

Preto sa na jeho prípravu používa prevarená voda a na zaistenie vhodného pH sa pridáva ešte $Na_2CO_3$. Prídavok uhličitanu potláča aciditu, ale súčasne viaže aj ióny $Cu^{2+}$ (prítomné často i v destilovanej vode), ktoré katalyzujú uvedenú rozkladnú reakciu.

**Postup.** Vypočítaný návažok $Na_2S_2O_3.5\ H_2O$, ktorý zodpovedá koncentrácii a objemu pripravovaného odmerného roztoku, navážime na technických váhach a rozpustíme v malom objeme prevarenej a ochladenej vody. Potom pridáme $Na_2CO_3$ (na každých 100 ml odmerného roztoku asi

0,2 g) a po jeho rozpustení prelejeme roztok do odmerného valca, doplníme na požadovaný objem prevarenou vodou a premiešame.

*Úloha 81.* **Štandardizácia odmerného roztoku $Na_2S_2O_3$ na jodičnan draselný; stanovenie jodičnanov**

Ako základná látka na stanovenie presnej koncentrácie odmerného roztoku $Na_2S_2O_3$ sa najčastejšie používa jodičnan draselný, ktorý oxiduje v kyslom prostredí jodid na elementárny jód a tento sa titruje odmerným roztokom tiosíranu:

$$2\ I^- - 2\ e^- = I_2 \qquad E^o(I_2/2\ I^-)=0,54\ V$$

$$2\ IO_3^- + 12\ H^+ + 10\ e^- = I_2 + 6\ H_2O \qquad E^o(2IO_3^-/I_2)=1,19\ V$$

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

$$I_2 + 2\ S_2O_3^{2-} = 2\ I^- + S_4O_6^{2-} \qquad E^o(S_4O_6^{2-}/2\ S_2O_3^{2-})=0,09\ V$$

**Postup.** Diferenčne odvážime presne asi taký návažok $KIO_3$, aký zodpovedá 100 ml roztoku tiosíranu, ktorý budeme štandardizovať. Návažok rozpustíme v menšom objeme vody, prelejeme kvantitatívne do 100 ml odmernej banky, doplníme vodou po značku a premiešame. Z tohto roztoku odpipetujeme do titračnej banky 20, resp. 25 ml, pridáme 1,0 g tuhého KI, roztok okyslíme 10 ml 10% HCl a po premiešaní titrujeme vylúčený jód odmerným roztokom $Na_2S_2O_3$ do svetložltého sfarbenia. Potom pridáme 5 ml indikátorového roztoku škrobu; roztok sa zafarbí intenzívne modro a titrujeme kým sa roztok jednou kvapkou odfarbí. Neskoršie zmodranie odstaveného roztoku neberieme do úvahy. Je spôsobené oxidáciou $I^-$ (ktorý je v roztoku v nadbytku) vzdušným kyslíkom.

*Úloha 82.* **Štandardizácia odmerného roztoku $Na_2S_2O_3$ na bromičnan draselný**

Redukcia bromičnanu jodidom prebieha pomalšie ako redukcia jodičnanu. Reakčnú zmes treba nechať dostatočne dlho stáť alebo reakciu urýchliť prídavkom katalyzátora

$$2\ I^- - 2e = I_2 \qquad E^o(I_2/2\ I^-)=0{,}54\ V$$
$$BrO_3^- + 6e + 6\ H^+ = Br^- + 3\ H_2O \qquad E^o(BrO_3^-/Br^-)=1{,}44\ V$$

$$BrO_3^- + 6\ I^- + 6\ H^+ = Br^- + 3\ I_2 + 3\ H_2O$$
$$I_2 + 2\ S_2O_3^{2-} = 2\ I^- + S_4O_6^{2-}$$

**Postup.** je rovnaký ako pri štandardizácii na jodičnan (pozri úl. 81). Rozdiel je v tom, že po pridaní tuhého KI a okyslení sa roztok nechá v prikrytej banke stáť 5 minút na tmavom mieste. Potom sa titruje ako v úlohe 81.

Postup pri štandardizácii odmerného roztoku tiosíranu na hexakyanoželezitan draselný a dichroman didraselný je zhodný s postupom stanovenia týchto solí (úloha 87 a 89).

## Oxidimetrické jodometrické stanovenia

### *Úloha 83.* Stanovenie antimonitých zlúčenín

V neutrálnom alebo alkalickom prostredí za prítomnosti vínanu sa oxidujú jódom zlúčeniny antimonité na antimoničné.

$$I_2 + 2\ e^- = 2\ I^-$$
$$SbO_3^{3-} + H_2O - 2\ e^- = SbO_4^{3-} + 2\ H^+$$

$$I_2 + SbO_3^{3-} + H_2O = 2\ I^- + SbO_4^{3-} + 2\ H^+$$

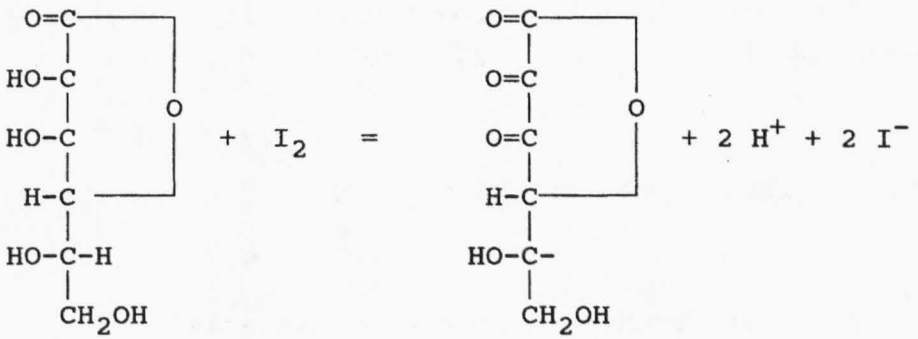
Kyselina vínna viaže Sb(III) do rozpustného komplexu, čím sa zabráni hydrolýze antimonitých solí pri neutralizácii roztoku. Prítomnosť vínanu zoslabuje modré sfarbenie pri indikácii škrobovým roztokom. Indikácia bodu ekvivalencie sa robí vytrepaním prvého prebytku jódu do bezkyslíkatého, vo vode nerozpustného, organického rozpúšťadla ($CHCl_3$ alebo $CCl_4$), v ktorom sa jód rozpúšťa na fialovo zafarbený roztok.

**Postup.** Návažok vzorky po rozpustení prelejeme kvantitatívne do 100 ml odmernej banky, doplníme destilovanou vodou po značku a premiešame. Do titračnej banky odpipetujeme z tohto roztoku 20 alebo 25 ml, pridáme 1-2 g kyseliny vínnej alebo vínanu sodnodraselného (Seig-

nettovej soli). Potom roztok opatrne zneutralizujeme 10% NaOH na indikátor fenolftaleín do ružového sfarbenia, pridáme 1-2 g $NaHCO_3$. Na indikáciu pridáme 10 ml chloroformu alebo tetrachlórmetanu a za intenzívneho miešania titrujeme odmerným roztokom jódu, kým sa prvou nadbytočnou kvapkou sfarbí vrstva organického rozpúšťadla do ružova.

*Úloha 84.* **Stanovenie kyseliny askorbovej**

Pri jodometrickom stanovení sa kyselina askorbová (vitamín C) oxiduje na kyselinu dehydroaskorbovú:




**Postup.** Zo vzorky kyseliny askorbovej odvážime presne asi toľko, koľko zodpovedá 100 ml použitého odmerného roztoku jódu. Po rozpustení návažku roztok kvantitatívne prelejeme do 100 ml odmernej banky, doplníme po značku a premiešame. Do titračnej banky odpipetujeme z tohto roztoku 20, resp 25 ml, pridáme približne 30 ml destilovanej vody, 4 ml 20% $H_2SO_4$ a 5 ml indikátorového roztoku škrobu. Ihneď titrujeme odmerným roztokom jódu do modrého sfarbenia.

**Reduktometrické jodometrické stanovenia**

*Úloha 85.* **Stanovenie formaldehydu**

Spätné jodometrické stanovenie formaldehydu v alkalickom prostredí prebieha ako oxidácia jodnanom na kyselinu mravčiu:

$$IO^- + 2e^- + H_2O = I^- + 2\ OH^-$$

Po okyslení nezreagovaný jodnan prechádza na jód, ktorý sa stanoví odmerným roztokom $Na_2S_2O_3$.

**Postup.** Zo vzorky formaldehydu pripravíme do 100 ml odmernej banky zásobný roztok bežným spôsobom. Do titračnej banky odmeriame **pipetou s násadcom** 10 ml tohoto roztoku (formaldehyd je značne jedovatý), pridáme presne 25 ml odmerného roztoku jódu a po kvapkách približne 3 ml 10% NaOH až je roztok iba slabo žltý. Roztok necháme 10 minút stáť, okyslíme 10 ml 20% $H_2SO_4$ a vylúčený jód titrujeme ihneď odmerným roztokom $Na_2S_2O_3$ do svetložltej farby; po pridaní 5 ml indikátorového roztoku škrobu titrujeme až sa roztok jednou kvapkou odfarbí.

*Úloha 86.* **Stanovenie meďnatých zlúčenín**

$Cu^{2+}$ v roztokoch meďnatých solí sa redukuje jodidom v kyslom prostredí na $Cu^+$, ktorý tvorí s jodidom nerozpustný, biely jodid meďný. Vylúčený $I_2$ sa titruje tiosíranom.

$$\begin{aligned} 2\ I^- - 2\ e^- &= I_2 \\ Cu^{2+} + e^- &= Cu^+ \\ \hline 4\ I^- + 2\ Cu^{2+} &= I_2 + 2\ CuI \end{aligned}$$

V roztoku musí byť dosatatočný nadbytok $I^-$. Na okyslenie nie je vhodná HCl; používa sa $H_2SO_4$ alebo kyselina octová.

**Postup.** Návažok vzorky po rozpustení v kadičke kvantitatívne prelejeme do 100 ml odmernej banky, doplníme vodou po značku a premiešame. Z roztoku odpipetujeme do titračnej banky 20 alebo 25 ml, pridáme 3-5 ml 20% $H_2SO_4$ (alebo koncentrovanej $CH_3COOH$), 3,0 g jodidu draselného a premiešame. Vylúčený jód titrujeme ihneď odmerným roztokom $Na_2S_2O_3$ najskôr do slabo žltého sfarbenia a po pridaní 5 ml indikátorového roztoku škrobu dotitrujeme modrý roztok prvou kvapkou do odfarbenia. Treba si uvedomiť, že sa titruje jód v suspenzii bielej zrazeniny CuI, čo sťažuje určenie bodu ekvivalencie.

*Úloha 87.* **Stanovenie hexakyanoželezitanov (štandardizácia roztoku tiosíranu sodného)**

V kyslom prostredí sa redukuje hexakyanoželezitan jodidom na hexakyanoželeznatan; jodid sa oxiduje na $I_2$, ktorý sa titruje tiosíranom

$$\begin{array}{rcll} 2\ I^- - 2\ e^- & = & I_2 & E^o(I_2/2\ I^-)=0{,}54\ V \\ [Fe(CN)_6]^{3-} + e^- & = & [Fe(CN)_6]^{4-} & E^o = 0{,}7\ V \\ \hline 2\ I^- + 2\ [Fe(CN)_6]^{3-} & = & I_2 + 2\ [Fe(CN)_6]^{4-} & \end{array}$$

Vzhľadom na relatívne malý rozdiel štandardných redukčných potenciálov čiastkových reakcií, treba podmienky pri stanovení upraviť tak, aby reakcia jednoznačne prebehla v smere doprava. Možno to dosiahnuť viazaním vznikajúceho hexakyanoželeznatanu na nerozpustný hexakyanoželeznatan zinočnatý:

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + Zn^{2+} + 2\ K^+ = K_2Zn\ [Fe(CN)_6];$$

alebo zvýšením acidity reakčného prostredia.

**Postup.** Z tuhej vzorky obsahujúcej hexakyanoželezitan pripravíme známym spôsobom zásobný roztok do 100 ml odmernej banky. Do titračnej banky napipetujeme 20 alebo 25 ml tohoto roztoku, pridáme 2-4 ml 10% HCl, 1,0 g KI a premiešame. Za pol minúty pridáme 10 ml 25% $ZnSO_4$, premiešame a titračnú banku uzavrieme. Po uplynutí 1 minúty titrujeme uvoľnený jód odmerným roztokom $Na_2S_2O_3$ do slabo žltého sfarbenia a po pridaní 5 ml roztoku škrobu dotitrujeme modrý roztok do odfarbenia. Druhá možnosť je namiesto roztoku síranu zinočnatého pridať 50 ml 10% HCl.

Rovnaký postup sa používa na štandardizáciu odmerného roztoku $Na_2S_2O_3$ na $K_3[Fe(CN)_6]$.

*Úloha 88.* **Stanovenie chlóru, brómu a jódu**

Jód ako najslabšie oxidovadlo zo skupiny $Cl_2$, $Br_2$, $I_2$ sa môže priamo titrovať tiosíranom. Elementárny chlór a bróm ako silné oxidovadlá by oxidovali tiosíran nielen na tetrationan, ale aj na síran. Preto sa chlór a bróm stanovuje nepriamo. Ku vzorke sa pridá nadbytok

jodidu a titruje sa množstvo jódu, ktoré je ekvivalentné množstvu $Br_2$ alebo $Cl_2$.

$$2\ I^- - 2\ e^- = I_2$$
$$X_2 + 2\ e^- = 2\ X^- \qquad (X=Cl, \text{ resp. } Br)$$
$$X_2 + 2\ I^- = I_2 + 2\ X^-$$

Takto sa stanovuje obsah halových prvkov v brómovej alebo chlórovej vode. Ak sa stanovuje jód v tzv. jódovej tinktúre (Solutio Jodi spirituosa), ktorá obsahuje okrem KI aj etylalkohol, musíme titrovaný roztok buď dostatočne zriediť vodou, aby v koncentrovanejšom alkoholickom roztoku jódu nedochádzalo k oxidácii $S_2O_3^{2-}$ až na $SO_4^{2-}$; alebo na rozpustenie vylúčeného jódu pridať primerané množstvo KI.

**Postup.** Z kvapalnej vzorky pripravíme bežným spôsobom zásobný roztok do 100 ml odmernej banky. Do titračnej banky dáme 20 ml 10% KI a 20 alebo 25 ml roztoku vzorky. Uvoľnený jód titrujeme odmerným roztokom $Na_2S_2O_3$ do slabo žltého sfarbenia a dotitrujeme po pridaní 5 ml indikátorového roztoku škrobu do odfarbenia.

### *Úloha 89.* Stanovenie chrómanov a dichrómanov; nepriame stanovenie olovnatých a bárnatých zlúčenín

V kyslom prostredí sa chrómany a dichrómany redukujú jodidom na chromité zlúčeniny:

$$2\ I^- - 2\ e^- = I_2$$
$$CrO_4^{2-} + 8\ H^+ + 3\ e^- = Cr^{3+} + 4\ H_2O$$
$$2\ CrO_4^{2-} + 6\ I^- + 16\ H^+ = 2\ Cr^{3+} + 3\ I_2 + 8\ H_2O$$

$$2\ I^- - 2\ e^- = I_2$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- = 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ I^- = 2\ Cr^{3+} + 3\ I_2 + 7\ H_2O$$

Množstvo uvoľneného jódu sa stanoví roztokom tiosíranu.

Stanovenie chrómanu a dichrómanu sa využíva aj na nepriame stanovenia zlúčenín $Pb^{2+}$ a $Ba^{2+}$. Stanovované ióny sa kvantitatívne vyzrážajú známym objemom odmerného roztoku $Cr_2O_7^{2-}$ alebo $CrO_4^{2-}$,

$$2\ M^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O = 2\ MCrO_4 + 2\ H^+$$
$$M^{2+} + CrO_4^{2-} = MCrO_4$$

zrazenina sa odfiltruje a vo filtráte sa jodometricky stanoví nadbytočné množstvo $Cr_2O_7^{2-}$, alebo $CrO_4^{2-}$.

**Postup.** Diferenčne odvážime presne asi toľko vzorky, koľko zodpovedá 100 ml a koncentrácii použitého odmerného roztoku. Návažok rozpustíme v menšom množstve vody, kvantitatívne prelejeme do 100 ml odmernej banky, doplníme vodou po značku a premiešame. Z tohto roztoku odpipetujeme 20 alebo 25 ml do titračnej banky, pridáme 30 ml vody, 1-2 g KI a 15 ml 10% HCl. Vylúčený jód titrujeme ihneď odmerným roztokom tiosíranu až do slabo žltého zafarbenia. Potom pridáme 5 ml indikátorového roztoku škrobu a dotitrujeme z modrého do zeleného sfarbenia, vyvolaného prítomnosťou vznikajúcej chromitej soli.

*Úloha 90.* **Stanovenie manganistanov**

V kyslom prostredí sa manganistan redukuje jodidom na manganatú zlúčeninu:

$$2\ I^- - 2\ e^- = I_2$$
$$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- = Mn^{2+} + 4\ H_2O$$

$$2\ MnO_4^- + 10\ I^- + 16\ H^+ = 2\ Mn^{2+} + 5\ I_2 + 8\ H_2O$$

Vylúčený elementárny jód titrujeme odmerným roztokom $Na_2S_2O_3$.

**Postup.** Množstvo vzorky, ktoré je ekvivalentné 100 ml použitého odmerného roztoku, odvážime diferenčne a po rozpustení kvantitatívne prelejeme roztok do 100 ml odmernej banky. Do titračnej banky odmeriame 20 ml 10% roztoku KI (alebo v nej rozpustíme 2 g KI) pridáme 10 ml 10% HCl. Do tohto roztoku napipetujeme 20 alebo 25 ml roztoku vzorky a premiešame. Vylúčený jód ihneď titrujeme odmerným roztokom tio-

síranu do slabo žltého sfarbenia a po pridaní 5 ml indikátorového roztoku škrobu dotitrujeme z modrého zafarbenia do odfarbenia.

Na štandardný roztok $KMnO_4$ možno takto stanoviť presnú koncentráciu odmerného roztoku $Na_2S_2O_3$.

*Úloha 91.* **Stanovenie peroxidu vodíka**

Jodid redukuje kyslík v peroxide vodíka na vodu:

$$2\ I^- - 2\ e^- = I_2 \qquad E^o(I_2/2\ I^-)=0,54\ V$$
$$H_2O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- = 2\ H_2O \qquad E^o(H_2O_2/H_2O)=1,80\ V$$
$$H_2O_2 + 2\ I^- + 2\ H^+ = I_2 + 2\ H_2O$$

Táto reakcia však prebieha pomalšie, čo sa zdôvodňuje pomalým priebehom niektorej elementárnej reakcie

$$\text{I:} \quad H_2O_2 + I^- = H_2O + IO^-$$
$$\text{II:} \quad IO^- + I^- + 2\ H^+ = I_2 + H_2O$$
$$H_2O_2 + 2\ I^- + 2\ H^+ = I_2 + 2\ H_2O$$

Reakciu možno urýchliť prídavkom katalyzátora (molybdenan alebo volframan amónny), alebo treba nechať reakčnú zmes stáť v tme v uzavretej nádobe asi 15-20 minút.

Na rozdiel od manganometrického stanovenia neovplyvňuje výsledok jodometrického stanovenia $H_2O_2$ prítomnosť organických stabilizátorov. Pri stanovení však musia byť sklenené nádoby prichádzajúce do styku s analyzovaným roztokom zbavené prachu a iných látok, schopných katalyzovať rozklad $H_2O_2$ na kyslík a vodu.

**Postup.** Zo vzorky peroxidu vodíka pripravíme do 100 ml odmernej banky zásobný roztok známym spôsobom. Na titráciu napipetujeme do titračnej banky 20 alebo 25 ml tohoto roztoku, pridáme 10 ml 20% $H_2SO_4$, 3 kvapky 3% molybdenanu amónneho a uvoľnený jód ihneď titrujeme odmerným roztokom tiosíranu do slabožltého zafarbenia. Potom pridáme 5 ml roztoku škrobu a titrujeme do odfarbenia jednou kvapkou odmerného roztoku.

*Úloha 92.* **Nepriame stanovenie síranov**

Sírany vytesňujú z nerozpustného jodičnanu barnatého ekvivalentné množstvo $IO_3^-$, ktoré sa stanoví reduktometrickou jodometriou.

$$SO_4^{2-} + Ba(IO_3)_2 = BaSO_4 + 2\ IO_3^-$$
$$2\ I^- - 2\ e^- = I_2$$
$$2\ IO_3^- + 12\ H^+ + 10\ e^- = I_2 + 6\ H_2O$$

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

**Postup.** Návažok vzorky, ktorý odpovedá 100 ml odmerného roztoku tiosíranu odvážime diferenčne do kadičky. Po rozpustení vzorky prelejeme roztok do 100 ml odmernej banky a po doplnení po značku premiešame. Do kadičky odpipetujeme 20 alebo 25 ml tohto roztoku, okyslíme 2 kvapkami konc. $HNO_3$, pridáme 0,1 g práškovitého jodičnanu bárnatého (prípravu pozri nižšie) a za stáleho miešania suspenziu mierne varíme 2 minúty. Po ochladení pridáme 1-2 kvapky indikátorového roztoku metylovej oranžovej a alkalizujeme 10% amoniakom až do žltého sfarbenia. Potom pridáme 2-3 ml etylakoholu, po premiešaní sfiltrujeme do titračnej banky a zrazeninu 3-4 razy premyjeme 1-2 ml 30% etanolu.

K filtrátu pridáme 1 g KI, 1 ml 20% $H_2SO_4$ a vylúčený jód ihneď titrujeme odmerným roztokom $Na_2S_2O_3$ do slabo žltého sfarbenia. Po pridaní 5 ml indikátorového roztoku škrobu titrujeme modrý roztok do odfarbenia.

**Postup prípravy jodičnanu bárnatého.** 12,5 g $BaCl_2.2\ H_2O$ rozpustíme v 150 ml vody; 21,4 g $KIO_3$ rozpustíme v 200 ml vody. Obidva roztoky za horúca zmiešame. Zrazeninu $Ba(IO_3)_2$ niekoľkokrát dekantujeme teplou vodou, premyjeme horúcou vodou, etylalkoholom a po vysušení rozotrieme na jemný prášok.

*Úloha 93.* **Stanovenie jódového čísla olejov a tukov**

Jódové číslo vyjadruje množstvo halogénu vyjadrené v percentách jódu, ktoré látka aduje. Slúži v potravinárstve i vo farmácii ako miera nenasýtenosti tukov.

Dá sa stanoviť viacerými spôsobmi. Dobré výsledky poskytuje postup podľa Hanuša, pri ktorom sa na dvojnú väzbu aduje bromid jodný -

- IBr. Množstvo adovaného halogénu sa ale vyjadruje ekvivalentným množstvom jódu.

$$R_1\text{-CH=CH-}R_2 + IBr = R_1\text{-CH(I)-CH(Br)-}R_2$$

$$IBr + I^- = I_2 + Br^-$$

$$I_2 + 2\ S_2O_3^{2-} = 2\ I^- + S_4O_6^{2-}$$

**Postup.** Návažok tuku (presne asi 0,1-0,2 g pre tuky s jódovým číslom vyšším ako 100; pre tuk s jódovým číslom 50-100 n= 0,2-0,5 g; 20-50 n=0,5-0,8 g; menším ako 20 n=1-2 g) rozpustíme v 300 ml zábrusovej erlenmayerovej banke v 10 ml chloroformu. K roztoku byretou pridáme 20 ml roztoku IBr s koncentráciou c(IBr)=0,1 mol/l (21 g IBr rozpustíme v 800 ml koncentrovanej kyseliny octovej a v odmernej banke doplníme na 1000 ml vodou). Banku uzavrieme, premiešame a necháme stáť 30 minút. Potom do zmesi pridáme 1,5 g KI, premiešame a ihneď titrujeme odmerným roztokom tiosíranu sodného $c(Na_2S_2O_3)$=0,1 mol/l do svetložltého zafarbenia. Potom pridáme 2 ml škrobového roztoku a titrujeme kým sa vodná vrstva jednou kvapkou odfarbí (spotreba $V_1$).

Súčasne sa urobí "slepý" pokus so všetkými skúmadlami. Objem vzorky sa nahradí vodou (spotreba na "slepý" pokus $V_o$). Jódové číslo sa vypočíta z koncentrácie a objemu roztoku tiosíranu ($V_o$-$V_1$).

## B r o m o m e t r i a

Bromometria ako oxidimetrická metóda založená na oxidačných účinkoch $Br_2$ nemá veľký praktický význam. Analyticky významnejšie sú substitučné reakcie fenolov a primárnych aromatických amínov. K substitúcii dochádza v o- a p- polohe k funkčnej skupine. Stanovenie sa robí ako spätná titrácia z dvoch dôvodov: po prvé bromácia prebieha pomaly a po druhé vzhľadom na prchavosť brómu nie je možné pripraviť odmerný roztok $Br_2$ so známou koncentráciou. Bróm, ktorý sa "pridáva" k stanovovanej látke v známom nadbytku sa pripravuje priamo v titračnej banke reakciou známeho množstva bromičnanu (pridáva sa presný objem odmerného roztoku) a bromidu.

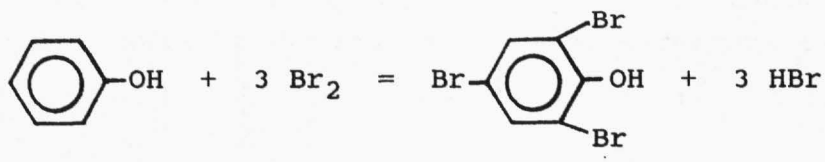
$$BrO_3^- + 5\ Br^- + 6\ H^+ = 3\ Br_2 + 3\ H_2O$$

Po prebehnutí substitučnej reakcie sa nadbytočný $Br_2$ stanoví reduktometrickou jodometriou: jodidom sa redukuje $Br_2$ a vylúčený jód sa titruje tiosíranom. Takto je možné stanoviť jednoduché i viacsýtne fenoly, anilín, acetanilid, 8-chinolinol, atď.( Metóda je oficinálna podľa ČsL 4). Nepriamo je možné stanoviť aj ióny kovov, ktoré poskytujú s 8-chinolinolom nerozpustné cheláty s definovaným zložením (napr. Pb, Cd, Zn, Mn, Al, Fe a iné). Tieto sa izolujú, rozpustia v kyseline a stanoví sa množstvo uvoľneného 8-chinolínolu. Aj keď so stanovovanou látkou reaguje bróm, vzhľadom na používaný odmerný roztok $KBrO_3$ alebo jodometrické stanovenie nadbytku $Br_2$, býva toto stanovenie uvádzané v bromátometrii alebo jodometrii.

*Úloha 94.* **Stanovenie fenolu**

Elementárny bróm vzniknutý reakciou bromičnanu a bromidu v kyslom prostredí, reaguje s fenolom za vzniku 2,4,6-tribróm fenolu. Rovnako sa stanovuje aj dihydroxybenzén, kyselina o-hydroxybenzoová, kyselina p-amínobenzoová:

$$BrO_3^- + 5\ Br^- + 6\ H^+ = 3\ Br_2 + 3\ H_2O$$




Nezreagovaný podiel brómu sa stanoví jodometricky

$$Br_2 + 2\ I^- = I_2 + 2\ Br^-$$
$$I_2 + 2\ S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2\ I^-$$

**Postup.** Zo vzorky obsahujúcej fenol pripravíme v 100 ml odmernej banke zásobný roztok tak, aby zodpovedal 100 ml použitého odmerného roztoku $Na_2S_2O_3$. Do zábrusovej banky odpipetujeme 20 alebo 25 ml tohto roztoku, 50 ml štandardného odmerného roztoku $KBrO_3$ zodpovedajúcej koncentrácie, pridáme 1,5 g KBr a 40 ml 10% HCl. Banku uzavrieme, obsah premiešame a necháme stáť 20 minút na tmavom mieste. Potom pridáme 2,0 g KI premiešame, banku opäť uzavrieme a necháme stát v tme eš-

te 5 minút. Uvoľnený jód titrujeme odmerným roztokom $Na_2S_2O_3$ do slabo žltého sfarbenia a po pridaní 5 ml indikátorového roztoku škrobu titrujeme do odfarbenia.

## 3. 5. VZORY PROTOKOLOV Z KVANTITATÍVNEJ CHEMICKEJ ANALÝZY

O každej analýze je potrebné spísať protokol, v ktorom uvedieme dátum a spôsob odberu vzorky, spôsob uchovávania vzorky, prevedenie vzorky do roztoku atď.

Na začiatku protokolu uvedieme dátum analýzy, meno a priezvisko pracovníka, ktorý analýzu robil.

Do protokolu uvedieme metodiku analýzy, rovnice chemických reakcií, popíšeme stručne ale výstižne pracovný postup, odcitujeme použitú literatúru. Ďalej uvedieme prehľadným spôsobom všetky údaje a výpočty súvisiace s analýzou, vyhodnotenie výsledkov a záverečný výsledok analýzy.

## V z o r  p r o t o k o l u  z  v á ž k o v e j  a n a l ý z y

Dátum: Meno:
Cvičenie č.: Stôl č.:

**Úloha:** Stanovenie železa ako $Fe_2O_3$
**Zadanie:** Stanovte hmotnostný zlomok Fe v % vo vzorke železitej soli.
**Princíp:** K roztoku vzorky s obsahom železitej soli pridáme $NH_4Cl$ a vyzrážame roztokom amoniaku. Zrazeninu $Fe(OH)_3$ prefiltrujeme, premyjeme a vyžíhame na oxid železitý.
Hmotnosť $Fe_2O_3$ zistíme vážením.

$$Fe^{3+} + 3\ NH_3 + 3\ H_2O = Fe(OH)_3 + 3\ NH_4^+$$

$$2\ Fe(OH)_3 \xrightarrow{\text{žíhanie}} Fe_2O_3 + H_2O$$

**Pracovný postup.** Návažok vzorky som navážil diferenčne na lodičke na analytických váhach, rozpustil v asi 150 ml destilovanej vody, okyslenej 5 ml zriedenej HCl, do roztoku pridal 1 g $NH_4Cl$ a zahrial takmer do varu.

Do horúceho roztoku som po kvapkách za miešania pridával 10% roztok $NH_3$ až sa už netvorila zrazenina. Zrazeninu som nechal usadiť a dekantoval 1% roztokom $NH_4NO_3$. Podiely z dekantovania som filtroval cez kvantitatívny filtračný papier (čierna páska) a napokon som zrazeninu prefiltroval. Zrazeninu na filtri som premyl do negatívnej reakcie na chloridové ióny, potom som filter so zrazeninou spálil v odváženom a vyžíhanom tégliku a žíhal 1 hodinu.

Téglik som nechal vychladnúť v exsikátore a odvážil na analytických váhach.

**Výpočty:**

| Hmotnosť návažku: | | Hmotnosť $Fe_2O_3$: | |
|---|---|---|---|
| lodička + vzorka: | 9,2577 g | téglik + $Fe_2O_3$: | 6,8515 g |
| lodička po odsypaní: | -8,6615 g | téglik: | -6,7534 g |
| návažok: | 0,5962 g | produkt: | 0,0981 g |

Látkové množstvo Fe vo vzorke je: $n(Fe) = 2\ n(Fe_2O_3)$
$M(Fe)=55,847 g/mol$; $M(Fe_2O_3)=159,692 g/mol$;
Hmotnosť Fe vo vzorke je:

$$m(Fe) = \frac{2 \cdot 55{,}847\ g/mol}{159{,}692\ g/mol} \cdot 0{,}0981\ g$$

$$m(Fe) = 0{,}6994 . 0{,}0981\ g = 0{,}06861\ g$$

Hmotnostný zlomok Fe vo vzorke je:

$$w(Fe) = \frac{0{,}06861\ g}{0{,}5962\ g} \cdot 100 = 11{,}51\%$$

**Výsledok:** Analyzovaná vzorka obsahuje **11,51% železa.**

## V z o r  p r o t o k o l u  z  o d m e r n e j  a n a l ý z y

Dátum: Meno:
Cvičenie č.: Stôl č.:

**Úloha:** Stanovenie $CH_3COOH$ alkalimetricky.
**Zadanie:** Stanovte hmotnosť kyseliny octovej vo vzorke.
**Princíp:** Kyselina octová je slabá kyselina, je možné ju stanoviť alkalimetricky. Ako odmerný roztok použijeme štandardný roztok NaOH bez obsahu uhličitanov, indikátor fenolftaleín

$$CH_3\text{-}COOH + OH^- = CH_3\text{-}COO^- + H_2O$$

**Pracovný postup.** Kvapalnú vzorku s obsahom kyseliny octovej som kvantitatívne preniesol do 100 ml odmernej banky, doplnil po značku vodou a premiešal. Do troch baniek som odpipetoval po 25,00 ml roztoku vzorky, pridal indikátor a titroval odmerným roztokom NaOH s koncentráciou c(NaOH)=0,2016 mol/l.

**Výpočty:**

Pipetoval som 3 x 25 ml vzorky,
spotreby odmerného roztoku NaOH boli: 24,50; 24,55 a 24,60ml;
priemerná spotreba V(NaOH) =24,55 ml, c(NaOH)=0,2016 mol/l.

$M(CH_3COOH) = 60,053$ g/ mol;
Látkové množstvo $CH_3COOH$ je:
$n(CH_3COO) = n(NaOH) = c(NaOH).V(NaOH)$
Látkové množstvo $CH_3COOH$ v titrovanom podieli je:
$n(CH_3COOH) = 0,2016$ mol/l.0,02455 l = $4,9493.10^{-3}$ mol

Hmotnosť $CH_3COOH$ je:
$m(CH_3COOH)=4,9493.10^{-3}$mol . 60,053 g/mol = 0,2972 g
Hmotnosť $CH_3COOH$ v celej vzorke je: 0,2972.4 = 1,1888 g

**Výsledok:** Analyzovaná vzorka obsahuje **1,1888 g $CH_3COOH$.**

## 3.6. P R Í K L A D Y  N A  R I E Š E N I E

**Príklad 1.** Odvoďte vzťahy a vypočítajte gravimetrické faktory pre stanovenie Ba ako $BaSO_4$; $CO_2$ ako $CaCO_3$; Ag ako $Ag_2S$; $Fe_2(SO_4)_3$ ako Fe!
($Ba/BaSO_4=0,5884$; $CO_2/CaCO_3=0,4397$; $2\,Ag/Ag_2S=0,8706$; $Fe_2(SO_4)_3/2Fe=3,580$)

**Príklad 2.** Aké je hmotnostné percento Pb vo vzorke $PbCO_3$, z ktorej sme po vyžíhaní návažku 0,4987 g do konštantnej hmotnosti získali 0,3657 g vážiteľnej formy PbO ? (68,07% Pb)

**Príklad 3.** Zo vzorky s obsahom NaCl sme odvážili 0,5073 g a po rozpustení návažku vo vode vyzrážali chloridy s $AgNO_3$. Hmotnosť izolovaného a vyžíhaného AgCl bola 1,1090 g. Aké je hmotnostné percento NaCl vo vzorke ? (89,15% NaCl)

**Príklad 4.** Aké je hmotnostné percento vody vo vzorke síranu meďnatého, keď sme vysušením 0,5675 g tejto vzorky získali 0,4497 g bezvodého $CuSO_4$ ? (20,76% $H_2O$)

**Príklad 5.** Zo vzorky $CaCO_3$ sme odvážili 0,9763 g a vyžíhali. Aká je hmotnosť získaného CaO, ak obsah vlhkosti vo vzorke bol 5,0% hmotnostných ? (0,5197 g CaO)

**Príklad 6.** Aký objem v ml roztoku $ZnSO_4$ s hmotnostným zlomkom približne $w(ZnSO_4)=0,25\%$ musíme zobrať na gravimetrické stanovenie Zn ako $ZnNH_4PO_4$, aby hmotnosť produktu bola medzi 0,25 až 0,3 g ? (100 ml)

**Príklad 7.** Zo vzorky $Al_2(SO_4)_3$ sme odvážili 2,4040 g a rozpustili na 100 ml roztoku. Z 50,0 ml tohto roztoku sme po vyzrážaní $Al^{3+}$ získali 0,1820 g $AlPO_4$. Aké je hmotnostné percento $Al_2(SO_4)_3$ vo vzorke? (21,24% $Al_2(SO_4)_3$)

**Príklad 8.** Vo vzorke, ktorá obsahovala vápenaté a horečnaté soli, sme stanovili obidve zložky tak, že $Ca^{2+}$ sme vyzrážali ako šťaveľan, ktorý sme vyžíhaním s $H_2SO_4$ previedli na $CaSO_4$; $Mg^{2+}$ sme stanovili

ako $Mg_2P_2O_7$. Aké je hmotnostné percento CaO a MgO vo vzorke, ak sme z návažku 0,5233 g vzorky získali 0,2552 g $CaSO_4$ a 0,3018 g $Mg_2P_2O_7$?
(20,09% CaO; 20,89% MgO)

**Príklad 9.** Návažok vzorky 0,5647 g, ktorá obsahovala $Cu^{2+}$ sme rozpustili a $Cu^{2+}$ sme vyzrážali roztokom 8-chinolinolu. Po izolácii a vysušení bola hmotnosť $Cu(C_9H_6ON)_2$ 0,3245 g. Aké je hmotnostné percento $Cu^{2+}$ vo vzorke ? (10,38% $Cu^{2+}$)

**Príklad 10.** 0,2409 g hydrátu dusičnanu nikelnatého sme rozpustili vo vode. V roztoku sme vyzrážali $Ni^{2+}$ butándióndioxímom. Hmotnosť izolovanej a vysušenej vážiteľnej formy $Ni(C_4H_7N_2O_2)_2$ bola 0,2940 g. Koľko molekúl vody obsahuje molekula analyzovaného dusičnanu ? (3 molekuly vody)

**Príklad 11.** Aká bola hmotnosť $Cu^{2+}$ v g vo vzorke roztoku meďnatej soli, z ktorého sme po vyzrážaní a izolácií získali 0,4689 g vážiteľnej formy benzoinoximátu meďnatého (kupron)-(Cu $C_{14}H_{11}NO_2$)?
(0,1032 g Cu)

**Príklad 12.** Pri kvantitatívnej elementárnej analýze organickej látky sme z návažku 8,81 mg získali 9,55 mg $CO_2$ a 3,41 mg $H_2O$. Aký je hmotnostný zlomok w(C) a w(H) v analyzovanej vzorke ?
(w(C)=0,2958 a w(H)=0,0433)

**Príklad 13.** Elementárnou analýzou organickej látky sme zistili prvkové zloženie C, H, O, N. Pri stanovení C a H z návažku 16,11 mg vzorky vzniklo 15,97 mg $CO_2$ a 6,61 mg $H_2O$. Pri stanovení N podľa Dumasa sme z návažku 6,26 mg vzorky získali 1,73 ml dusíka pri teplote 20°C a tlaku 99992 Pa (750 torr).Vyhodnoťte zastúpenie uvedených prvkov hmotnostnými percentami ! (Obsah kyslíka dopočítajte do 100 %).
(27,05% C; 4,59% H; 31,77% N; 36,59% O)

**Príklad 14.** Aký objem $H_2SO_4$ v ml ( =1,831 g/ml) potrebujeme na prípravu 5 l roztoku s koncentráciou $c(H_2SO_4)$=0,1 mol/l ?
(28,49 ml)

**Príklad 15.** Aký objem HCl v ml s koncentráciou c(HCl)=0,2 mol/l môžeme pripraviť z 15 ml 34% kyseliny chlorovodíkovej?
(817,6 ml)

**Príklad 16.** 470 ml roztoku $HClO_4$ s koncentráciou $c(HClO_4)=0,2132$ mol/l sme zriedili v odmernej banke na objem 500 ml. Aká je výsledná látková koncentrácia roztoku $HClO_4$ ? ($c(HClO_4)=0,2004$ mol/l)

**Príklad 17.** Z roztoku KOH s $c(KOH)=0,1017$ mol/l sme odpipetovali do troch titračných baniek po 20,00 ml a titrovali roztokom $H_2SO_4$. Spotreby $H_2SO_4$ boli 16,50; 16,48 a 16,54 ml. Aká je látková koncentrácia $H_2SO_4$? ($c(H_2SO_4)=0,06161$ mol/l)

**Príklad 18.** Z roztoku $Ca(OH)_2$ (tzv. vápennej vody) sme odpipetovali 50,00 ml a titrovali roztokom HCl s $c(HCl)=0,0998$ mol/l; spotreba roztoku HCl bola 19,04 ml. Aká je hmotnostná koncentrácia roztoku $Ca(OH)_2$ ? ($\varrho(Ca(OH)_2)=1,4079$ g/l)

**Príklad 19.** Zo vzorky obsahujúcej $NaHCO_3$ sme odvážili 0,4521 g, rozpustili vo vode a titrovali odmerným roztokom $H_2SO_4$ s $c(H_2SO_4)=0,1045$ mol/l. Spotreba $H_2SO_4$ bola 20,98 ml. Vyhodnoťte hmotnostné percento $NaHCO_3$ vo vzorke! (81,48% $NaHCO_3$)

**Príklad 20.** Aký návažok KOH v g potrebujeme na prípravu 500 ml roztoku KOH s $c(KOH)=0,1$ mol/l ?

(2,81 g + 10% nadbytok; tj.3,09 g)

**Príklad 21.** Na analytických váhach sme navážili 0,3432 g kyseliny amidosírovej ($HSO_3NH_2$), rozpustili vo vode v titračnej banke a titrovali odmerným roztokom NaOH. Spotreba NaOH bola 17,90 ml. Aká je látková koncentrácia roztoku NaOH ? ($c(NaOH)=0,1975$ mol/l)

**Príklad 22.** Zmiešali sme dva odmerné roztoky NaOH a to 300 ml roztoku s koncentráciou $c_1(NaOH)=0,1547$ mol/l a 600 ml roztoku s koncentráciou $c_2(NaOH)=0,0843$ mol/l. Aká je výsledná látková koncentrácia roztoku NaOH ? ($c(NaOH)=0,1078$ mol/l)

Aká je hmotnostná koncentrácia tohto roztoku ?

($\varrho$ (NaOH)=4,3117 g/l)

**Príklad 23.** Aká je látková koncentrácia vodného roztoku KOH, ktorého hmotnostný zlomok $w(KOH)=2$ % ?

($c(KOH)=0,3623$ mol/l)

**Príklad 24.** Roztok s obsahom $H_2SO_4$ sme kvantitatívne preniesli do 100 ml odmernej banky, doplnili po značku destilovanou vodou a odpipetovali do troch titračných baniek po 25,00 ml. Titrovali sme odmerným roztokom NaOH s c(NaOH)=0,2311 mol/l; spotreby NaOH boli 15,42 ml; 15,48 ml a 15,50 ml. Vyhodnoťte hmotnosť $H_2SO_4$ v g vo vzorke ! (0,7011 g $H_2SO_4$)

**Príklad 25.** Na analytických váhach sme navážili 0,1721 g vzorky s obsahom $MgCO_3$.K návažku sme pridali 50,00 ml odmerného roztoku HCl s c(HCl)=0,1077 mol/l a roztok sme povarili. Po vychladnutí sme nezreagovanú HCl titrovali spätne odmerným roztokom KOH s c(KOH)=0,0952 mol/l, pričom spotreba KOH bola 20,98 ml. Aké je hmotnostné percento $MgCO_3$ vo vzorke ? (82,98% $MgCO_3$)

**Príklad 26.** K 20,00 ml roztoku s obsahom kyseliny dusičnej sme pridali 25,00 ml odmerného roztoku NaOH, c(NaOH)=0,1982 mol/l, premiešali sme a nadbytočný NaOH sme titrovali odmerným roztokom $H_2SO_4$, $c(H_2SO_4)$=0,1152 mol/l, spotreba $H_2SO_4$ bola 14,30 ml. Aká je hmotnosť $HNO_3$ v mg vo vzorke ? (104,6 mg $HNO_3$)
Aká je látková koncentrácia roztoku $HNO_3$? ($c(HNO_3)$=0,08301 mol/l)

**Príklad 27.** Návažok 0,8432 g vzorky organickej látky obsahujúcej dusík sme po mineralizácii preniesli kvantitatívne do destilačnej aparatúry na stanovenie $NH^+_4$ solí. Do predlohy pod ústie chladiča sme dali 25,00 ml kyseliny sírovej s $c(H_2SO_4)$=0,1315 mol/l. Po pridaní koncentrovaného KOH ku vzorke sme vydestilovali unikajúci $NH_3$.Po destilácii sme nezreagovaný podiel $H_2SO_4$ stanovili odmerným roztokom NaOH s c(NaOH)=0,2217 mol/l. Spotreba NaOH bola 12,16 ml. Aké je hmotnostné percento dusíka vo vzorke ? (6,44% N)

**Príklad 28.** Akú hmotnosť v g kyseliny chloristej s $w(HClO_4)$= =0,70 ( =1,668 g/ml) treba navážiť na technických váhach na prípravu 1000 ml roztoku $HClO_4$ v bezvodej kyseline octovej s $c(HClO_4)$=0,05 mol/l ? (7,18 g $HClO_4$).
Aký návažok acetanhydridu v g treba pridať, aby sa stechiometricky viazala voda z vypočítaného návažku vodného roztoku $HClO_4$ s $w(HClO_4)$= 0,70 aby sme obdržali roztok $HClO_4$ v bezvodej kyseline octovej ? (12,21 g $(CH_3CO)_2O$)

**Príklad 29.** Na analytických váhach sme odvážili 0,1058 g hydrogenftalanu draselného, návažok sme rozpustili v bezvodej kyseline octovej a titrovali odmerným roztokom $HClO_4$ v bezvodej kyseline octovej. Spotreba $HClO_4$ bola 10,24 ml. Aká je látková koncentrácia odmerného roztoku $HClO_4$ ? ($c(HClO_4)$= 0,0506 mol/l)

**Príklad 30.** Na analytických váhach sme odvážili 0,1007 g vzorky s obsahom glycínu, návažok sme v titračnej banke rozpustili v bezvodej kyseline octovej. Titrovali sme roztokom $HClO_4$ s $c(HClO_4)$= =0,0203 mol/l. Spotreba $HClO_4$ bola 9,42 ml. Aké je hmotnostné percento glycínu vo vzorke ? (14,26% glycínu)

**Príklad 31.** Na analytických váhach sme odvážili 2,1545 g vzorky tuku, k návažku sme pridali 25,00 ml etanolového roztoku KOH s c(KOH)=0,4934 mol/l, zahriali sme a pod spätným chladičom povarili 1 hodinu. Nezreagovaný KOH sme titrovali odmerným roztokom HCl s c(HCl)=0,5031 mol/l a spotreba bola 20,30 ml.Za rovnakých podmienok sme uskutočnili slepý pokus; spotreba roztoku HCl na slepý pokus bola 24,00 ml. Akú hodnotu má číslo zmydelnenia analyzovaného tuku ? (48,48)

**Príklad 32.** Aký návažok chelatonu 3 ($Na_2C_{10}H_{14}O_8N_2.2\ H_2O$) v g treba na prípravu 750 ml jeho roztoku s koncentráciou 0,02 mol/l? (5,58 g chelatonu 3)

**Príklad 33.** Na štandardizáciu roztoku chelatonu 3 s látkovou koncentráciou približne 0,02 mol/l sme odvážili 0,1373 g práškového zinku. Po rozpustení návažku v $HNO_3$ sme roztok v odmernej banke doplnili na objem 100 ml. Na 25,00 ml tohto roztoku bola priemerná spotreba štandardizovaného roztoku chelatonu 22,94 ml. Aká je látková koncentrácia roztoku chelatonu 3 ?

c(chelaton 3)=0,02289 mol/l)

**Príklad 34.** Z primárneho štandardu $Pb(NO_3)_2$ sme odvážili 0,1452 g. Po rozpustení návažku a úprave pH sme roztok $Pb(NO_3)_2$ titrovali roztokom chelatonu 3, pričom jeho spotreba bola 24,35 ml. Akú látkovú koncentráciu má roztok chelatonu 3 ?

(c(chelaton 3)=0,01800 mol/l)

**Príklad 35.** Akú látkovú koncentráciu má roztok $MgSO_4$ ak sme na titráciu 20,00 ml tohto roztoku spotrebovali 21,85 ml roztoku chelatonu 3 s c(chelaton 3)=0,012 mol/l ?

(c($MgSO_4$)=0,01311 mol/l)

Akú hmotnostnú koncentráciu má roztok $MgSO_4$ ?

( $\varrho$( $MgSO_4$)=1,5780 g/l)

**Príklad 36.** Akú látkovú koncentráciu musí mať odmerný roztok chelatonu 3, aby pri titrácii vápenatej soli 1,00 ml odmerného roztoku chelatonu 3 odpovedal obsahu 1,00 mg Ca ?

(c(chelaton 3)=0,02495 mol/l)

**Príklad 37.** Zo vzorky síranu olovnatého sme odvážili 0,4125 g. Po rozpustení návažku sme roztok $Pb^{2+}$ titrovali odmerným roztokom chelatonu 3 s c(chelaton 3)=0,01960 mol/l. Spotreba pri titrácii bola 29,80 ml. Aké je hmotnostné percento Pb vo vzorke ? (29,33% Pb)

**Príklad 38.** Zo 100 ml roztoku s obsahom $Al^{3+}$ sme odpipetovali 25,00 ml do titračnej banky. K roztoku sme pridali 50,00 ml odmerného roztoku chelatonu 3 s c(chelaton 3) = 0,021 mol/l a povarili. Po vychladnutí sme titrovali nezreagovaný chelaton 3 odmerným roztokom $Pb(NO_3)_2$ s c($Pb(NO_3)_2$)=0,018 mol/l.Spotreba odmerného roztoku bola 29,50 ml. Akú hmotnosť $Al_2(SO_4)_3$ v g obsahuje 100 ml analyzovaného roztoku ? (0,3551 g $Al_2(SO_4)_3$)

**Príklad 39.** Návažok 0,1821 g vzorky s obsahom $Bi_2O_3$ a $ZnCO_3$ sme rozpustili za tepla v $HNO_3$. Po vychladnutí sme v kyslom prostredí titrovali $Bi^{3+}$ chelatometricky na xylenolovú oranžovú. Spotreba odmerného roztoku chelatonu 3 s c(chelaton 3)= 0,021 mol/l bola 22,50 ml. Potom sme upravili pH hexametyléntetraamínom na hodnotu 4,5 a titrovali tým istým odmerným roztokom chelatonu 3 ión $Zn^{2+}$, pričom spotreba bola 18,30 ml. Aké je hmotnostné percento $Bi_2O_3$ a $ZnCO_3$ v analyzovanej vzorke ? (60,45 % $Bi_2O_3$ a 26,46 % $ZnCO_3$)

**Príklad 40.** Aký návažok zinkovej masti, ktorá obsahuje okolo 11% ZnO musíme navážiť na jedno stanovenie, aby po mineralizácii a rozpustení bola spotreba odmerného roztoku chelatonu 3 s c(chelaton 3)= 0,011 mol/l na titráciu $Zn^{2+}$ okolo 25,00 ml ?

(okolo 0,2 g zinkovej masti)

**Príklad 41.** Aká je celková tvrdosť vody vyjadrená ako c(Ca+Mg)= mmol/l, ak sme na titráciu 100,00 ml vody spotrebovali 22,80 ml roztoku chelatonu 3 s c(chelaton 3)=0,0114 mol/l?

(celková tvrdosť je 2,60 mmol/l)

**Príklad 42.** Z návažku 0,2956 g primárneho štandardu NaCl sme pripravili presne 100,00 ml roztoku. Na tri paralelné merkurimetrické stanovenia sme odpipetovali po 20,00 ml tohto roztoku. Priemerná spotreba odmerného roztoku $Hg(NO_3)_2$ bola 20,95 ml. Aká je presná látková koncentrácia roztoku $Hg(NO_3)_2$ ?

($c(Hg(NO_3)_2)$=0,02414 mol/l)

**Príklad 43.** Vzorku, ktorá obsahovala $NH_4Cl$ sme titrovali merkurimetricky odmerným roztokom dusičnanu ortuťnatého s $c(Hg(NO_3)_2)$=0,0268 mol/l. Aká bola hmotnosť $Cl^-$ v mg vo vzorke ak spotreba roztoku $Hg(NO_3)_2$ pri titrácii bola 24,50 ml ? (46,56 mg $Cl^-$)

**Príklad 44.** Aká bude spotreba odmerného roztoku dusičnanu ortuťnatého pri titrácii 120 mg vzorky s obsahom asi 95% KBr; $c(Hg(NO_3)_2)$= 0,0212 mol/l ? (25 ml)

**Príklad 45.** Aký objem roztoku $Hg(NO_3)_2$ v ml s $c(Hg(NO_3)_2)$=0,05 mol/l môžeme pripraviť z 10,03 g kovovej ortuti ? (Hg sa rozpustí v konc. $HNO_3$). (1000 ml)

**Príklad 46.** Zo vzorky obsahujúcej KCN sme odvážili 0,0718 g a po rozpustení titrovali odmerným roztokom dusičnanu strieborného s $c(AgNO_3)$=0,01978 mol/l, pričom spotreba bola 27,85 ml. Vyhodnoťte obsah KCN vo vzorke hmotnostným zlomkom ! (w(KCN)=0,9992)

**Príklad 47.** Akú látkovú koncentráciu musí mať roztok $Hg(NO_3)_2$, aby pri merkurimetrickom stanovení 1,00 ml tohto roztoku reagoval s látkovým množstvom 0,050 mmol halogenidu $X^-$?

($c(Hg(NO_3)_2$=0,0250 mol/l)

**Príklad 48.** Akú hmotnosť dusičnanu strieborného treba navážiť na prípravu 500 ml odmerného roztoku s $c(AgNO_3)$= 0,05 mol/l ?

(4,25 g $AgNO_3$)

**Príklad 49.** Aký návažok NaCl v g musíme navážiť na analytických váhach na prípravu 200 ml štandardného odmerného roztoku s koncentráciou c(NaCl)=0,0200 mol/l? (0,2338 g NaCl)

**Príklad 50.** Akú molárnu koncentráciu musí mať štandardný odmerný roztok $AgNO_3$ pre argentometrické stanovenie bromidov, aby 1,00 ml odmerného skúmadla pri titrácii udával obsah 1,00 mg $Br^-$ ? ($c(AgNO_3)$=0,01252 mol/l)

**Príklad 51.** 1,8123 g vzorky obsahujúcej bromid sme rozpustili v destilovanej vode a doplnili v odmernej banke na objem 250 ml. Obsah bromidov sme stanovili argentometricky podľa Volharda tak, že sme ku 25,00 ml tohto roztoku v titračnej banke pridali 30,00 ml odmerného roztoku $AgNO_3$ s koncentráciou $c(AgNO_3)$=0,00902 mol/l a na spätnú titráciu sme spotrebovali 14,21 ml odmerného roztoku $NH_4SCN$ s $c(NH_4SCN)$=0,01031 mol/l. Vyhodnoťte obsah KBr vo vzorke, vyjadrite hmotnostné percento KBr ! (8,15% KBr)

**Príklad 52.** Z primárneho argentometrického štandardu NaCl p.a. sme odvážili na analytických váhach 0,0730 g a návažok rozpustili v destilovanej vode. Aká bude spotreba odmerného roztoku $AgNO_3$ s koncentráciou $c(AgNO_3)$=0,0500 mol/l pri titrácii tohto roztoku ? (24,98 ml)

**Príklad 53.** Z roztoku obsahujúceho chlorid draselný sme odpipetovali do titračnej banky 10,00 ml a pri stanovení podľa Mohra spotrebovali 21,24 ml odmerného roztoku $AgNO_3$ s koncentráciou $c(AgNO_3)$=0,02042 mol/l. Aká bola hmotnosť KCl v mg v titrovanom objeme vzorky ? (32,34 mg KCl)

Aká je hmotnostná koncentrácia KCl v roztoku vzorky ? ($\varrho$ KCl= 3,234 g/l)

**Príklad 54.** Tuhú vzorku substancie KI s obsahom KI 95% chceme stanoviť argentometricky podľa Fajansa tak, že návažok po rozpustení vo vode doplníme v odmernej banke na objem 200,0 ml a pipetujeme ku titrácii 20,00 ml. Aký musí byť návažok vzorky, aby sme pri titrácii spotrebovali 15,00 ml odmerného roztoku $AgNO_3$ s koncentráciou $c(AgNO_3)$=0,1023 mol/l ? (2,6815 g 95 %-ného KI)

**Príklad 55.** Akú hmotnosť $KMnO_4$ p.a. musíme odvážiť na prípravu 2 l odmerného roztoku s látkovou koncentráciou 0,0200 mol/l ?

(6,32 g $KMnO_4$)

**Príklad 56.** Aký objem 6% roztoku manganistanu draselného treba na prípravu 500 ml odmerného roztoku s koncentráciou $c(KMnO_4)=0,002$ mol/l ? ($\varrho(KMnO_4)=1$ g/ml) (2,63 ml)

**Príklad 57.** Aký návažok v mg trihydrátu hexakyanoželeznatanu draselného p.a. ako primárneho štandardu pre manganometriu v kyslom prostredí musíme odvážiť na analytických váhach, na prípravu 100,00 ml jeho roztoku. Tento roztok použijeme na stanovenie presnej koncentrácie $KMnO_4$, ktorý má približnú látkovú koncentráciu 0,002 mol/l. Návažok vypočítajte tak, aby 1 ml roztoku štandardu reagoval s 1 ml roztoku $KMnO_4$. (422,4 mg $K_4[Fe(CN)_6]. 3 H_2O$)

**Príklad 58.** Máme roztok $KMnO_4$, jeho približná látková koncentrácia je 0,02 mol/l. Akú hmotnosť štandardu šťaveľanu sodného treba odvážiť na analytických váhach, aby sme pri stanovení presnej koncentrácie roztoku $KMnO_4$ mali spotrebu okolo 25 ml $KMnO_4$.

(okolo 0,1675 g $(COONa)_2$)

**Príklad 59.** Na štandardizáciu odmerného roztoku $KMnO_4$ sme odvážili 0,1178 g $As_2O_3$.Návažok sme rozpustili v koncentrovanom roztoku NaOH, po okyslení sme titrovali roztokom $KMnO_4$. Spotreba $KMnO_4$ bola 28,95 ml. Aká je látková koncentrácia roztoku $KMnO_4$ ?

($c(KMnO_4)=0,01645$ mol/l)

**Príklad 60.** Z návažku 0,3926 g vzorky obsahujúcej $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ sme v 100 ml odmernej banke pripravili zásobný roztok. Na odpipetovaných 25,00 ml tohto roztoku sme pri manganometrickom stanovení v kyslom prostredí spotrebovali 23,21 ml odmerného roztoku $KMnO_4$ s koncentráciou $c(KMnO_4)=0,01062$ mol/l. Koľko g Fe obsahuje 1,000 g vzorky ?

(0,7013 g Fe/g vzorky)

**Príklad 61.** Z návažku 1,1067 g vzorky obsahujúcej kyselinu šťaveľovú sme pripravili 100,0 ml zásobného roztoku v odmernej banke. Na manganometrické stanovenie sme odpipetovali po 20,00 ml tohto roztoku a pri troch paralelných stanoveniach sme spotrebovali: 24,85 ; 24,95

a 24,90 ml odmerného roztoku $KMnO_4$ s koncentráciou $c(KMnO_4)=0,00873$ mol/l. Vyhodnoťte obsah bezvodej kyseliny šťaveľovej vo vzorke, vyjadrite hmotnostné percento !

(22,11% $(COOH)_2$)

**Príklad 62.** Z návažku 1,3074 g vzorky obsahujúcej síran železnatý sme pripravili zásobný roztok v 100,00 ml odmernej banke. Pri manganometrickej titrácii 20,00 ml tohto roztoku v kyslom prostredí sme mali priemernú spotrebu troch paralelných stanovení 27,63 ml odmerného roztoku $KMnO_4$ s koncentráciou $c(KMnO_4) = 0,01046$ mol/l. Udajte obsah Fe vo vzorke hmotnostným percentom !

(30,86% Fe)

**Príklad 63.** Akej hmotnosti peroxidu vodíka v mg zodpovedá 1,00 ml odmerného roztoku $KMnO_4$ s koncentráciou $c(KMnO_4)=0,02013$ mol/l ?

(1,712 mg $H_2O_2$)

**Príklad 64.** Akú látkovú koncentráciu musí mať štandardný odmerný roztok $KMnO_4$ pre manganometrické stanovenia vzoriek obsahujúcich $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$, aby 1,00 ml spotreby odmerného skúmadla pri titráciach v kyslom prostredí udával obsah 1,00 mg železa ?

($c(KMnO_4)=0,003581$ mol/l)

**Príklad 65.** Udajte, akú hmotnosť dichromanu didraselného p.a. potrebujete navážiť na analytických váhach na prípravu 500 ml odmerného roztoku $K_2Cr_2O_7$ s koncentráciou $c(K_2Cr_2O_7)= 0,0150$ mol/l?

(2,2064 g $K_2Cr_2O_7$)

Aká je hmotnostná koncentrácia tohto roztoku?

($\varrho(K_2Cr_2O_7) = 4,4129$ g/l)

**Príklad 66.** Aký návažok vzorky obsahujúcej asi 70 % $FeSO_4$ treba navážiť na analytických váhach na dichromatometrickú titráciu, aby sa na jej stanovenie spotrebovalo 20 ml roztoku $K_2Cr_2O_7$ s koncentráciou $c(K_2Cr_2O_7)=0,01653$ mol/l ? (0,4305 g vzorky)

**Príklad 67.** Z návažku 2,0670 g vzorky obsahujúcej heptahydrát síranu železnatého sme pripravili v odmernej banke 250,0 ml zásobného roztoku na dichromatometrické stanovenie. Pri titrácii sme na odpipetovaných 25,00 ml tohto roztoku mali spotrebu 19,28 ml odmerného roz-

toku $K_2Cr_2O_7$ s koncentráciou $c(K_2Cr_2O_7)=0,003289$ mol/l. Aké je hmotnostné percento $FeSO_4.7\ H_2O$ vo vzorke ?

(51,17% $FeSO_4\ .\ 7\ H_2O$)

**Príklad 68.** Zo vzorky obsahujúcej hydrochinón sme na analytických váhach odvážili diferenčne do titračnej banky na dichromatometrické stanovenie 1,0735 g. Pri titrácii sme zaznamenali spotrebu 18,53 ml odmerného roztoku dichrómanu didraselného s koncentráciou $c(K_2Cr_2O_7)=0,01640$ mol/l. Vyhodnoťte obsah hydrochinónu vo vzorke hmotnostným zlomkom v %! (9,35% hydrochinónu)

**Príklad 69.** Akej hmotnosti hydrochinónu v mg pri dichromatometrickej titrácii zodpovedá presne 1,00 ml odmerného roztoku $K_2Cr_2O_7$ s koncentráciou $c(K_2Cr_2O_7)=0,01659$ mol/l?

(5,48 mg hydrochinónu)

**Príklad 70.** Vypočítajte, aký návažok bromičnanu draselného p.a. potrebujeme navážiť na prípravu 1 l štandardného odmerného roztoku s koncentráciou $c(KBrO_3)=0,0350$ mol/l na bromatometrické stanovenia ! (5,8451 g $KBrO_3$)
Diferenčne sme navážili 5,8782 g $KBrO_3$, aká je presná látková koncentrácia odmerného roztoku $KBrO_3$ ?

($c(KBrO_3) = 0,03520$ mol/l)

**Príklad 71.** Z návažku 2,0252 g vzorky obsahujúcej arzenitú zlúčeninu sme pripravili v odmernej banke 250 ml zásobného roztoku. Na bromatometrické stanovenie sme odpipetovali na paralelné titrácie po 20,00 ml tohto roztoku. Priemerná spotreba odmerného roztoku $KBrO_3$ s látkovou koncentráciou $c(KBrO_3)=0,01671$ mol/l bola 21,24 ml. Aký je hmotnostný zlomok arzénu vo vzorke ?

($w(As) = 0,4924$)

**Príklad 72.** Kvapalnú vzorku obsahujúcu antimonitú soľ sme kvantitatívne preniesli do odmernej banky a zriedili na objem 100 ml. Na bromatometrické stanovenie sme do troch titračných baniek napipetovali po 25,00 ml tohto roztoku. Priemerná spotreba paralelných stanovení bola 13,57 ml odmerného roztoku bromičnanu draselného s koncentráciou $c(KBrO_3) = 0,03343$ mol/l. Vyhodnoťte hmotnosť Sb vo vzorke !

(0,6628 g Sb)

**Príklad 73.** Aký návažok v g resublimovaného jódu p.a. potrebujeme navážiť na prípravu 250,0 ml odmerného roztoku jódu s molárnouj koncentráciou 0,025 mol/l ? (1,5863 g jódu)

**Príklad 74.** Koľko mg štandardu oxidu arzenitého treba navážiť na analytických váhach na stanovenie presnej koncentrácie odmerného roztoku jódu, s približnou látkovou koncentráciou 0,02 mol/l, aby spotreba jódu pri titrácii bola 25 ml?

(49,46 mg $As_2O_3$)

**Príklad 75.** Pri jodometrickom stanovení 0,7536 g vzorky obsahujúcej kyselinu askorbovú sme spotrebovali 22,45 ml odmerného roztoku jódu s látkovou koncentráciou $c(I_2)$ = 0,05013 mol/l. Udajte obsah kyseliny askorbovej vo vzorke hmotnostným zlomkom v % !

(26,30% kys. askorbovej)

**Príklad 76.** Akú presnú látkovú koncentráciu musí mať odmerný roztok jódu, aby pri jodometrickej titrácii antimonitej zlúčeniny 1 ml roztoku jódu zodpovedal 1,00 mg Sb ?

($c(I_2)$ = 0,008214 mol/l)

**Príklad 77.** Koľko g pentahydrátu tiosíranu disodného treba navážiť na prípravu 1500 ml odmerného roztoku s látkovou koncentráciou 0,05 mol/l ? (18,61 g $Na_2S_2O_3 . 5 H_2O$)

Presnú koncentráciu tohto roztoku chceme stanoviť na štandard jodičnan draselný. Aký má byť návažok $KIO_3$ pre objem 100 ml, aby sme pri titrácii 1 ml roztoku $KIO_3$ mali spotrebu okolo 1 ml roztoku $Na_2S_2O_3$ ? (okolo 0,1783 g $KIO_3$)

**Príklad 78.** Aký návažok $K_2Cr_2O_7$ p.a., ako základnej látky pre stanovenie presnej koncentrácie odmerného roztoku $Na_2S_2O_3$, treba navážiť na prípravu 500,0 ml štandardného roztoku s koncentráciou $c(K_2Cr_2O_7)$=0,01 mol/l. (1,4710 g $K_2Cr_2O_7$)

Skutočne sme navážili 1,5273 g $K_2Cr_2O_7$, rozpustili vo vode a doplnili na objem 500,0 ml. Aká bude očakávaná spotreba roztoku $Na_2S_2O_3$, ktorého približná látková koncentrácia je asi 0,05 mol/l, na napipetovaných 20,0 ml roztoku štandardu ?

(okolo 25 ml roztoku $Na_2S_2O_3$)

**Príklad 79.** Na jodometrické stanovenie sme navážili 0,8928 g vzorky s obsahom hexakyanoželezitanu draselného a z návažku sme pripravili roztok do 100 ml odmernej banky. Na odpipetovaných 3 krát 20,00 ml tohto roztoku sme po pridaní KI a okyslení, pri troch paralelných titráciách zaznamenali spotreby: 19,29; 19,30 a 19,27 ml odmerného roztoku tiosíranu disodného s koncentráciou $c(Na_2S_2O_3)$=0,02502 mol/l. Aký je obsah Fe vo vzorke vyjadrený hmotnostným percentom ?

(15,09% Fe)

Akú hmotnosť $K_3Fe(CN)_6$ v mg obsahuje 1,000 g analyzovanej vzorky?

(889,8 mg $K_3Fe(CN)_6$)

**Príklad 80.** Akej hmotnosti brómu v mg zodpovedá pri jodometrickej titrácii 1,00 ml odmerného roztoku tiosíranu disodného s koncentráciou $c(Na_2S_2O_3)$ = 0,05021 mol/l ?

(4,012 mg brómu)

**Príklad 81.** Z návažku 0,8721 g vzorky obsahujúcej chlorid meďnatý sme pripravili na jodometrickú reduktometrickú titráciu roztok do 250 ml odmernej banky. Na odpipetovaných 25,0 ml tohto zásobného roztoku sme po pridaní KI a okyslení roztokom $H_2SO_4$ mali priemernú spotrebu 19,07 ml odmerného roztoku tiosíranu disodného s koncentráciou $c(Na_2S_2O_3)$=0,01825 mol/l. Aký je hmotnostný zlomok $CuCl_2$ vo vzorke ?

($w(CuCl_2)$=0,5366)

**Príklad 82.** Návažok 0,1452 g olivového oleja sme rozpustili v 10 ml chloroformu. K roztoku sme pridali 20 ml roztoku IBr s koncentráciou približne 0,1 mol/l. Po prebehnutí reakcie sme k roztoku pridali 1,5 g KI a titrovali odmerným roztokom tiosíranu disodného s $c(Na_2S_2O_3)$=0,1145 mol/l. Spotreba pri titrácii bola 13,65 ml. Rovnakým postupom sme urobili slepý pokus, pri ktorom bola spotreba roztoku $Na_2S_2O_3$ 22,40 ml. Aké je jódové číslo analyzovaného oleja?

(87,56)

**Príklad 83.** Na prípravu odmerného roztoku bromičnanu draselného sme navážili 1,5128 g $KBrO_3$ p.a.. Aký je presný objem odmerného roztoku, keď presná látková koncentrácia roztoku bromičnanu draselného je $c(KBrO_3)$ = 0,01812 mol/l ?

(500 ml)

**Príklad 84.** Zo 100 ml kvapalnej vzorky obsahujúcej anilín sme odpipetovali 3x 20,00 ml do titračných baniek, pridali KBr, okyslili a titrovali odmerným roztokom $KBrO_3$ s koncentráciou $c(KBrO_3)=0,01667$ mol/l. Paralelné spotreby roztoku $KBrO_3$ boli 22,04; 22,05 a 22,04 ml. Koľko mg anilínu obsahuje 1 ml roztoku vzorky ?

(1,711 mg anilínu)

**Príklad 85.** Akú látkovú koncentráciu musí mať odmerný roztok $KBrO_3$ pre priame bromometrické stanovenie vzoriek obsahujúcich anilín, aby pri titrácii 1 ml odmerného roztoku $KBrO_3$ udával 1 mg anilínu vo vzorke ? ($c(KBrO_3) = 0,01074$ mol/l)

## 4. L I T E R A T Ú R A

1. MAJER, J. a kol.: Analytická chémia. Martin, Osveta 1989.
2. GARAJ, J., BUSTIN, D., HLADKÝ, Z.: Analytická chémia. Bratislava, ALFA 1987.
3. OKÁČ, A.: Analytické reakce. Praha, NČSAV 1965.
4. KANDRÁČ, J., ČERNÁK, J.: Základy analytickej chémie. Bratislava SPN 1987.
5. HOLZBECHER, Z., CHURÁČEK, J. a kol.: Analytická chemie. Praha, SNTL, ALFA 1987.
6. ČAKRT, M. a kol.: Praktikum z analytickej chémie. Bratislava, ALFA 1989.
7. VONDRÁK, D., VULTERIN, J.: Analytická chemie. Praha, SNTL, ALFA 1985.
8. ECKSCHLAGER, K.: Vyhodnocování analytických výsledků a metod. Praha, SNTL 1980.

# O B S A H

strana

Úvod ..... 3
Bezpečnostné predpisy pre prácu v chemických laboratóriách ..... 5
Prvá pomoc pri nehodách a úrazoch v chemických laboratóriách .... 7

1. VŠEOBECNÁ ČASŤ (E. Dvořáková) ..... 9
   1.1. Základné pojmy, rozdelenie metód analytickej chémie ..... 11
   1.2. Chemické reakcie v analytickej chémii ..... 13
   1.3. Postup pri analýze ..... 16
      1.3.1. Výber metódy analýzy, normy ..... 16
      1.3.2. Odobranie a úprava vzorky ..... 18
      1.3.3. Rozpúšťanie, rozklad vzorky ..... 20
   1.4. Chemikálie, roztoky, laboratórne nádoby ..... 24
   1.5. Vyjadrovanie kvantitatívneho zloženia chemických sústav (E. Riečanská) ..... 28

2. KVALITATÍVNA CHEMICKÁ ANALÝZA ANORGANICKÝCH LÁTOK ..... 33
   2.1. Všeobecná časť (E. Dvořáková) ..... 35
      2.1.1. Dôkazuschopnosť a selektívnosť analytickej reakcie ..... 36
      2.1.2. Pracovná technika ..... 38
      2.1.3. Zoznam skúmadiel ..... 43
      2.1.4. Postup pri kvalitatívnej analýze ..... 47
      2.1.5. Orientačné skúšky ..... 48
   2.2. Analýza katiónov ..... 51
      2.2.1. Skupinové reakcie katiónov ..... 52
      2.2.2. Selektívne reakcie katiónov ..... 62

2.3. Analýza aniónov ..... 79
2.3.1. Reakcie aniónov so skupinovými skúmadlami ..... 80
2.3.2. Selektívne reakcie aniónov ..... 85
2.4. Vzor protokolu ..... 98

3. KVANTITATÍVNA CHEMICKÁ ANALÝZA ..... 99
3.1. Všeobecná časť (E. Riečanská) ..... 101
3.1.1. Váhy a váženie (A. Pikulíková) ..... 103
3.1.2. Odmeriavanie objemu,odmerné nádoby (E. Riečanská) ..... 107
3.2. Výpočty v kvantitatívnej analýze a matematické spracovanie výsledkov analýz (E. Riečanská) ..... 117
3.2.1. Výpočty s približnými číslami ..... 117
3.2.2. Výpočty vo vážkovej analýze ..... 120
3.2.3. Výpočty v odmernej analýze ..... 122
3.2.4. Matematicko-štatistické spracovanie výsledkov analýz ..... 134
Presnosť a správnosť výsledkov analýzy, klasifikácia chýb ..... 134
Odchýlky správnosti a presnosti analýzy ..... 136
Pravdepodobnosť výskytu náhodných chýb, smerodajná odchýlka ..... 137
Spracovanie analytických výsledkov, hodnotenie analytických postupov ..... 140
Hodnotenie pokusne zistenej závislosti ..... 147
Lineárna regresná závislosť ..... 148
3.3. VÁŽKOVÁ ANALÝZA (A. Pikulíková) ..... 151
3.3.1. Všeobecná časť ..... 151
Príprava vzorky ..... 152
Postup pri zrážaní ..... 153
Filtrácia a premývanie zrazenín ..... 154
Sušenie, spaľovanie, žíhanie ..... 159
3.3.2. Stanovenia bez oddelenia zrážateľnej formy ..... 161
Úloha 1. Stanovenie Bi, Zn, Pb a Cu ako oxidy .... 161
Úloha 2. Stanovenie Co, Cd, Mn a Mg ako sírany ..... 162
3.3.3. Stanovenia zrážaním nerozpustných síranov ..... 162
Úloha 3. Stanovenie bária ako $BaSO_4$ ..... 162
Úloha 4. Stanovenie síranov ako $BaSO_4$ ..... 163
3.3.4. Stanovenia zrážaním nerozpustných sulfidov .. .... 164

Úloha 5. Stanovenie ortuti ako HgS ..... 164
3.3.5. Stanovenia zrážaním nerozpustných hydroxidov ..... 164
Úloha 6. Stanovenie železa ako $Fe_2O_3$ ..... 165
Úloha 7. Stanovenie hliníka ako $Al_2O_3$ ..... 165
3.3.6. Stanovenia zrážaním nerozpustných fosforečnanov ..... 166
Úloha 8. Stanovenie zinku ako $NH_4ZnPO_4$ ..... 166
Úloha 9. Stanovenie horčíka ako $Mg_2P_2O_7$ ..... 167
Úloha 10.Stanovenie fosforečnanov ako $Mg_2P_2O_7$ .... 167
3.3.7. Stanovenia zrážaním nerozpustných halogenidov .... 168
Úloha 11. Stanovenie $Cl^-$, $Br^-$ a $I^-$ ako strieborné soli ..... 168
Úloha 12. Stanovenie striebra ako AgCl ..... 169
3.3.8. Stanovenia zrážaním s organickými zrážadlami ..... 169
Úloha 13. Stanovenie vápnika ako šťaveľan vápenatý ..... 169
Úloha 14. Stanovenie niklu ako 2,3-butándión-dioximát nikelnatý ..... 170
Úloha 15. Stanovenie medi ako benzoínoximát meďnatý ..... 170
Úloha 16. Stanovenie medi ako 8-chinolinolát meďnatý ..... 170
3.4. ODMERNÁ ANALÝZA ..... 172
3.4.1. Všeobecná časť (E. Riečanská) ..... 172
Indikácia bodu ekvivalencie ..... 174
Roztoky v odmernej analýze ..... 175
Štandardizácia odmerného roztoku ..... 176
Pracovná technika v odmernej analýze ..... 177
3.4.2. Stanovenia založené na protolytických reakciách ..... 179
Acidobázické stanovenia vo vode ..... 179
Acidobázické indikátory ..... 180
Acidimetria ..... 181
Úloha 17. Príprava odmerných roztokov kyselín ..... 181
Úloha 18. Štandardizácia odmerných roztokov kyselín ..... 182
Úloha 19. Stanovenie alkalických hydroxidov ..... 183
Úloha 20. Stanovenie hydroxidu vápenatého ..... 184

Úloha 21. Stanovenie alkalických uhličitanov a hydrogenuhličitanov ..... 184
Úloha 22. Stanovenie prechodnej tvrdosti vody ..... 185
Alkalimetria ..... 186
Úloha 23. Príprava odmerných roztokov alkalických hydroxidov..... 186
Úloha 24. Príprava odmerných roztokov alkalických hydroxidov bez obsahu uhličitanov ..... 187
Úloha 25. Štandardizácia odmerných roztokov alkalických hydroxidov ..... 187
Úloha 26. Stanovenie silných kyselín ..... 188
Úloha 27. Stanovenie slabých kyselín ..... 190
Úloha 28. Stanovenie kyseliny trihydrogen boritej ..... 190
Stanovenia založené na spätných acidobázických titráciách ..... 191
Úloha 29. Stanovenie kyseliny dusičnej ..... 190
Úloha 30. Stanovenie amónnych solí destilačnou metódou ..... 192
Úloha 31. Stanovenie amoniaku ..... 193
Úloha 32. Stanovenie uhličitanov nerozpustných vo vode ..... 194
Acidobázické stanovenia v nevodných rozpúšťadlách ..... 194
Stanovenia v bezvodej kyseline octovej ..... 195
Úloha 33. Príprava odmerného roztoku kyseliny chloristej v bezvodej kyseline octovej ..... 196
Úloha 34. Štandardizácia odmerného roztoku kyseliny chloristej v bezvodej kyseline octovej ..... 197
Úloha 35. Stanovenie amínov ..... 197
Úloha 36. Stanovenie amínokyselín ..... 198
Stanovenia v iných nevodných rozpúšťadlách ..... 199
Úloha 37. Príprava etanolového hydroxidu draselného ..... 199
Úloha 38. Stanovenie čísla zmydelnenia ..... 200

3.4.3. Stanovenia založené na tvorbe komplexov (A. Pikulíková) ..... 200
Chelatometria ..... 201
Odmerné roztoky, primárne štandardy, štandardizácia ..... 202
Úloha 39. Príprava štandardného roztoku chelatonu 3 ..... 203
Úloha 40. Príprava odmerného roztoku chelatonu 3 ..... 203
Úloha 41. Príprava štandardného roztoku $Pb(NO_3)_2$ ..... 203
Úloha 42. Štandardizácia roztoku chelatonu 3 ..... 203
Úloha 43. Stanovenie vápnika na murexid ..... 205
Úloha 44. Stanovenie horčíka na eriochrómovú čiernu T ..... 205
Úloha 45. Stanovenie kobaltu, niklu, resp. mangánu na pyrokatechínovú fialovú ..... 206
Úloha 46. Stanovenie kadmia, zinku, resp. horčíka na pyrokatechínovú fialovú ..... 206
Úloha 47. Stanovenie bizmutu na xylenolovú oranžovú ..... 206
Úloha 48. Stanovenie olova na xylenolovú oranžovú ..... 207
Úloha 49. Stanovenie celkovej tvrdosti vody ..... 207
Úloha 50. Stanovenie olova vedľa vápnika (alebo bárya, stroncia) na metyltymolovú modrú ..... 208
Úloha 51. Stanovenie bizmutu vedľa olova (alebo zinku) ..... 209
Úloha 52. Stanovenie hliníka ..... 210
Merkurimetria ..... 210
Úloha 53. Príprava odmerného roztoku $Hg(NO_3)_2$ ..... 211
Úloha 54. Štandardizácia odmerného roztoku $Hg(NO_3)_2$ na NaCl a indikátor $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ podľa Votočka ..... 211

Úloha 55. Stanovenie chloridov a bromidov podľa Votočka ..... 212
Úloha 56. Stanovenie chloridov a bromidov podľa Trtílka ..... 212
Argentometrické stanovenie kyanidov ..... 212
Úloha 57. Stanovenie kyanidov podľa Liebiga-Denigésa ..... 213
3.4.4. Stanovenia založené na tvorbe málo rozpustných zlúčenín ..... 213
Argentometria ..... 214
Úloha 58. Príprava odmerného roztoku dusičnanu strieborného ..... 215
Úloha 59. Štandardizácia odmerného roztoku dusičnanu strieborného na chlorid sodný, alebo chlorid draselný ..... 215
Úloha 60. Príprava odmerného roztoku sulfokyanidu amónneho ..... 216
Úloha 61. Štandardizácia odmerného roztoku sulfokyanidu amónneho ..... 216
Úloha 62. Stanovenie chloridov a bromidov podľa Mohra ..... 216
Úloha 63. Stanovenie chloridov, bromidov, jodidov a sulfokyanidov podľa Fajansa ..... 217
Úloha 64. Stanovenie bromidov, jodidov, sulfokyanidov a striebra podľa Volharda ..... 218
3.4.5. Stanovenia založené na oxidačno-redukčných reakciách ..... 219
Manganometria ..... 220
Úloha 65. Príprava odmerného roztoku manganistanu draselného ..... 221
Úloha 66. Príprava odmerného roztoku síranu železnatého ..... 222
Úloha 67. Štandardizácia odmerného roztoku $KMnO_4$ na kyselinu šťaveľovú (stanovenie šťaveľanov) ..... 222
Úloha 68. Stanovenie železnatých zlúčenín ..... 223
Úloha 69. Stanovenie hexakyanoželeznatanov, štandardizácia roztoku $KMnO_4$ ..... 224

Úloha 70. Stanovenie arzenitých zlúčenín ..... 225
Úloha 71. Stanovenie peroxidu vodíka ..... 226
Úloha 72. Stanovenie dusitanov spätnou titráciou ..... 226
Dichromatometria ..... 227
Úloha 73. Príprava štandardného roztoku dichrómanu draselného..... 228
Úloha 74. Stanovenie železnatých zlúčenín ..... 228
Úloha 75. Stanovenie hydrochinónu ..... 229
Bromatometria ..... 230
Úloha 76. Príprava štandardného roztoku bromičnanu draselného ..... 230
Úloha 77. Stanovenie arzenitých a antimonitých zlúčenín ..... 231
Jodometria ..... 232
Úloha 78. Príprava odmerného roztoku jódu ..... 234
Úloha 79. Štandardizácia roztoku jódu na oxid arzenitý; stanovenie arzenitanov ..... 234
Úloha 80. Príprava odmerného roztoku $Na_2S_2O_3$ ..... 235
Úloha 81. Štandardizácia odmerného roztoku $Na_2S_2O_3$ na jodičnan draselný; stanovenie jodičnanov ..... 236
Úloha 82. Štandardizácia odmerného roztoku $Na_2S_2O_3$ na bromičnan draselný ..... 236
Úloha 83. Stanovenie antimonitých zlúčenín ..... 237
Úloha 84. Stanovenie kyseliny askorbovej ..... 238
Úloha 85. Stanovenie formaldehydu ..... 238
Úloha 86. Stanovenie meďnatých zlúčenín ..... 239
Úloha 87. Stanovenie hexakyanoželezitanov (štandardizácia roztoku tiosíranu sodného) ..... 240
Úloha 88. Stanovenie chlóru, brómu a jódu ..... 240
Úloha 89. Stanovenie chrómanov a dichrómanov; nepriame stanovenie olovnatých a bárnatých zlúčenín ..... 241
Úloha 90. Stanovenie manganistanov ..... 242
Úloha 91. Stanovenie peroxidu vodíka ..... 243
Úloha 92. Nepriame stanovenie síranov ..... 244

Úloha 93. Stanovenie jódového čísla
olejov a tukov ..... 244
Bromometria ..... 245
Úloha 94. Stanovenie fenolu ..... 246
3.5. Vzory protokolov z kvantitatívnej chemickej
analýzy ..... 247
3.6. Príklady na riešenie (E. Riečanská) ..... 251
4. LITERATÚRA ..... 265

**doc. RNDr. Aurélia Pikulíková, CSc., doc. RNDr. Edita Dvořáková, CSc., Ing. Eva Riečanská, CSc.**

# LABORATÓRNE CVIČENIA Z ANALYTICKEJ CHÉMIE I

**Chemická analýza**

Vydala Univerzita Komenského v Bratislave vo Vydavateľstve UK
Technická redaktorka: Marta Ludvigová
Korigovali autorky

Rozsah 273 strán, 13, 54 AH, 14,07 VH, tretie nezmenené vydanie, náklad 200 výtlačkov, v roku 2007 vytlačilo Polygrafické stredisko UK v Bratislave

**ISBN 978-80-223-2299-7**

05443

ISBN 978-80-223-2299-7