

JIHOČESKÁ UNIVERZITA V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH
ZEMĚDĚLSKÁ FAKULTA

**CVIČENÍ Z ANORGANICKÉ
A ANALYTICKÉ CHEMIE**

prof. Ing. Martin Křížek, CSc.
Ing. Eva Jírovcová, Ph.D.

2010

recenzent: doc. Ing. Vratislav Flemr, CSc.
Vysoká škola chemicko-technologická
Praha

Obsah

1. PRÁCE V CHEMICKÉ LABORATOŘI.....	9
1.1. Zásady bezpečnosti práce v laboratoři.....	9
1.2. Pokyny pro hašení požáru v laboratoři.....	11
1.3. Práce s jedy.....	11
1.4. Příprava na cvičení.....	12
2. POKYNY PRO PRÁCI V LABORATOŘI.....	13
2.1. Laboratorní pomůcky.....	13
2.1.1. Laboratorní sklo.....	13
2.1.2. Laboratorní porcelán.....	14
2.1.3. Kovové pomůcky (viz tab. II, bod 5).....	14
2.1.4. Plastické hmoty.....	15
2.1.5. Korek a pryž.....	15
2.1.6. Čistění skla.....	15
2.2. Základní chemikálie, rozpouštědla.....	27
2.2.1. Čistota chemikálií.....	27
2.2.2. Uchovávání chemikálií.....	28
2.2.3. Organická rozpouštědla.....	28
3. BĚŽNÉ OPERACE V CHEMICKÉ LABORATOŘI.....	29
3.1. Zahřívání.....	29
3.1.1. Plynové kahany.....	29
3.1.2. Vodní, olejové a pískové lázně.....	30
3.1.3. Žihací pece.....	32
3.2. Sušení.....	32
3.3. Chlazení.....	33
3.4. Příprava roztoků.....	33
3.5. Srážení.....	34
3.6. Dekantace.....	34
3.7. Filtrace.....	34
3.8. Sušení a spalování sraženin.....	38
3.9. Krystalizace.....	39
3.9.1. Způsoby krystalizace.....	39
3.9.2. Příprava roztoku ke krystalizaci.....	39
3.10. Váhy a vážení.....	40
3.10.1. Popis vah.....	40
3.10.2. Vážení na analytických vahách KERN.....	41
3.10.3. Stanovení krystalové vody v hydrátu.....	42
3.11. Odměrování objemu kapalin.....	42
4. LABORATORNÍ ÚLOHY.....	44
4.1. Příprava čistých látek.....	44
4.1.1. Čistění soli krystalizací.....	44
4.1.2. Příprava chloridu draselného.....	45
4.1.3. Příprava hexahydrátu síranu amonno-železnatého (Mohrovy soli).....	46
4.1.4. Příprava kamence draselného-hlinitého.....	47
4.1.5. Příprava chloridu olovnatého.....	47

4.1.6. Mikrokrystalizace	48
4.1.6.1. Krystalky dichromanu draselného	49
4.1.6.2. Krystalky fosforečnanu sodného	49
5. STANOVENÍ HUSTOTY TUHÝCH LÁTEK A KAPALIN	49
5.1. Stanovení hustoty tuhých látek	49
5.1.1. Stanovení hustoty tuhé látky metodou volumetrickou	49
5.1.2. Stanovení hustoty tuhých látek metodou pyknometrickou	50
5.2. Stanovení hustoty kapalin	51
5.2.1. Stanovení hustoty kapalin pomocí hustoměru	51
5.2.2. Stanovení hustoty kapalin pomocí pyknometru	51
5.2.3. Stanovení hustoty kapalin pomocí Mohrových vah	52
6. REAKČNÍ KINETIKA	53
6.1. Teorie	53
6.2. Vliv iontů železnatých a měďnatých na rychlost oxidace jodidu peroxodisíranem v přítomnosti thiosíranu	54
6.3. Reakce bromu s kyselinou mravenčí	56
7. ADSORPCE	57
7.1. Adsorpce kyseliny šťavelové na aktivním uhlí	58
7.2. Stanovení stupně vytěsnění kyseliny octové acetonem (chloroformem, methanolem) z adsorpční vazby na aktivní uhlí	61
8. KVALITATIVNÍ ANALÝZA	62
8.1. Rozdělení analytických reakcí	62
8.2. Obecné zásady kvalitativní analýzy	63
8.3. Pracovní technika kvalitativní analýzy	63
8.3.1. Zkoušky v plameni	63
8.3.2. Převádění tuhého vzorku do roztoku	64
8.3.3. Reakce zkumavkové	64
8.3.4. Reakce kapkové	65
8.3.5. Důkazy plyných zplodin	65
8.3.6. Srážení plynem	66
8.3.7. Filtrace	66
8.3.8. Odpařování, odkuřování	66
8.3.9. Rozpouštění sedimentů	66
8.3.10. Vytřepávání (extrakce)	67
8.4. Předběžné zkoušky	67
8.4.1. Popis vnějších vlastností a fyzikálních znaků	67
8.4.2. Plamenová reakce	67
8.4.3. Předběžné zkoušky na anionty	68
8.5. Reakce na mokré cestě	69
8.5.1. Rozdělení iontů do analytických tříd	69
8.5.2. Dělení a důkazy kationtů	70
8.5.3. Skupinová činidla a jejich reakce s některými kationty	71
8.6. Selektivní důkazy některých kationtů	74
8.6.1. Reakce Ag^+	74
8.6.2. Reakce Pb^{2+}	75
8.6.3. Reakce Hg_2^{2+} a Hg^{2+}	75
8.6.4. Reakce Cu^{2+}	76

8.6.5. Reakce Cd^{2+}	77
8.6.6. Reakce sloučenin arsenu	78
8.6.7. Reakce sloučenin antimonu	79
8.6.8. Reakce sloučenin cínu	81
8.6.9. Reakce Fe^{2+} a Fe^{3+}	82
8.6.10. Reakce Al^{3+}	83
8.6.11. Reakce sloučenin chromu	83
8.6.12. Reakce Zn^{2+}	84
8.6.13. Reakce Co^{2+}	85
8.6.14. Reakce Ni^{2+}	86
8.6.15. Reakce sloučenin manganu	86
8.6.16. Reakce Ca^{2+}	87
8.6.17. Reakce Sr^{2+}	88
8.6.18. Reakce Ba^{2+}	88
8.6.19. Reakce Mg^{2+}	89
8.6.20. Reakce K^{+}	89
8.6.21. Reakce Na^{+}	90
8.6.22. Reakce NH_4^{+}	90
8.7. Reakce a důkazy aniontů	91
8.7.1. Skupinová činidla a jejich reakce s anionty	92
8.8. Selektivní důkazy aniontů	94
8.8.1. Reakce SO_4^{2-}	94
8.8.2. Reakce SO_3^{2-}	95
8.8.3. Reakce $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	95
8.8.4. Reakce CO_3^{2-}	96
8.8.5. Reakce $\text{B}(\text{OH})_4^{-}$	96
8.8.6. Reakce SiO_3^{2-}	97
8.8.7. Reakce PO_4^{3-}	97
8.8.8. Reakce S^{2-}	98
8.8.9. Reakce Cl^{-}	98
8.8.10. Reakce Br^{-}	99
8.8.11. Reakce I^{-}	99
8.8.12. Reakce CN^{-}	100
8.8.13. Reakce NO_2^{-}	100
8.8.14. Reakce NO_3^{-}	101
9. KVANTITATIVNÍ ANALÝZA	101
9.1. Běžné operace kvantitativní analýzy	101
9.1.1. Odebírání a příprava vzorků k rozboru	101
9.1.2. Navažování vzorku	102
9.1.3. Převedení vzorku do roztoku	102
9.1.4. Srážení	103
9.1.5. Dekantace a promývání sedlin	104
9.1.6. Přechovávání sedlin	104
9.2. Vážková analýza (gravimetrie)	104
9.2.1. Stechiometrické výpočty, používané v gravimetrii	105
9.2.2. Laboratorní úlohy	106
9.3. Odměrná analýza	109

9.3.1. Princip a základní pojmy	109
9.3.2. Výpočet výsledku analýzy	110
9.3.3. Neutralizační (acidobazické) titrace	111
9.3.3.1. Příprava odměrných roztoků pro neutralizační titrace	112
9.3.3.2. Stanovení titru odměrných roztoků kyselin a zásad	114
9.3.3.3. Příklady neutralizačních stanovení	117
9.3.4. Odměrné metody oxidačně - redukční	123
9.3.4.1. Permanganometrie	123
9.3.4.2. Jodometrie	130
9.3.4.3. Bromátometrie	135
9.3.5. Odměrné metody, založené na tvorbě málo rozpustných nebo slabě disociovaných sloučenin	137
9.3.5.1. Argentometrie	137
9.3.5.2. Merkurimerie	139
9.3.6. Komplexometrie	140
9.4. Instrumentální metody	146
9.4.1. Potenciometrie	146
9.4.1.1. Přímá potenciometrie - stanovení pH skleněnou elektrodou	146
9.4.1.2. Potenciometrická titrace	147
9.4.2. Konduktometrie	150
9.4.2.1. Konduktometrická titrace	153
9.4.3. Spektrofotometrie	156
9.4.4. Polarimetrie	159
9.4.4.1. Práce s kruhovým polarimetrem (obr. 29)	160
9.4.5. Refraktometrie	164
9.4.6. Atomová absorpční spektrofotometrie	165
10. ZÁKLADY NÁZVOSLOVÍ ANORGANICKÉ CHEMIE	167
10.1. Prvky	167
10.1.1. Názvy prvků a jejich symboly	167
10.1.2. Názvy skupin a podskupin prvků	167
10.1.3. Označení hmotového čísla, atomového čísla, počtu atomů, náboje iontu a ostatní údaje u značek prvků	168
10.1.4. Oxidační číslo	168
10.2. Vzorce a názvy sloučenin	170
10.2.1. Vzorce sloučenin	170
10.2.2. Racionální názvy anorganických sloučenin	172
10.2.2.1. Hlavní zásady názvosloví	172
10.2.2.2. Názvosloví iontů a atomových skupin	173
11. VÝPOČTY V ANORGANICKÉ CHEMII	181
11.1. Chemické veličiny	181
11.2. Chemické vzorce	183
11.2.1. Určení empirického vzorce sloučeniny	183
11.2.2. Výpočty podle empirického vzorce	188
11.3. Chemické rovnice	192
11.3.1. Rovnice bez oxidačně - redukční změny	192
11.3.2. Rovnice oxidačně - redukční	195
11.3.3. Výpočty z chemických rovnic	199

11.4. Roztoky.....	206
11.4.1. Příprava roztoků, výpočet složení roztoků	206
11.4.2. Ředění, směšování a zahušťování roztoků	212
11.4.3. Přepočty koncentrací	215
11.4.4. Rozpustnost látek a krystalizace.....	216
11.5. Disociace vody, pH.....	220
11.5.1. Určení pH ze známé koncentrace vodíkových iontů.....	221
11.5.2. Určení koncentrace vodíkových iontů ze známého pH	222
11.5.3. Výpočet pH roztoků slabých kyselin a zásad	222
11.5.4. Hydrolýza solí.....	224
11.5.5. Tlumivé roztoky	226
11.6. Plynové zákony.....	227
12. PŘÍLOHY.....	234
13. VÝSLEDKY	249

Předmluva

Tento učební text je určen studentům katedry aplikované chemie, především těm, kteří přicházejí na vysokou školu mnohdy bez předchozích laboratorních zkušeností a často i s nestejnorodými znalostmi teoretickými.

Skripta tak poslouží studentům katedry aplikované chemie, ať již studují jakýkoli chemický program zajišťovaný touto katedrou, neboť právě anorganická a analytická laboratoř je „vstupní branou“ pro ostatní chemické předměty. Právě v anorganicko-analytické laboratoři má student možnost na jednodušších a posléze i složitějších pracích zvládnout základy laboratorního řemesla.

Ve skriptech je též probíráno základní názvosloví v anorganické chemii a příklady laboratorních výpočtů, které jsou pro praktickou laboratorní práci potřebné.

Učební text vychází z předchozího vydání, je však zásadním způsobem přepracován a doplněna byla řada prací nových.

Přejeme vám mnoho úspěchů v laboratorní práci.

Velmi děkujeme Ing. Miloslavě Beránkové za přepis tabulek a cenné připomínky k laboratorním úlohám, Ing. Evě Dadákové, Ph.D. za nafocení pomůcek a přístrojů a Mgr. Janě Schmidtmayerové za obrázky chemického skla a pomůcek.

Autoři

V Českých Budějovicích, červen 2010

1. PRÁCE V CHEMICKÉ LABORATOŘI

1.1. Zásady bezpečnosti práce v laboratoři

Vzhledem k tomu, že se v chemických laboratořích běžně setkáváme s látkami toxickými, žíravými, zdraví škodlivými, hořlavými kapalinami, stlačenými plyny a pracujeme také s řadou elektrických přístrojů, jsou pro bezpečnou práci nutné základní znalosti bezpečnostních předpisů. Právní normy stanovují, že „Při nakládání s nebezpečnými chemickými látkami a přípravky je každý povinen chránit zdraví lidí a životní prostředí a řídit se výstražnými symboly nebezpečnosti, standardními větami označující specifickou rizikovost (R-věty) a standardními pokyny pro bezpečné zacházení s chemickými látkami a přípravky (S-věty).“ Seznam R- a S- vět najdete v příloze (viz tab. XIII). V budoucnu se uvažuje o náhradě R a S vět jiným systémem bezpečnostní klasifikace. Vzhledem k tomu, že R a S věty jsou v laboratoři hluboce vžitě, zařazujeme je do tohoto učebního textu.

Podrobné pokyny pro chování v chemické laboratoři jsou uvedeny v pokynu „*Pravidla pro nakládání s nebezpečnými chemickými látkami klasifikovanými jako vysoce toxické, toxické, žíravé, karcinogenní (označení R45, R49), mutagenní (označení R46) a toxické pro reprodukci (označení (R60, R61)*“, které jsou vyvěšeny v každé laboratoři na katedře aplikované chemie ZF JU. V laboratořích jsou také vyvěšeny plakáty s výstražnými symboly nebezpečnosti chemických látek.

Obecně je nutné dodržovat:

1. Do laboratoře je povolen vstup pouze v brýlích. Při akutním nebezpečí vystříknutí kapaliny je nezbytně nutné používat štít.
2. Osoby podnapilé, osoby pod vlivem omamných či psychotropních látek a těhotné ženy mají vstup do laboratoří zakázán.
3. Do cvičení je nutné chodit včas. Do laboratoří se smí vstupovat až na pokyn vyučujícího či technika.
4. Svrchní oděv je nutné ukládat v šatnách, při práci je nutno nosit pracovní plášť.
5. V laboratoři je zakázáno jíst, pít a kouřit. Před jídlem, po skončení práce v laboratoři, je nutno si vždy umýt ruce.
6. V laboratořích se smí provádět pouze práce uložené vyučujícím. Práce se nesmí zahájit dříve, než je k tomu vyučujícím dán pokyn.
7. Na podlaze laboratoře se nesmí odkládat žádné předměty (např. tašky).
8. Každý student je povinen seznámit se s umístěním a ovládním hasicího přístroje, kterým je laboratoř vybavena.

9. Láhve, ve kterých uchováváme chemikálie, musí být řádně označené. Zátky jednotlivých reagenčních lahví se nesmí zaměňovat.
10. Při práci s koncentrovanými kyselinami je třeba dbát pravidla, že při ředění se vždy opatrně lije kyselina do vody a nikdy naopak. Toto se týká zejména kyseliny sírové. Při přelévání většího množství je nutné použít gumové rukavice.
11. Vlastnosti látek nesmí být zkoušeny ochutnáváním.
12. Řada chemických látek působí agresivně na pokožku. Týká se to hlavně kyselin a zásad. Proto dbáme toho, abychom se jimi nepotřísnil, pevné chemikálie nikdy nebereme do rukou. Pokud se stane, že si kyselinou polijeme pokožku, pak potřísněné místo opláchneme pouze vodou. Neprovádíme neutralizaci – je tu nebezpečí, že vznikající CO_2 „spálí“ pokožku více než likvidovaná kyselina. Při polití louhem opláchneme potřísněné místo vodou nebo 1%ním roztokem kyseliny octové. Při zasažení oka vypláchneme oko vodou, neutralizaci neprovádíme a vždy vyhledáme lékaře.
13. Roztoky vyléváme vždy oddáleně od obličeje, kyseliny a louhy až po neutralizaci.
14. Pokusy, při nichž vznikají zdraví škodlivé nebo nepříjemně páchnoucí plyny nebo páry, nebo pokusy, při kterých je nebezpečí rozstříknutí kapaliny, provádíme v digestoři. K vyvíjeným plynům nikdy nečicháme přímo, ale máváním rukou si část plynů přiváneme k nosu.
15. Zvýšenou opatrnost je třeba zachovávat při práci s hořlavinami. Zahřívání a odpařování těchto látek se provádí vždy na vodní lázni ohřívané elektricky, vždy bez použití přímého plamene. Pokud provádíme tyto operace, dbáme, aby v blízkosti nehořel kahan.
16. Toxické odpady sléváme do připravených a označených nádob. Je zakázáno vylévat toxické odpady do výlevky! Rozbité sklo se ukládá do zvláštní nádoby.
17. Rozlitou kyselinu posypeme směsí písku a uhličitanu sodného nebo vápenatého. Menší množství setřeme hadrem. Použité nebo odpadové kyseliny je možno vylévat do výlevek pouze v malých objemech za současného ředění větším množstvím vody.
18. Při pipetování používáme vždy pipetovací nástavce nebo balónek.
19. Každý úraz je třeba neprodleně hlásit vedoucímu cvičení. Každý posluchač musí znát hlavní zásady poskytování první pomoci.

Nejdůležitější zásady první pomoci:

- **při zasažení žíraviny** (koncentrované kyseliny a zásady): nejdříve zkontrolovat zda látka nevnikla do očí.

Při poleptání oka rychle zahájit výplach hojným proudem vody, neutralizaci NEprovádět a přivolat lékaře.

Při poleptání pokožky odstranit potřísněný oděv a provést opláchnutí velkým množstvím vody, příp. provést neutralizaci, překrýt gázou a lehce zavázat. Poranění konzultovat s lékařem.

Při požití toxické látky vyvoláme zvracení požitím cca 200 ml vlažného roztoku kuchyňské soli (1 polévková lžice soli do 200–250 ml). Totéž provedeme v případě požití zředěného roztoku kyseliny či zásady. V případě kyselin a zásad dále přimějeme postiženého, aby vypil dalších cca 250 ml neutralizačního roztoku (1%ní roztok NaHCO_3 či 1%ní CH_3COOH). Pozor – v případě požití koncentrovaných roztoků kyselin a zásad nesmíme zvracení vyvolávat! Pouze neutralizujeme a voláme lékaře. Zvracení se rovněž nesmí vyvolávat při požití organických rozpouštědel.

- **při popálení nebo opaření:** postižené místo ihned začít chladit proudem studené vody a posléze přikládáním vody s ledem ve vhodném obalu. Nesmí se nanášet žádné léky, oleje, obklady nebo masti! Nestrhávat oděv, jestliže pevně lpí, sejmut jen nejnnutnější části. Postižené místo pokrýt sterilním, suchým obvazem. Přivolat lékaře!

- **při úrazu elektrickým proudem:** vypnout elektrický okruh (vypínač, pojistky) nebo vodič odsunout (nevodivým předmětem!), postiženého vyprostit z dosahu proudu, pokud postižený nedýchá, zahájit umělé dýchání, při nehmátném pulsu zahájit masáž srdce, okamžitě přivolat lékaře.

1.2. Pokyny pro hašení požáru v laboratoři

I při největší opatrnosti může někdy dojít v chemické laboratoři k požáru. Prostředky, kterých se používá při hašení požáru, jsou závislé na povaze hořící látky.

K hašení se používá zejména vody, písku, pěny. Voda se hodí k hašení hořlavých chemikálií, které s vodou nereagují (voda reaguje na příklad s draslíkem, sodíkem, karbidem vápníku, za tepla s hliníkem, vždy za vzniku výbušných plynů). Voda také není vhodná při hašení kapalin zahřátých nad 120 °C.

Při menším zahoření použijeme hasicí roušku či hadr. Při větším požáru použijeme hasicí přístroje, které se vyrábějí v řadě variant. Nejčastěji se v laboratořích používá hasicí přístroj sněhový, který obsahuje kapalný oxid uhličitý.

1.3. Práce s jedy

Většina látek používaných v laboratoři má na lidský organismus škodlivý účinek, rozhodující však je, jaké množství látky je nutné k vyvolání akutní otravy.

K nejpruďším jedům, se kterými se v chemických laboratořích setkáváme, patří kyanovodík, rtuť a její sloučeniny, brucin, sloučeniny kadmia a další. Pracuje se však s řadou dalších látek, jejichž jedovatost není tak velká, nesmí se však přesto podceňovat. K nim patří na příklad sloučeniny arsenu, antimonu, barya, olova, sirouhlík, methanol, sulfan, nitrobenzen, brom, jod, kyselina šťavelová a další.

Zásada, že chemikálie se nesmí dostat do styku s pokožkou a zákaz konzumace potravin a nápojů v laboratoři musí být dodržovány.

Tabulka I - grafické znázornění výstražných symbolů nebezpečnosti

				
Výbušný	Extrémně hořlavý	Vysoce toxický	Žíravý	Dráždivý
				
Oxidující	Vysoce hořlavý	Toxický	Zdraví škodlivý	Nebezpečný pro životní prostředí

1.4. Příprava na cvičení

Před započítím jakékoliv práce v laboratoři je nutné se nejdříve dokonale informovat o pracovním postupu, což znamená důkladně prostudovat laboratorní předpis včetně teoretických principů.

O práci v laboratoři si pracovník vede **laboratorní deník**, do kterého zapisuje průběh pokusu a veškeré hodnoty získané laboratorním měřením. Do laboratorního deníku se zapisují veškeré naměřené údaje. Dále zaznamenáváme vlastní pozorování o pochodech, které probíhají během pokusu. Údaje, zapisované do deníku, musí být dostatečně podrobné a přehledné, aby dávaly jasný obraz o průběhu pokusu.

O každém laboratorním cvičení se mimo laboratoř (z časových důvodů jej nelze v průběhu cvičení vypracovat) vypracuje **protokol**, ve kterém jsou uvedeny veškeré důležité údaje o pokusech.

Požadavky na protokol:

- protokoly se vypracovávají na samostatné listy nebo jiným způsobem dle pokynů vyučujícího. Je třeba dbát na úpravu a přehlednost
- **hlavička protokolu**: jméno a příjmení, jméno spolucvičícího, ročník, aprobace – obor – skupina, datum cvičení, datum odevzdání, název laboratorní práce

- **„tělo“ protokolu:** stručný a výstižný princip úlohy, chemická rovnice, použité chemikálie vč. koncentrací a pomůcky, nákres aparatury, stručný postup, výpočet, přehledné výsledky (tabulky, grafy) a závěr
- **výpočty:** vzorec, dosazení do vzorce, výsledky, jednotky
- **grafy:** každý graf na zvláštní list, název grafu, zvolit vhodnou velikost, popis os vč. jednotek, vhodně zvolené měřítko
- **tabulky:** přehledně označit sloupce a řádky vč. jednotek
- **obrázky:** nákres aparatury – zvolit vhodnou velikost, alespoň na 1/3 stránky

2. POKYNY PRO PRÁCI V LABORATOŘI

2.1. Laboratorní pomůcky

Tímto názvem označujeme veškeré předměty, které používáme při běžné práci v laboratoři. Nejběžnějším materiálem pro výrobu těchto pomůcek je sklo. Často se používá i porcelánu, železa nebo jiných kovů, různých umělých hmot (plastů), dřeva atd.

2.1.1. Laboratorní sklo

Pro výrobu skleněných nádob, pomůcek a součástí aparatur se používá speciální chemické sklo (viz tabulka II), které se vyznačuje vysokou odolností vůči většině chemikálií a vůči změnám teploty. Chemické sklo se jen velmi málo vyluhuje vodou a zředěnými kyselinami. Méně odolné je sklo vůči silně alkalickým roztokům, zejména vůči koncentrovaným roztokům hydroxidů alkalických kovů. Kyselina fluorovodíková sklo úplně rozkládá. Podobný účinek mají i kyselé roztoky fluoridů.

U nás se používá nejčastěji sklo značky Kavalier, Sial, Simax, Schott Jena, Pyrex.

Podle tloušťky stěn skleněných výrobků rozlišujeme nádoby silnostěnné a tenkostěnné. Nádoby ze silnostěnného skla nesmí být zahřívány. Podle určení se skleněné výrobky dělí do tří skupin: sklo varné, odměrné a chemicko-technické.

Do skupiny varného skla (tab. II, bod 1) patří nádoby, které se mohou použít k zahřívání kapalin. Jsou zásadně tenkostěnné. Patří sem především různé typy kádinek, které se používají k přípravě roztoků, zahřívání, provádění chemických reakcí apod. K podobným účelům jsou určeny i Erlenmeyerovy baňky nebo kulovité varné baňky s rovným dnem. Z tenkostěnného skla jsou také vyrobeny zkumavky, určené k provádění jednoduchých pokusů.

Mezi odměrné sklo (tab. II, bod 3) patří nádoby, sloužící k odměřování objemu kapalin. To se provádí buď odměrným válcem, nebo pipetami, které jsou přesně kalibrovány. K titraci se

používá různých typů byret. Pro přípravu roztoků o přesné koncentraci jsou určeny kalibrované odměrné baňky.

K chemicko-technickému sklu (tab. II, bod 2) patří velké množství dalších výrobků, určených k nejrůznějším účelům. Navažovací lodičky slouží k vážení pevných látek. Podobné použití mají i váženky, ve kterých je možno navažovat i kapaliny a látky hygroskopické nebo těkavé. K filtraci za normálního tlaku jsou určeny různé typy nálevky. K oddělování dvou nemísících se kapalin slouží dělicí nálevky. Krystalizace se obvykle provádí v krystalizačních miskách. Silnostěnné odsávací baňky se používají při filtraci za sníženého tlaku. Chemikálie se přechovávají v prachovnicích (pevné látky) nebo v reagenčních lahvích (kapaliny), které mají obvykle skleněnou zátku se zábrusem nebo zátky korkové, pryžové či z plastických hmot. Látky, které chceme chránit před vzdušnou vlhkostí, uchováváme v exsikátoru. Při destilaci se používá různých typů chladičů (tab. II, bod 1D).

Pro sestavování aparatur se vyrábějí stavebnicové skleněné díly, které jsou opatřeny normalizovanými zábrusy, umožňujícími jednoduchou manipulaci.

Pro některé zvláštní účely se používají výrobky z křemenného skla, jehož předností je velmi malá tepelná roztažnost, poměrně vysoká teplota tání a vysoká odolnost vůči změnám teploty.

2.1.2. Laboratorní porcelán

Pro některé práce v laboratoři se používá výrobků z porcelánu (tab. II, bod 4). Porcelánové pomůcky můžeme také rozdělit na silnostěnné nádoby a tenkostěnné. Tenkostěnné nádoby můžeme mírně zahřívat, silnostěnné změny teploty nesnášejí. Glazované porcelánové výrobky jsou odolné vůči běžným chemikáliím, dobře odolávají i louhům. Působením kyseliny fluorovodíkové se glazura porušuje.

Odpařování roztoků nebo rozpouštění se obvykle provádí v tenkostěnných odpařovacích miskách, které je možno mírně zahřívat. Žíhací kelímky snášejí značně vysoké teploty (1100 až 1200 °C) a poměrně dobře odolávají i změnám teploty. Pevné látky se roztírají v třecích miskách. Trojhrany (triangly) se používají při zahřívání malých nádob, zejména porcelánových kelímků, přímým plamenem.

2.1.3. Kovové pomůcky (viz tab. II, bod 5)

K sestavení aparatur, pro upevnění kruhů, držáků apod., slouží kovový stojan. K odkládání pipet se používá stojan na pipety. Široké použití má kovový kruh: slouží k uchycení filtrační nálevky, k sestavení různých aparatur apod. Chladiče, baňky, byrety se upevňují ke stojanu pomocí různých druhů kovových držáků. Při zahřívání se nádoby obvykle pokládají na trojnožku. K izolaci skleněných nebo porcelánových nádob od přímého plamene při zahřívání slouží asbestová síťka. Pevné látky nabíráme pomocí lžiček kovových nebo plastových.

K přenášení horkých předmětů jsou určeny chemické kleště. Z platiny, která má výtečnou chemickou odolnost, se vyrábějí kelímky, misky apod.

2.1.4. Plastické hmoty

V chemické laboratoři se stále více používají výrobky z plastických hmot, které nahrazují některé předměty skleněné, korkové, kovové, pryžové a papírové. Častým materiálem pro výrobu nádob a dalších výrobků je plast, jehož podstatou je polyvinylchlorid. Plast je odolný vůči většině anorganických chemikálií, působením organických rozpouštědel však bobtná a časem praská. Z polyethylenu se vyrábějí prachovnice, reagenční lahve, stříčky, hadice, desky, folie a řada dalších pomůcek. Také polyethylen je narušován některými organickými rozpouštědly, zejména pak aromatickými uhlovodíky a chlorovanými uhlovodíky (na příklad tetrachlormethanem). Polyethylenové zátky dnes vytlačují skleněné a vyrábějí se v nejrůznějších velikostech.

Štítky, desky k aparaturám a další pomůcky se vyrábějí z plexiskla, tj. polymethylmetakrylátu. Desky z plexiskla se dají ohřívat a snadno slepovat.

Velmi žádoucím materiálem s vynikajícími vlastnostmi pro výrobu laboratorních pomůcek je teflon (polytetrafluorethylen). Odolává téměř všem chemikáliím, jak organického, tak anorganického charakteru. Snáší teploty do 200–250 °C. Protože odolává kyselině fluorovodíkové, jsou teflonové nádoby oblíbeny zejména při analýze silikátových materiálů. Vyrábí se z něj kádinky, kelímky, misky apod. Podobné vlastnosti jako teflon má polytrifluorchlorethylen.

2.1.5. Korek a pryž

Z korku se vyrábějí především zátky či podložky pod baňky. Je pružný, dosti odolný vůči chemikáliím. Poškozuje ho koncentrovaná kyselina dusičná i sírová, halogeny a koncentrované roztoky. Otvory do korkových zátek se vrtají korkovrtem. V případě vrtání gumových zátek navlhčíme vrtané místo glycerolem.


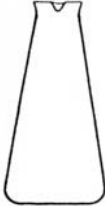


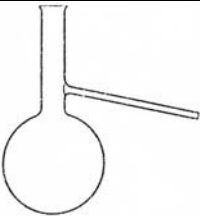


Vulkanizovaný kaučuk, čili pryž se v laboratoři používá ve formě hadic a zátek. Tenkostěnné pryžové hadice slouží k vedení vody a zemního plynu a pro spojování různých aparatur. Pryžové výrobky jsou poškozovány působením halogenů, halogenovodíků, oxidačních činidel, kyseliny dusičné, organických rozpouštědel a řady dalších organických sloučenin. Pryž také stárne působením světla a vzduchu. Vrtání otvorů do pryžových zátek se provádí stejným způsobem jako u zátek korkových. Při vsouvání skleněných trubic do korkových a gumových zátek je třeba dbát jisté opatrnosti. Konce trubic musí být vždy otaveny a potřeny glycerolem.










2.1.6. Čistění skla

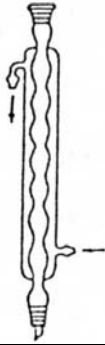
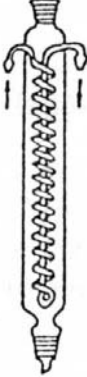
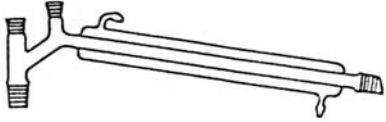

Sklo a porcelán čistíme ihned po ukončení práce. Mechanické nečistoty, na příklad prach, se odstraní ze skla proudem vody a kartáčkem. Kotelní kámen, který se někdy usazuje na stěnách







nádob, se odstraní zředěnou kyselinou chlorovodíkovou. Zbytky po anorganických látkách se odstraňují vodou nebo zředěnými roztoky minerálních kyselin (chlorovodíkové nebo dusičné), k odstranění nečistot organického původu někdy postačí teplá voda se saponátem. Pokud nejsou uvedené způsoby mytí skla úspěšné, použije se tzv. chromsírové směsi, připravené rozpuštěním 50 g dichromanu draselného v 250 ml koncentrované kyseliny sírové. Je ovšem možno použít i roztok o koncentraci nižší. S chromsírovou směsí je třeba pracovat opatrně, protože se jedná o silnou žíravinu. Nelze také do ní lít vodu. Po umytí chromsírovou směsí se nádobka několikrát vypláchne destilovanou vodou.







Tabulka II - Chemické sklo

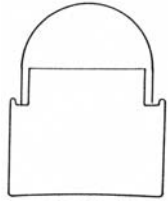
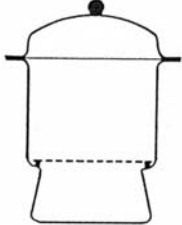
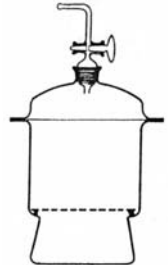
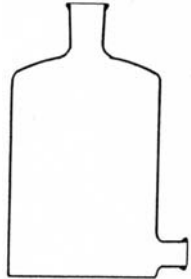
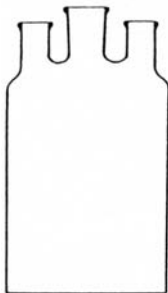

CHEMICKÉ SKLO	
1. VARNÉ SKLO	
A) KÁDINKY	
kádinka nízká	
kádinka podle Phillipse	
kádinka vysoká	
B) BAŇKY	
baňka Erlenmeyerova (baňka kuželová)	
baňka frakční s odvodní trubicí dole	
baňka sublimační	
baňka titrační	

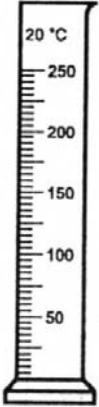
baňka varná s kulatým dnem	
baňka varná s plochým dnem	
zábrusová baňka destilační s dlouhým hrdlem	
zábrusová baňka destilační s krátkým hrdlem	
zábrusová baňka trojhrdlá	
zábrusová varná baňka s plochým dnem	
C) ZKUMAVKY	
zkumavka	
zkumavka odsávací	
zkumavka těžkotavitelná	




D) CHLADIČE	
chladič kuličkový (Allihnův)	
chladič spirálový (Dimrothův)	
chladič Claisenův	
chladič přímý (Liebigův)	




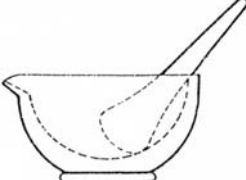
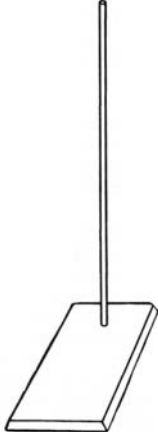



chladič vzdušný	
E) ALONŽ	
alonž	
F) U-TRUBICE	
U-trubice	
2. SKLO TECHNICKÉ	
A) DĚLICÍ NÁLEVKY	
dělicí nálevka hruškovitá	
dělicí nálevka kulovitá	
dělicí nálevka válcová	


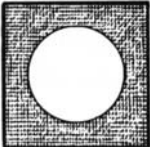
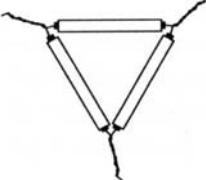
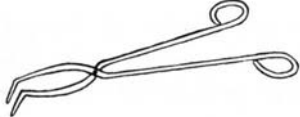


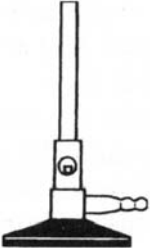

B) STŘIČKY	
stříčka z plastické hmoty	
stříčka skleněná	
C) PROMÝVACÍ BAŇKA	
promývací baňka	
D) ODSÁVACÍ BAŇKA	
odsávací baňka	
E) NÁLEVKY	
nálevka	
nálevka Büchnerova	

F) EXSIKÁTORY	
exsikátor podle Fresenia	
exsikátor podle Scheiblera	
exsikátor vakuový	
G) ZÁSOBNÍ LÁHVE	
zásobní láhev s hrdlem a tubusem u dna	
zásobní láhev se třemi hrdly nahoře	
zásobní láhev širokohrdlá se zabroušenou zátkou (prachovnice)	

zásobní láhev úzkohrdlá bez zátky	
zásobní láhev úzkohrdlá se zabroušenou zátkou (reagenční láhev)	
H) KRYCÍ SKLA	
hodinové sklo	
Petriho miska	
3. ODMĚRNÉ SKLO	
A) ODMĚRNÉ VÁLCE	
odměrný válec	
B) ODMĚRNÉ BAŇKY	
odměrná baňka	

C) PIPETY	
pipeta nedělená	
pipeta dělená	
D) BYRETY	
byreta s rovným kohoutem	

byreta s postranním kohoutem	
4. PORCELÁNOVÉ NÁDOBÍ	
A) ODPAŘOVACÍ MISKA	
B) KELÍMEK S VÍČKEM	
C) TŘECÍ MISKA S TLOUČKEM	
5. LABORATORNÍ POMŮCKY	
A) STOJAN	
B) DRŽÁK A SVORKA	
držák	
svorka	
C) ŽELEZNÝ KRUH	

D) TROJNOŽKA	
E) SÍTKA S KERAMICKOU VLOŽKOU	
F) TROJHRAN	
G) CHEMICKÉ KLEŠTĚ	
H) DRŽÁK NA ZKUMAVKY	
I) LŽIČKA NA CHEMIKÁLIE	
J) KAHANY	
kahan Bunsenův	
kahan lihový	

kahan Meckerův	
kahan Tecluho	

2.2. Základní chemikálie, rozpouštědla

2.2.1. Čistota chemikálií

Výchozí látky pro chemické reakce mohou být kapaliny, tuhé látky, plyny nebo jejich směsi. Aby chemický pokus byl reprodukovatelný, musí být prováděn s definovanými chemickými látkami. U obchodních preparátů je kvalita látky zaručena výrobcem a na obalu je označen stupeň čistoty. Podle stupně čistoty se u nás chemikálie zařazují do tří skupin:

- I. Zvláště čisté
- II. Chemicky čisté, pro analýzu čisté
- III. Technické

Je-li třeba zdůraznit u některé chemikálie, že se používá pro určitý účel nebo že obsahuje některé nečistoty, doplní se tímto údajem označení čistoty. Pro chemickou práci volíme takovou čistotu základních chemikálií, která je nezbytně nutná a hospodárná. Látky zvláště čisté a pro analýzu (p.a.) používáme hlavně pro analytické práce.

Pro označení stupně čistoty chemikálií se používá označení a zkratky (ČSN 650 102) uvedené v následující tabulce III:

Tabulka III - Označení a zkratky pro označení stupně čistoty chemikálií

<i>Skupina</i>	<i>Podskupina</i>	<i>České označení</i>	<i>Zkratka</i>	<i>Latinské označení</i>	<i>Zkratka</i>
I.	1	zvláště čistý	zv.č.	purissimus speciale	puriss. sp.
II.	2	chemicky čistý	ch.č.	purissimus	puriss.
	3	pro analysu	p.a.	per analysi	p.a.
	4	čistý	č.	purum	pur.
III.	5	čištěný	čištěný	depuratum	depur.
	6	technický	techn.	technicum	tech.
	7	surový	sur.	crudum	crud.

2.2.2. Uchovávání chemikálií

Abychom zabránili působení vzdušného kyslíku, vlhkosti a oxidu uhličitého na chemikálie, uchováváme je v zábrusových reagenčních lahvích (kapaliny) nebo v prachovnicích (tuhé látky). Látky, které se rozkládají působením světla, se uchovávají v hnědě nebo modře zbarvených nádobách. Každá chemikálie musí být označena štítkem, aby nemohlo dojít k záměně.

2.2.3. Organická rozpouštědla

Při organických reakcích se neobejdeme bez organických rozpouštědel, která se používají jako reakční prostředí, ke krystalizaci, k promývání a čištění produktů reakce, k izolaci produktů atd. Jedná se většinou o individuální organické sloučeniny, které mohou být definovány bodem varu, hustotou apod. Hlavními typy rozpouštědel jsou uhlovodíky, alkoholy, halogenderiváty, z ostatních skupin organických sloučenin se setkáváme v organické laboratoři např. s diethyletherem, acetonem, sirouhlikiem, kyselinou octovou, octanem ethylnatým. Někdy se používají směsi uhlovodíků (petrolether, benzin). Před použitím je někdy nutno rozpouštědla předestilovat.

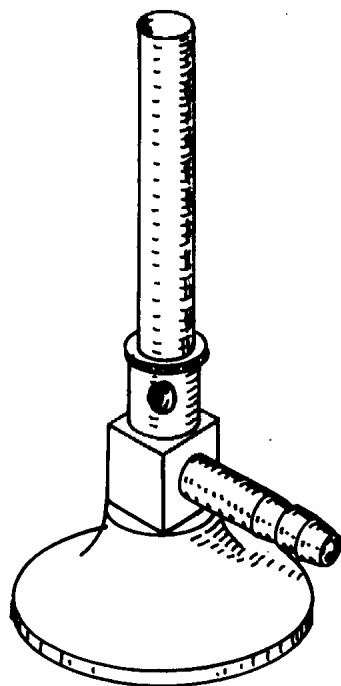
Použití rozpouštědla jako reakčního prostředí vyžaduje, aby se složky reakční směsi ve zvoleném rozpouštědle rozpouštěly a reakce probíhala v homogenním prostředí. Při práci s organickými rozpouštědly je nutno mít na paměti, že převážná většina z nich patří mezi hořlaviny I. třídy a podle toho je třeba s nimi zacházet.

3. BĚŽNÉ OPERACE V CHEMICKÉ LABORATOŘI

3.1. Zahřívání

3.1.1. Plynové kahany

Zahřívání je jednou z nejdůležitějších operací v chemické laboratoři. Látky zahříváme při rozpouštění, tavení, odpařování, destilaci apod. Zdrojem tepla jsou nejčastěji plynové kahany, méně často elektrické vařiče. Nejčastěji používané typy hořáků jsou Bunsenův (obr. 1), Tecluho (obr. 2) a Meckerův (obr. 3).



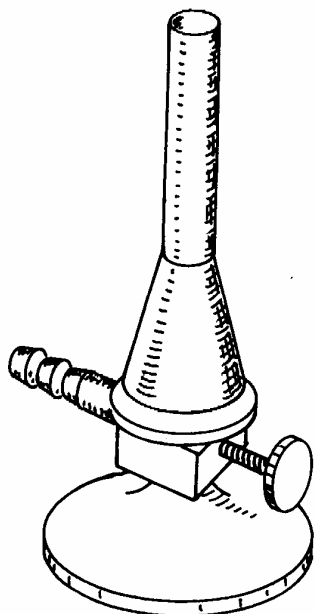
Obr. 1 - Bunsenův hořák

Na charakter plamene a jeho teplotu má podstatný vliv množství vzduchu, přiváděné do směšovací komory hořáku. Pokud je přívod vzduchu uzavřen, získá se žlutý plamen svítivý, který obsahuje značné množství nespáleného uhlíku a má poměrně nízkou teplotu. Spalováním plynu s dostatečným množstvím vzduchu získáme plamen nesvítivý, který má podstatně vyšší teplotu a který také při práci používáme.

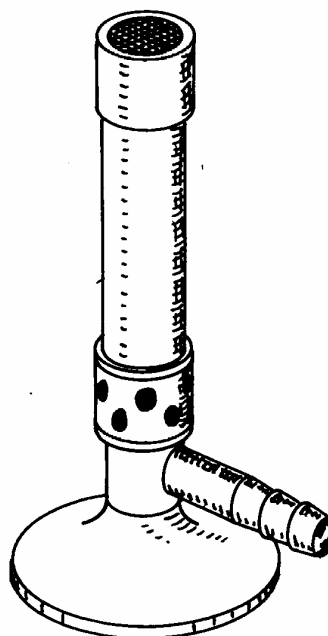
Přívod vzduchu do Bunsenova a Meckerova hořáku se reguluje otáčením prstence s otvory, který je umístěn na spodní části hořákové trubice. U Tecluho kahanu je přívod vzduchu regulován horizontálním kotoučem, umístěným pod hořákovou trubicí. U tohoto kahanu je možno také regulovat množství plynu, přiváděného do hořákové trubice šroubem, umístěným na podstavci kahanu.

Na hořákovou trubicí Meckerova kahanu je nasazena mřížka, jejímž účelem je rozdělit vnitřní kužel plamene na řadu malých kuželíků, takže se z plamene prakticky odstraní redukční prostor o nízké teplotě. Nejvyšší teplota plamene u Bunsenova a Tecluho kahanu je cca 1570 °C, u Meckerova 1770 °C.

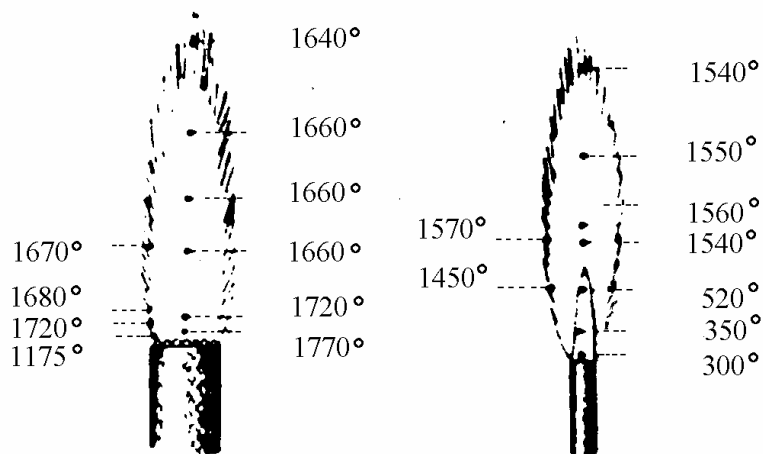
Rozložení teplot v nesvítivém plameni Bunsenova hořáku je na obr. 4. Zapalování kahanů se provádí tím způsobem, že se nejprve uzavře přívod vzduchu a po několika vteřinách se plyn nad kahanem zapálí. Pak teprve se otevřením přívodu vzduchu upraví plamen na žádaný tvar. Je-li množství přiváděného vzduchu větší než odpovídá množství plynu, vskočí plamen do hořákové trubice a plyn hoří přímo u trysky, což se projevuje charakteristickým zvukem a zahříváním kahanu. V tomto případě je nutno uzavřít přívod plynu i vzduchu a pak teprve kahan znovu zapálit.



Obr. 2 - Tecluho hořák



Obr. 3 - Meckerův hořák



Obr. 4 - Rozložení teplot v plameni Bunsenova hořáku

3.1.2. Vodní, olejové a pískové lázně

Nehořlavé kapaliny můžeme zahřívát přímo na síťce nad plamenem kahanu. K zahřívání hořavin však musíme vždy z bezpečnostních důvodů používat nepřímého ohřevu na vodních, olejových nebo pískových lázních. Tento způsob ohřevu používáme také v případech, kdy chceme zajistit rovnoměrné zahřívání látek, nebo provádět zahřívání při zcela určité teplotě.

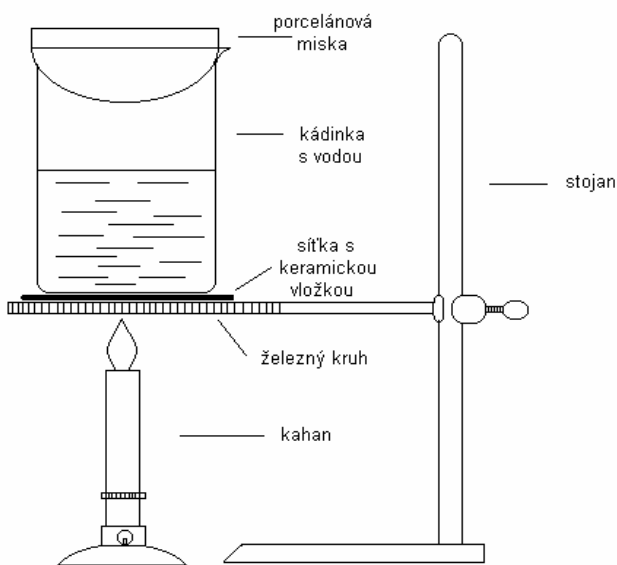
Při zahřívání do teploty 100 °C používáme vodní lázeň, kterou vyhříváme plamenem nebo elektricky. Průmyslově vyráběné vodní lázně (obr. 5) mají i regulaci teploty. Vodní lázeň si však můžeme snadno připravit z hrnce nebo kádinky naplněné vodou (obr. 6).



Obr. 5 - Vodní lázeň

K dosažení vyšších teplot (100–200 °C) slouží lázně olejové, k jejichž plnění používáme oleje s vysokým bodem vzplanutí. Olej v lázni nesmí dosahovat až po okraj nádoby, aby při zahřívání nepřetekl.

Nebezpečím při práci s olejovými lázněmi je jejich znečištění vodou. Kapky vody v horké olejové lázni klesnou ke dnu, zde se vypařují a způsobují prskání a vystřikování oleje, které může skončit prudkým vykypěním lázně a opařením či požárem. Olejovou lázeň, která obsahuje vodu, upravíme pro další použití tak, že ji zahříváme delší dobu při teplotě 100 až 110 °C za občasného míchání a nakonec pomalu vyhřejeme ke 200 °C. Totéž činíme i s novou olejovou lázní. Ihned po skončení zahřívání je třeba zahřívanou baňku vyjmout z lázně a olej nechat okapat.



Obr. 11 - Improvizovaná vodní lázeň

Pro teploty do 200 °C se rovněž používají lázně parafinové.

Pro zahřívání na teploty vyšší než 200 °C slouží lázně pískové nebo kovové. Písková lázeň se připraví jednoduchým způsobem z kovové misky, která se naplní jemným pískem. Na kovové lázně se používají nízko tající slitiny, jako Woodův kov s bodem tání 60 °C. Lze jimi dosáhnout

teploty 300 °C (i vyšší). Je důležité vyjmout po skončení zahřívání baňku z lázně dříve, než kov ztuhne.

Pro všechny druhy lázní, ať již jsou to lázně kapalinové či z tuhých hmot, platí zásada, že baňka má být ponořena do lázně tak, aby hladina lázně i hladina kapaliny v baňce byly přibližně ve stejné výši.

3.1.3. Žíhací pece

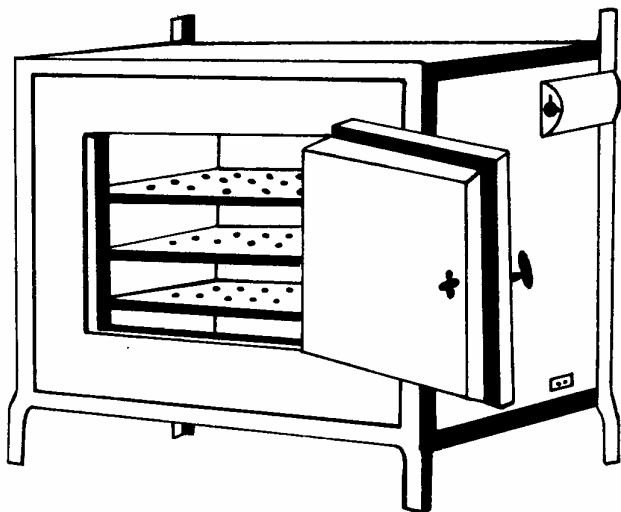
Pro žíhání látek při vyšších teplotách (300–1000 °C) se často používají elektricky ohříváné kelímkové nebo muflové pece.

3.2. Sušení

V chemii se často setkáváme s úkolem odstranit vlhkost, která je obsažena téměř v každé látce. Vhodný způsob sušení volíme hlavně podle vlastností dané látky. Sušenou látku vždy tyčinkou rozložíme na co největší plochu, případně rozdrtíme tyčinkou hrudky, které zadržují vlhkost a znesnadňují sušení.

Nejjednodušším způsobem je sušení na vzduchu, kdy látku v misce nebo na filtračním papíru ponecháme volně schnout. Sušení na vzduchu můžeme urychlit použitím infralampy.

V laboratořích se k sušení běžně používá elektrických sušáren (obr. 7), které obvykle mají zabudovaný regulátor sušící teploty. V sušárnách můžeme sušit pevné látky s výjimkou hydrátů, které ztrácejí při energičtějším sušení krystalovou vodu.



Obr. 7 - Laboratorní elektrická sušárna

K vysoušení slouží dále exsikátory (obr. 8). Jsou to silnostěnné skleněné nádoby se zabroušeným skleněným víkem a se silně hygroskopickou látkou na dně. V těchto nádobách uchováváme látky, které chceme chránit před vzdušnou vlhkostí nebo které chceme zbavit posledních stop vlhkosti.

Jako sušící médium do exsikátoru se nejčastěji používá silikagel, koncentrovaná kyselina sírová, bezvodý chlorid vápenatý nebo oxid fosforečný.

Silikagel je gel kyseliny křemičité, který má schopnost absorbovat vzdušnou vlhkost. Jako indikátor vlhkosti se obvykle přidává k silikagelu stopa chloridu kobaltnatého, který je v bezvodé

formě modrý a při hydrataci přechází jeho barva na růžovou. Silikagel, nasycený vlhkostí a tedy neúčinný, má barvu růžovou. Lze jej regenerovat vysoušením v sušárně při teplotě 150 °C, až se jeho barva změní na modrou.



Obr. 8 - Exsikátor

Chlorid vápenatý přichází do laboratoří obvykle jako dihydrát $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a je nutno jej před použitím jako exsikačního prostředku zbavit krystalové vody. Chlorid vápenatý rozdrtíme v misce na malé kousky, vysypeme do železné misky a zahříváme nad plamenem, zprvu nad svítivým, pak nad nesvítivým. Přitom zpočátku chlorid vápenatý taje ve své krystalové vodě. Zahříváme jej tak dlouho za občasného promíchání tyčinkou, až odstraníme veškerou vodu, a tím je připraven k použití v exsikátoru.

3.3. Chlazení

Při některých chemických reakcích je třeba pracovat při nízkých teplotách a reakční směs je nutno chladit. Nejobvyklejším prostředkem je studená voda, do níž se ponoří reakční nádoba nebo se chladí proudem studené vody pod vodovodem. Je třeba pracovat s tenkostěnnými nádobami, které snášejí dobře náhlé změny teploty.

Máme-li pracovat při teplotách kolem 0 °C a nižších, používáme k chlazení tzv. mrazících směsí. Obklopujeme jimi chlazenou reakční nádobu. Jako mrazící směs lze použít na příklad směs ledu a chloridu sodného v poměru 10 : 3, se kterou lze dosáhnout až -20 °C. Směsí ledu a hexahydrátu chloridu vápenatého v poměru 7 : 10 lze dosáhnout až -55 °C.

Chlazení na teploty -70 °C lze dosáhnout tuhým oxidem uhličitým (tzv. "suchý led") nebo jeho smícháním s některými organickými rozpouštědly, např. diethyltherem.

Dlouhodobé chlazení preparátů a reakčních směsí se obvykle provádí v chladničkách, chladičích pultech a mrazících boxech, ve kterých je možno udržovat teplotu až -18 °C.

3.4. Příprava roztoků

Způsob přípravy roztoků záleží na tom, pro jaké účely roztok připravujeme. Roztoky pro běžné chemické reakce, pro preparativní úkoly apod., nemusí mít zpravidla zcela přesnou koncentraci. Tyto roztoky připravujeme tak, že na technických vahách navážíme vypočtené množství látky, které pak v kádince rozpustíme v odměřeném objemu rozpouštědla (rozpouštědlo v tomto případě odměřujeme odměrným válcem).

Pro některé účely (hlavně analytické) však potřebujeme roztoky o přesné koncentraci. V tomto případě navážíme látku na analytických vahách, rozpustíme v kádince v malém

množství rozpouštědla a roztok přelijeme beze zbytku do odměrné baňky daného objemu. Kádinku ještě vypláchneme rozpouštědlem do odměrné baňky, roztok vytemperujeme na 20 °C a doplníme ke značce rozpouštědlem.

Při přípravě roztoků kapalných látek (např. H_2SO_4 , HCl), které se obtížně navažují, je výhodné zjistit hustotu kapaliny, přepočítat hmotnost na objem a k ředění odměřit vypočtený objem kapaliny. Rozpouštění pevných látek je možno urychlit mírným zahřátím a mícháním směsi. Rychlost rozpouštění je také značně závislá na velikosti částic rozpouštěné látky. Proto před rozpouštěním se látka rozmělní v porcelánové misce.

3.5. Srážení

Pochody, při nichž dochází k vylučování tuhé, málo rozpustné látky z roztoku označujeme jako srážení. V chemii se srážecích reakcí často používá k přípravě chemicky čistých látek. V analytické chemii se srážení používá jako dělicí či důkazové metody.

Charakter sraženiny můžeme ovlivnit podmínkami, při kterých srážení provádíme. Srážením za tepla obvykle vznikají sraženiny, které se lépe filtrují. Podobný účinek má i přítomnost elektrolytů v roztoku. Vzniku hrubozrnných a tím dobře filtrovatelných sraženin lze dosáhnout stáním sraženiny ve styku s původním roztokem.

Srážení kapalinou provádíme obvykle v kádinkách, přičemž srážecí roztok opatrně přiléváme po tyčince za stálého míchání.

Srážení plynem provádíme zpravidla v baňkách, do nichž se plyn zavádí skleněnou trubičkou, sahající až ke dnu nádoby.

Kontrola úplného vysrážení se provede následujícím způsobem: sraženinu necháme usadit ke dnu nádoby, malé množství kapaliny nad ní odsajeme do zkumavky a přidáme malé množství srážedla. Jestliže se již netvoří sraženina, je srážení ukončeno.

3.6. Dekantace

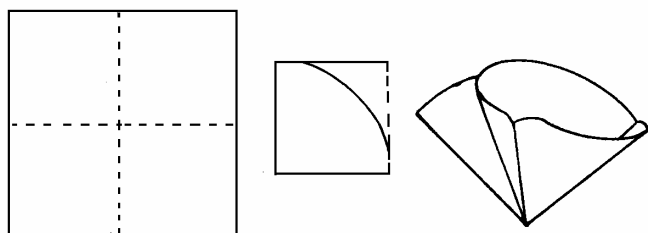
Dekantace slouží k promývání většího množství nerozpustné látky a jejím vhodným provedením lze velmi urychlit i průběh filtrace. Sraženinu necháme v prostředí matečného louhu sednout ke dnu, čistou tekutinu odlijeme nebo odsajeme pipetou. K sedlině pak přidáme promývací kapalinu, rozmícháme, necháme opět usadit a znovu odsajeme čirý roztok nad sraženinou. Tento postup opakujeme 3–4x. Po posledním usazení sraženiny přelijeme na filtr nejdříve čirý roztok a teprve potom vpravíme na filtr sraženinu se zbytkem promývací kapaliny.

3.7. Filtrace

Filtrace je pochod, při kterém se odděluje kapalná fáze od fáze tuhé. Kapalina prochází filtračním prostředím, zatímco částice tuhé látky, které mají větší průměr, než je průměr pórů filtračního prostředí, jsou jím zachycovány. Filtrační materiál je určován chemickým charakterem

suspenze, velikostí částic, atd. Rychlost filtrace je závislá na velikosti částic filtrované látky, velikosti pórů, teplotě filtrovaného roztoku a tlaku.

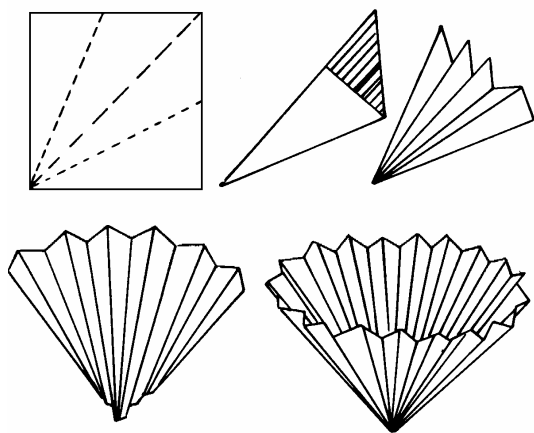
K filtraci se v chemické laboratoři používají filtrační papíry a filtrační kelímky skleněné nebo porcelánové.



Obr. 9 - Postup při skládání hladkého filtru

a) Filtrační papír, vložený do filtrační nálevky je nejběžnějším filtračním zařízením v chemické laboratoři. Filtrační papír, používaný k běžným účelům je dodáván ve formě archů, kotoučů, nebo v podobě skládaného filtru. Pokud máme k dispozici papír v arších, je třeba z něj vystříhnout čtverec odpovídající velikosti, ten se přeloží na čtyři čtvrtky a okraje sestříhnou do kruhovitěho výseku. Rozevřením takto upraveného papíru vznikne kužel, který vložíme do filtrační nálevky. Postup přípravy filtru je na obr. 9.

Pro svou větší plochu filtruje rychleji tzv. skládaný filtr. Výše popsaný složený filtrační papír rozložíme v polokruh a vějířovitě skládáme od středu k obvodu, jak je znázorněno na obr. 10. Velikost filtračního papíru volíme tak, aby jeho okraj dosahoval nejvýše 1 cm pod okraj nálevky.

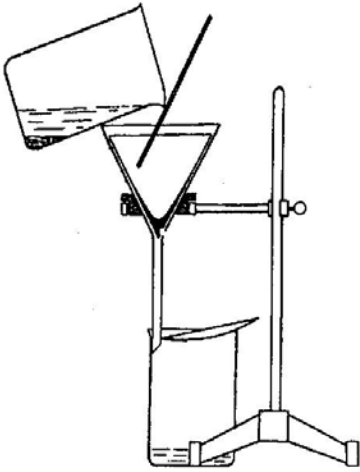


Nálevku s filtrem vkládáme do kruhu upevněného na železný stojan a pod stonek umístíme nádobu na zachycení filtrátu tak, aby se stonek nálevky dotýkal stěny nádoby. Suspenzi vléváme na filtr opatrně po tyčince, kterou ve vhodném úhlu přiblížíme ke stěně filtru (obr. 11). Při vlévání suspenze na filtr dbáme, aby kapalina dosahovala nejvýše 0,5 cm pod okraj filtru.

Filtrační papír se nehodí k filtraci silně kyselých, silně alkalických nebo silně oxidujících roztoků.

Obr. 10 - Postup při přípravě skládaného filtru

K filtraci za sníženého tlaku, která je podstatně rychlejší, se používá porcelánových Büchnerových nálevek, které se upevňují do hrdla odsávací baňky (obr. 12).



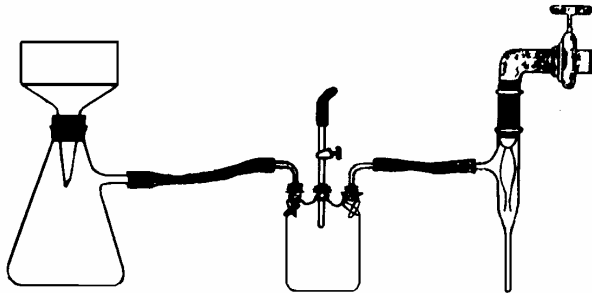
Na dírkované dno nálevky se vkládá kruh filtračního papíru, který zakrývá její dno. Jeho průměr musí být o málo menší, než vnitřní průměr nálevky. Filtrační papír v nálevce před filtrací skropíme vodou, aby se přisál ke dnu. Vzduch z odsávací baňky odsáváme vývěvou.

Ve vážkové analýze se používají speciální bezpopelové kvantitativní filtrační papíry, které po spálení zanechávají zanedbatelný zbytek. Tyto filtrační papíry jsou dodávány v kotoučích různých velikostí a s různou hustotou pórů. Při volbě velikosti papíru se řídíme množstvím sraženiny: nemá jí být na filtru více než jedna třetina objemu filtru.

V současné době se na trh dodává mnoho druhů filtračního papíru s různou porozitou.

Obr. 11 - Vlévání kapaliny na filtr

Volba druhu filtračního papíru je dána charakterem sraženiny.



Obr. 12 - Zařízení pro filtraci za sníženého tlaku

Tabulka III - Druhy filtračních papírů

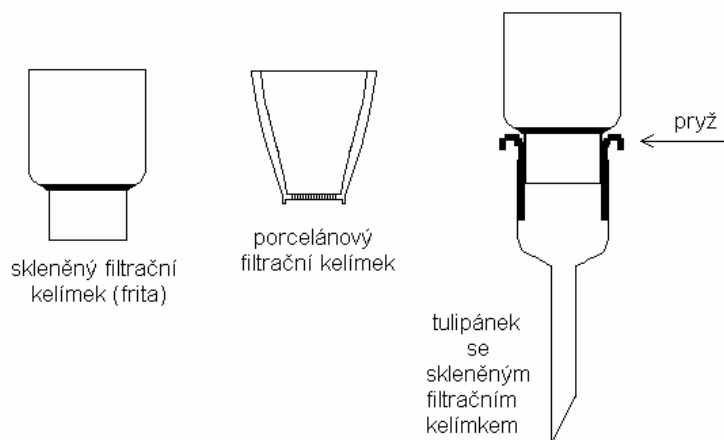
Schleicher–Schüll	Macherey–Nagel	Whatman	Fischer	Filtrak	
589/1 (černá) >12–25 μm* 12 s*	MN 640w 9 s	41 20 μm	F11 20–25 μm 10 s	388	Hrubě vločkovité sraž. Fe(OH) ₃ , Al(OH) ₃ , Cr(OH) ₃ , CuS, CoS, FeS, SiO ₂
589/2 (bílá) 4–12 μm 35 s	MN 640m	40 8 μm	F12 16 μm 20 s	389	Sb ₂ S ₃ , Ag ₂ S, CdS, MnS, PbCrO ₄ , Mg(NH ₄)PO ₄ , CaC ₂ O ₄ (sraž. za horka)
589/4 (žlutá) 4–7 μm 38 s		44 3 μm	F 13 8 μm 50 s		přírodní látky, anylýza tuků
589/5 (červ.) 2–4 μm 90 s	MN 640md 55 s	40 8 μm	F13 8 μm 50 s	392	BaSO ₄ , BaCrO ₄ , CaC ₂ O ₄
589/6 (zelená) 2–4 μm	MN 640dd			390	BaSO ₄ , PbSO ₄
589/3 (modrá) <2 μm 200 s	MN 640dd 140 s	42 2.5 μm	F 15 3 μm 180 s	391	BaSO ₄ , PbSO ₄ , Cu ₂ O, ZnS, NiS

* Časová hodnota udává, za jak dlouho proteče přes filtr 10 ml destilované vody; údaj μm tloušťku filtru

b) Velmi výhodná je filtrace pomocí filtračních kelímků skleněných (frit) nebo porcelánových. Jsou to kelímky s porézním dnem různé hustoty a jejich použití se řídí stejnými zásadami, jako u filtračních papírů. V porcelánových kelímcích je možno sraženiny žíhat (snášejí teploty do cca 1100 °C), v kelímcích skleněných pouze sušit (obr. 13).

Při použití filtračních kelímků se pracuje za sníženého tlaku (obr. 13). Kelímek se vloží do skleněného nástavce (tzv. tulipánku) s pryžovým prstencem.

Po odfiltrování je nutno sraženinu na filtru promýt. Provádí se to tím způsobem, že vedeme ze stříčky tenký proud promývací kapaliny na stěnu filtru ve spirále od horního okraje filtru a tím sraženinu rozvířujeme. Při promývání platí



Obr. 13 - Filtrační kelímky

Bunsenovo pravidlo, že promývání je dokonalejší tehdy, použijeme-li častěji malých množství promývací kapaliny, než kdybychom použili jedenkrát relativně velké množství.

Při filtraci i promývání je třeba dbát, aby suspenze nebo roztok na filtru byly vždy nejvýše 5 mm od okraje filtru. Jako promývací roztok se používá voda, zředěný roztok srážedla, zředěný roztok elektrolytu (na příklad NH_4NO_3), aceton apod. podle požadavků metody.

K filtraci velmi jemných nebo koloidních částic jsou určeny membránové filtry, zhotovené z celulosy nebo jejích derivátů, polyvinylchloridu aj. Tyto filtry mají velikost pórů 0,01–10 μm (viz tab. IV). Při filtraci se používá přetlaku ne podtlaku.

Tabulka IV – Velikosti pórů ve fritách

Označení frit podle velikosti pórů						
Označení	S 0	S 1	S 2	S 3	S 4	S 5
Velikost pórů v μm	200–100	100–50	50–20	20–10	10–5	1,5–1

3.8. Sušení a spalování sraženin

Sušením se ze sraženiny odstraňuje vlhkost. Provádí se běžně v elektrických sušárnách při teplotách, které udává metoda (obvykle 60–150 °C). Předsoušení sraženin, tj. sušení sraženin před žiháním, se provádí v sušárnách, na asbestové síťce nad malým plamenem apod.

Žihání sraženin ve filtračních kelímcích se provádí buď na přímém plameni, v ochranném kelímku nebo v elektrické peci. Jde-li o žihání sraženin, které se během žihání rozkládají, je třeba nejprve při nižší teplotě provést rozklad a teprve po rozkladu žihání. Jestliže byla filtrace prováděna papírem, je třeba před žiháním nejprve papír zpopelnit a pak zbytek v kelímku nebo v elektrické peci vyžít. Provádí se následujícím způsobem: filtrační papír se sraženinou se opatrně vyjme z filtrační nálevky, sbalí, přeloží a vloží do předem vyžíhaného zváženého kelímku (porcelánového, platinového apod.). Filtrační papír se sraženinou se předsuší v sušárně nebo opatrně nad malým plamenem (není-li nebezpečí redukce). Pak se kelímek umístí v šikmé poloze na porcelánovém trianglu a zahřívá se mírným plamenem. Přitom dochází k zuhelnování papíru. Papír při této operaci nesmí hořet. Když přestanou unikat dýmy, zvýší se teplota a kelímek se vyžihá nad plamenem nebo v elektrické peci do konstantní váhy. V některých případech, kdy by mohlo při spalování dojít k redukci, se po vysušení sraženina odsype z filtračního papíru na černý lesklý papír, filtrační papír se spálí v porcelánovém kelímku a pak teprve (eventuelně po oxidaci zbytku po spalování) se přidá hlavní podíl sraženiny a vyžihá.

Sraženiny se po sušení nebo vyžihání nechávají vychladnout v exsikátoru se silikagelem, CaCl_2 , H_2SO_4 , P_2O_5 apod., kde jsou chráněny před vzdušnou vlhkostí.

3.9. Krystalizace

Krystalizací nazýváme pochod, při němž se látka z taveniny, z roztoku nebo z par vylučuje v krystalickém stavu. V běžné laboratorní práci se nejčastěji setkáváme s krystalizací z vodných roztoků.

3.9.1. Způsoby krystalizace

Rozpouštěnou látku je možno přivést ke krystalizaci těmito způsoby:

ochlazením roztoku - připravíme si za tepla nasycený roztok, který pak ochladíme. S klesající teplotou klesá ve většině případů i rozpustnost látek, takže se vyloučí v pevném stavu množství látky, odpovídající rozdílu její rozpustnosti při dvou různých teplotách

odpařováním rozpouštědla - z roztoku látky se nechá odpařit rozpouštědlo, aby vznikl nasycený roztok. Odpaření se urychlí zahříváním roztoku na vodní lázni

srážením v roztoku - krystalizace se vyvolá přidáním rozpouštědla, v němž je daná látka méně rozpustná, a která se s původním rozpouštědlem dobře mísí. Velikost vyloučených krystalů je závislá na rychlosti krystalizace. Dokonale vyvinuté krystaly získáme krystalizací volným chladnutím v bezprašné atmosféře. Při rychlém ochlazení roztoku, nasyceného za tepla (rušené krystalizaci) získáme drobné krystaly, které jsou však obvykle čistší, než při krystalizaci volné.

3.9.2. Příprava roztoku ke krystalizaci

Z množství látky, jež máme překrystalizovat, vypočteme podle údajů v tabulkách množství rozpouštědla, potřebného k přípravě roztoku, nasyceného při žádané teplotě. Není-li rozpustnost látky známa, zjistíme množství rozpouštědla potřebného k přípravě nasyceného roztoku pokusně. K dané látce v kádince přidáváme za dané teploty za stálého míchání tyčinkou rozpouštědlo po malých dávkách tak dlouho, až se všechna látka rozpustí. Získaný roztok zfiltrujeme a ponecháme krystalovat. Máme-li krystalovat roztok neznámé koncentrace, zfiltrujeme jej a pak jej zahustíme ke krystalizaci odpařováním na vodní lázni.

3.10. Váhy a vážení

3.10.1. Popis vah

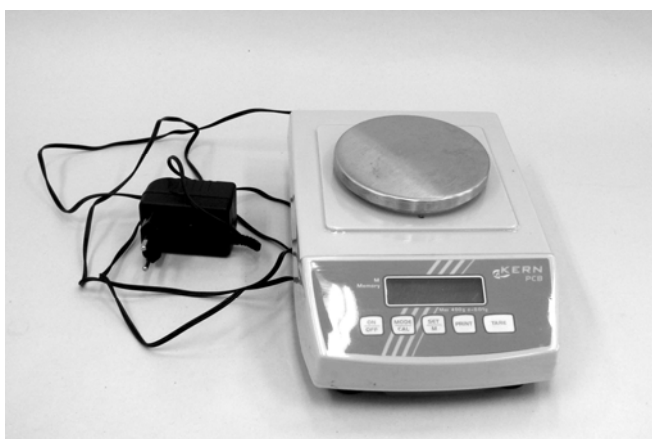
K základním operacím v laboratoři patří vážení chemikálií a vzorků. Podle požadované přesnosti se používají dva typy vah:

1. **váhy technické** - slouží pro orientační vážení, váží s přesností 10^{-2} g,

2. **váhy analytické** - pro přesné navážky, váží s přesností 10^{-4} g (mikroanalytické váhy s přesností až 10^{-6} g).

Dříve používané technické váhy jsou dnes v laboratořích zastoupeny tzv. rychlovahami - předvážkami (obr. 14). Přesnost vážení na rychlovahách je stejná jako u vah technických, vážení je však podstatně rychlejší a jednodušší. Vážený předmět se položí na misku vah a na stupnici na přední straně vah se přímo odečítá hmotnost tělesa.

Pro přesné navážky se v současné době používají elektronické váhy (obr. 15).



Obr. 14 - Předvážky



Obr. 15 - Analytické váhy

Na analytických vahách se navažuje dvěma způsoby:

A) Vážení přímé

- na misku vah nejdříve umístíme prázdnou lodičku
- po ustálení hodnoty na displeji vytárujeme (tlačítko TARE)
- poté opakovaně přidáváme či ubíráme navažovanou látku tak dlouho, až dosáhneme určené hmotnosti (s tolerancí $\pm 10\%$)
- veškeré manipulace s chemikáliemi provádíme mimo prostor vah
- odečteme na displeji hmotnost a celou navážku kvantitativně spláchneme pomocí stříčky do odměrné baňky

Tento způsob je vhodný, když potřebujeme navážít přesné množství látky (př. 1,5000 g)

B) Vážení diferenční

- na předvážkách zvážíme a vytárujeme navažovací lodičku
- na lodičku přidáme potřebné množství látky, kterou chceme navážít s přesností asi 0,01 až 0,1 g
- lodičku s předváženou látkou položíme na misku analytických vah a poznamenejeme si celkovou hmotnost (m_1)
- lodičku vyjmeme z prostoru vah, vysypeme do kádinky či baňky. Při tom nevadí, pokud na lodičce zbyly ulpělé krystalky látky,
- lodičku i s případnými zbytky látky opět vložíme na misku analytických vah a poznamenejeme si hmotnost (m_2)
- z rozdílu hmotností $m_1 - m_2$ zjistíme přesnou navážku vzorku

Diferenční vážení lze doporučit jako všeobecně vhodnější pro naprostou většinu postupů v chemické analýze.

Pro správné vážení platí několik zásad:

- váhy musí být umístěny v místnosti, kde nedochází k prudkým změnám teploty
- váhy musí být umístěny na stole, který nepodléhá otřesům a musí stát ve vodorovné poloze
- pokud nevážíme, musí být váhy zavřené a nezatížené
- odečtení hodnot provádíme pouze při zavřených vahách
- navažované látky nesmí přijít do styku s miskou, kapalné a těkavé látky vážíme v uzavřených váženkách
- váženku či jiné předměty klademe do středu misky
- vážené předměty musí mít teplotu vah
- hmotnost předmětu nesmí přesáhnout maximální zatížení vah
- v případě poruch hlásíme závadu vyučujícímu či technikovi, “neopravujeme“ sami!!!

3.10.2. Vážení na analytických vahách KERN

Váha se zapne stiskem ON/OFF. Po dosažení zobrazení 0.0000 je váha připravena k vážení. Vážený materiál se manuálně opatrně položí do středu misky vah. Uzavřeme dvířka vah. Po ustálení misky se hmotnost odečte na displeji.

3.10.3. Stanovení krystalové vody v hydrátu

Princip

Soli, obsahující ve svých krystalech krystalovou vodu (hydráty), tuto vodu ztrácejí při zvýšených teplotách a přecházejí na bezvodé soli.

Pomůcky a chemikálie

Síran měďnatý (modrá skalice) – $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, porcelánový žihací kelímek, exsikátor, triangel, stojan, kahan.

Pracovní postup

- čistý porcelánový kelímek žíhejte asi 5 minut nad mírným plamenem,
- vyžíhaný kelímek nechte vychladnout v exsikátoru a zvažte se na analytických vahách s přesností na 4 desetinná místa. Hmotnost vyžíhaného a vychladlého kelímku zaznamenejte,
- do kelímku nasypete přibližně 1 g modré skalice (kontrola na předvážkách) a přesnou hmotnost kelímku s navážkou zjistíte opět zvážením na analytických vahách,
- naplněný kelímek žíhejte až do vymizení modrého zbarvení,
- po vychladnutí v exsikátoru zjistíte hmotnost vyžíhaného kelímku,
- kelímek opět žíhejte asi 5 minut, nechte vychladnout a zvažte. Pokud rozdíl mezi dvěma váženými není větší než 0,005 g, pokus se ukončí. Informace o hmotnosti kelímku si vždy zaznamenávejte.

Pozn. Předměty vážené na jakýchkoli vahách musí být zcela chladné!

K teplotě kelímků na laboratorní teplotu používejte exsikátor.

Vypočítejte obsah krystalové vody a vyjádřete jej v %. Porovnejte dosažený výsledek s teoretickým obsahem zjištěným výpočtem ze vzorce.

$$M(\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}) = 249,6 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g/mol}$$

3.11. Odměrování objemu kapalin

V analytické chemii se používá k odměrování objemu kapalin skleněných tzv. odměrných nádob (viz tab. II, bod 3). Nejčastěji se používají odměrné válce, odměrné baňky, byrety a pipety.



Obr. 14 - Správné držení pipet

Odměrné válce slouží k přibližnému odměřování objemů, hlavně roztoků pomocných činidel, kde je daná přesnost postačující. Bývají děleny typicky v poměru 1 : 100 (tzn. válec o objemu 100 ml má dělení po 1 ml).

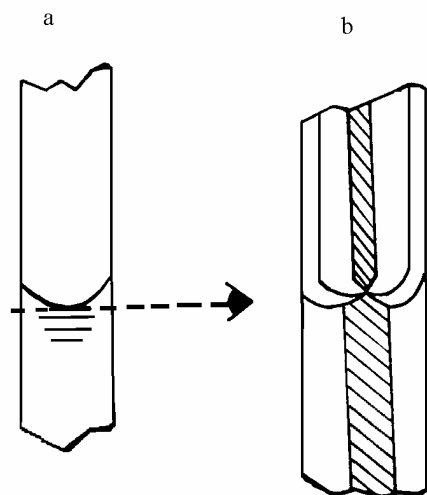
Odměrné baňky jsou skleněné baňky s úzkým hrdlem, s dobře těsnící zabroušenou nebo polyethylenovou zátkou. Na širší části baňky je označen její objem. Odměrné baňky jsou kalibrovány na dolítí, to znamená, že na baňce označený objem je realizován dolitím kapaliny k rysce na hrdle baňky. Doplnění po rysce se provádí tak, že ve výši oka se kruhová ryska jeví jako přímá, jíž se dotýká spodní okraj menisku. Při vylévání baňky nevyteče celý objem roztoku, jeho část zůstane lpět na stěnách baňky. Nejběžnější objemy baňek jsou 50, 100, 250, 500 a 1000 ml. Při přípravě roztoků v odměrných baňkách je nutno dbát, aby baňka byla doplňována k rysce při teplotě 20 °C. Odměrné baňky slouží k přípravě roztoků o přesné koncentraci a k přípravě zásobních roztoků.

Pipety jsou skleněné trubice kalibrované na vylití, tzn., že na pipetě označený objem volně vyteče ze svisle držené pipety. Kapalina, která zůstane ve špičce pipety, k tomuto objemu již nepatří (nesmíme ji vyfoukávat). Pipety jsou kalibrovány buď na jeden objem s jednou ryskou, nebo jsou dělené, kdy jsou na pipetě označeny ryskami mililitry nebo jejich zlomky. Pipetu plníme opatrným nasátím kapaliny pomocí balónku nebo nástavce nad rysku a postupným odpouštěním srovnáme dolní meniskus s ryskou. Pokud pipetujeme ústy, uzavřeme horní otvor ukazovákem (obr. 14) a pak opatrně kapalinu vypustíme, až se dolní část menisku zastaví na rysce a uzavřeme opět ukazovákem. Při vyprazdňování pipety přiložíme její dolní otvor ke stěně nádoby a necháme roztok volně vytéci. Odměrování nebezpečných kapalin (např. koncentrovaných kyselin) je možno provádět pomocí dávkovače (obr. 15).



Obr. 15 - Dávkovače

Byrety slouží k odměřování kapalin při titraci. Je to skleněná trubice, dělená po desetínách ml, s výpustí na dolním konci. Byrety jsou cejchovány též na vylití. Při titraci je zpravidla nutno počítat s tím, že kapalina nestéká v byretě stejnou rychlostí, po stěnách stéká pomaleji než uprostřed. Proto je třeba vypouštět roztok z byrety pomalu. Při odečítání objemu na byretě je nutné, aby oko bylo ve stejné výši jako meniskus kapaliny, čteme přitom objem, daný ryskou, jíž se dotýká spodní okraj menisku (obr. 16). Jen u neprůhledných kapalin odečítáme objem pomocí horního okraje menisku.



Obr. 16 - Odečítání objemu na byretě:

a – na normální byretě

b – na byretě se Schellbachovým pruhem

4. LABORATORNÍ ÚLOHY

4.1. Příprava čistých látek

4.1.1. Čištění soli krystalizací

Překrystalování většího množství látky - pentahydrát síranu měďnatého, heptahydrát síranu zinečnatého.

Princip

Technický preparát se rozpustí ve vodě a po zahuštění roztoku a po ochlazení se vyloučí krystaly soli.

Pomůcky a chemikálie

Technické váhy, třecí miska, kádinka 400–600 ml, stojan s kruhem a sítkou, kahan, filtrační nálevka, Büchnerova nálevka, odsávačka, porcelánová miska, filtrační papír.

Pracovní postup

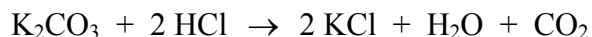
- k práci odvažte o 5 % méně látky, než odpovídá její rozpustnosti při 100 °C,
- nasypete se do kádinky a přidejte k ní 100 ml vody,
- za míchání tyčinkou zahřejte k varu, až se všechna látka rozpustí,

- za horka nasycený roztok zfiltrujte nálevkou na horkou filtraci do Erlenmeyerovy baňky,
- potom za protřepávání ochlaďte v proudu studené vody (pod vodovodem). Asi po 15 minutách chlazení odsajte vyloučené krystaly Büchnerovou nálevkou, přitom udusávejte krystaly obrácenou větší skleněnou zátkou a po odkapání matečného louhu promyjte krystaly dvakrát asi 5 ml ledové vody,
- promyté krystalky vyklepněte z nálevky na odváženou porcelánovou misku a po oddělení kruhového filtru vysušte v sušárně. Po vysušení zvažte,
- ze známé navážky a z hodnoty rozpustnosti (kterou vyhledáte v tabulkách) vypočtete nejdříve teoretický výtěžek a z něho procento výtěžku.

4.1.2. Příprava chloridu draselného

Princip

Chlorid draselný získáme reakcí uhličitanu draselného se zředěnou kyselinou chlorovodíkovou.



Odpařením roztoku získáme bílé krystalky KCl.

Pomůcky a chemikálie

Uhličitan draselný (tuhý), kyselina chlorovodíková, indikátorový papírek, 2 kádinky obsahu 300–400 ml, kahan, stojan s kruhem, síťka s asbestem, Büchnerova nálevka, odsávačka, hodinové sklíčko, porcelánová miska.

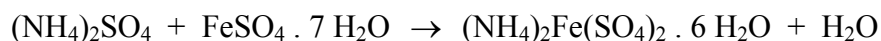
Pracovní postup

- do kádinky odměřte 20 ml 24%ní kyseliny chlorovodíkové ($\rho = 1,121 \text{ g.cm}^{-3}$)
- za stálého míchání do ní po malých částech vsypejte 20 g uhličitanu draselného (vždy po úplném došumění vyvíjejícího se CO_2). Jakmile se roztok i po úplném vyšumění CO_2 zkalí, roztok zahřívejte, dokud uniká CO_2 .
- Horký roztok zevně nádoby ochlaďte vodou,
- vyloučené krystaly odfiltrujte na Büchnerově nálevce, převed'te na sklíčko a vysušte při 120 až 130 °C,
- filtrát odpařte až do počátku vylučování krystalů, ochlaďte a výše uvedeným způsobem získáte druhý podíl krystalů,
- vysušené krystalky KCl zvažte a vypočtete procento teoretického výtěžku.

4.1.3. Příprava hexahydrátu síranu amonno-železnatého (Mohrovy soli)

Princip

Hexahydrát síranu amonno-železnatého vznikne smícháním horkých nasycených roztoků síranu železnatého a amonného v ekvimolárním poměru a ochlazením směsi. Reakce odpovídá rovnici:



Hexahydrát síranu amonno-železnatého tvoří světlé zelenomodré jednoklonné krystalky, v nichž je Fe^{2+} mnohem stálejší vůči oxidaci vzdušným kyslíkem než Fe^{2+} v síranu železnatém. Mohrovy soli jako standardu užíváme v manganometrii.

Síran železnatý se ve vodném roztoku velmi rychle oxiduje, v roztoku okyseleném H_2SO_4 probíhá oxidace velmi zvolna, proto se doporučuje okyselit roztok FeSO_4 kyselinou sírovou.

Pomůcky a chemikálie

Heptahydrát síranu železnatého, síran amonný, koncentrovaná kyselina sírová, kádinka obsahu 150 ml, stojan s kruhem, asbestová síťka, kahan, Büchnerova nálevka, odsávačka, filtrační papír, hodinové sklíčko, skleněná tyčinka, odpařovací miska.

Pracovní postup

- roztok složený z 22 ml destilované vody a 2 ml koncentrované H_2SO_4 v kádince zahřejte asi na $80\text{ }^\circ\text{C}$,
- na předvázkách navažte 5 g síranu amonného a rozpust'ete jej v zahřáté kapalině,
- potom navažte 10 g heptahydrátu síranu železnatého, přisypte jej k roztoku síranu amonného a rozpust'ete,
- roztok zahřejte na $70\text{--}75\text{ }^\circ\text{C}$. Je-li zakalen, přefiltrujte jej za horka. Filtrát jímejte do porcelánové misky,
- misku vložte do nádoby se studenou vodou nebo se směsí vody a ledu (za stálého míchání) a vzniklé krystalky přefiltrujte přes hustý filtrační papír na Büchnerově nálevce,
- krystalky promyjte několika ml alkoholu, odsajte, vysušte mezi dvěma filtračními papíry, zvažte a vypočt'ete výtěžek,
- z filtrátu lze po přefiltrování nečistot a odpaření roztoku na třetinu objemu získat další podíl krystalů horší jakosti,
- zvažte preparát a vypočt'ete procento teoretického výtěžku.

4.1.4. Příprava kamence draselno-hlinitého

Princip

Smícháním roztoků ekvivalentních množství síranu draselného a síranu hlinitého vzniká dodekahydrát podvojného síranu draselno-hlinitého (kamenec), který tvoří bílé průsvitné oktaedry.



Pomůcky a chemikálie

Kádinka obsahu 200–300 ml, porcelánová miska, filtrační papír, filtrační nálevka, síran hlinitý, síran draselný.

Pracovní postup

- na předvážkách navažte 5 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$,
- toto množství rozpustíte v kádince obsahu 200–300 ml ve 35 ml destilované vody,
- k takto připravenému roztoku přilejte za horka nasycený roztok ekvivalentního množství síranu draselného,
- získaný roztok obou síranů vlijte do porcelánové misky, kde jej nechte vychladnout. Čím pomaleji roztok chladne, tím lépe vyvinuté krystaly získáte,
- vyloučené krystaly odsajte na Büchnerově nálevce a usušte mezi filtračními papíry,
- zvažte preparát a vypočítejte procento teoretického výtěžku.

4.1.5. Příprava chloridu olovnatého

Princip

Olovnaté soli reagují s kyselinou chlorovodíkovou nebo chloridy za vzniku málo rozpustného chloridu olovnatého podle rovnice:



Chlorid olovnatý tvoří bílé jehličky špatně rozpustné ve studené vodě. V horké vodě se chlorid olovnatý rozpustí mnohem lépe.

Pomůcky a chemikálie

Dusičnan olovnatý, kyselina chlorovodíková, Büchnerova nálevka, kádinka 250 ml.

Pracovní postup

- 10 g dusičnanu olovnatého rozpustíte v kádince ve 30 ml vody,
- roztok zfiltrujte do kádinky a za studena vysrážejte kyselinou chlorovodíkovou (1 : 1), dokud se vytváří sraženina. Zkontrolujte, aby srážení bylo úplné. Přibližnou spotřebu si vypočtete předem,
- poté sraženinu odsajte na Büchnerově nálevce, promyjte malým množstvím studené vody a vysušte,
- sraženinu PbCl_2 můžete překrystalovat rozpuštěním v horké vodě a následným ochlazením,
- zvažte preparát a vypočtete procento teoretického výtěžku.

4.1.6. Mikrokrystalizace

Mikrokrystalizace se užívá k úspěšnému provádění mikrokrystaloskopické analýzy zejména v mineralogii. Pro mikroanalýzu má význam vylučování krystalů z roztoků nebo z par (sublimace), z tavenin však málokdy. V roztocích se po přidání jiné cizí látky (reagencie) skombinují částice molekul všech přítomných sloučenin tak, že vzniknou látky v daném prostředí co nejméně rozpustné. Vyloučení krystalů se dá urychlit opatrným odpařením rozpouštědla, nebo i ochlazením reakčního roztoku, někdy i přidáním alkoholu. Na vzhled vylučující se tuhé fáze má vliv koncentrace roztoků, teplota při vylučování, rychlost chladnutí, množství krystalizačních center, pH, přítomnost cizích látek v roztoku aj. Všechny tyto faktory mohou mít vliv nejen na velikost krystalů, ale i na jejich celkový habitus.

Mikrokrystalizace se provádí na podložním sklíčku. Roztoky se nanáší na podložní sklo buď kapilárními pipetami, tenkými skleněnými tyčinkami (1–2 mm) nebo platinovým drátkem s očkem. Vhodnější je přidávat roztok vícekrát po menších množstvích než celé množství naráz. Reakční směs na podložním sklíčku se většinou nepokrývá krycím sklíčkem. K pozorování krystalů používáme 50–400 násobného zvětšení.

Pomůcky a chemikálie

Mikroskop, podložní sklíčka, malé kádinky o obsahu 50–100 ml (asi 5 ks), skleněné tyčinky, preparační jehla, zkumavky, kahan, destilovaná voda, dusitan sodný, octan měďnatý, octan olovnatý, zředěná kyselina octová, chlorid draselný, dusičnan stříbrný, síran sodný, kyselina dusičná, dichroman draselný, fosforečnan sodný, jod.

Pracovní postup

Pozorujte mikroskopem vznik a růst krystalů sloučenin, které vznikají reakcí roztoků dvou nebo několika látek.

4.1.6.1. Krystalky dichromanu draselného

Připravte 10%ní roztok $K_2Cr_2O_7$. Přeneste kapku na podložní sklíčko, mírně zahřejte (nejlépe na vodní lázni) a pozorujte malým zvětšením. Od kraje směrem dovnitř kapky narůstají sloupcovité krystalky dichromanu draselného.

4.1.6.2. Krystalky fosforečnanu sodného

Za tepla připravíme nasycený roztok fosforečnanu sodného. Ještě vlažný roztok kápneme na podložní sklo a pozorujeme mikroskopem. Při chladnutí se začnou tvořit krystalky. Velmi často se tvoří též jehlicovité krystalky, které narůstají od krajů dovnitř kapky.

5. STANOVENÍ HUSTOTY TUHÝCH LÁTEK A KAPALIN

Hlavní jednotkou hustoty (ρ) v soustavě SI je $kg \cdot m^{-3}$. V chemické praxi se však častěji používá dílčí jednotky [$g \cdot cm^{-3}$].

Hustota je veličina měnící se s teplotou. Se vzrůstající teplotou hustota zpravidla klesá, neboť látky většinou zvětšují objem. Proto teplota měření musí být přesně známa a ve výsledku musí být vždy poznamenáno, při jaké teplotě vzorku bylo měření provedeno. Také laboratorní teplota má být blízká teplotě měření a během měření se nemá podstatně měnit. Nejčastěji určujeme hustotu při 20 °C.

Stanovení hustoty se provádí buď přímou, nebo nepřímou metodou.

5.1. Stanovení hustoty tuhých látek

5.1.1. Stanovení hustoty tuhé látky metodou volumetrickou

Pomůcky a chemikálie

Váhy, odměrný válec, křemen, granát, živec, sádrovec, vápenec, turmalín.

Pracovní postup

- látku, jejíž hustotu měříte, zvažte na technických vahách.
- odměrný válec naplňte zčásti vodou a zaznamenejte objem vody.
- do vody ponořte stanovovanou látku a opět se zaznamenejte objem. Rozdíl objemů (ΔV) před a po ponoření tělesa je roven objemu tělesem vytlačené kapaliny, tedy objemu tělesa. Hustota látky ρ_x vypočtete ze základního vzorce:

$$\rho_x = \frac{m_x}{\Delta V} \quad [g \cdot cm^{-3}]$$

kde

m_x hmotnost látky

ΔV objem tělesem vytlačené kapaliny, tedy objem tělesa.

5.1.2. Stanovení hustoty tuhých látek metodou pyknometrickou

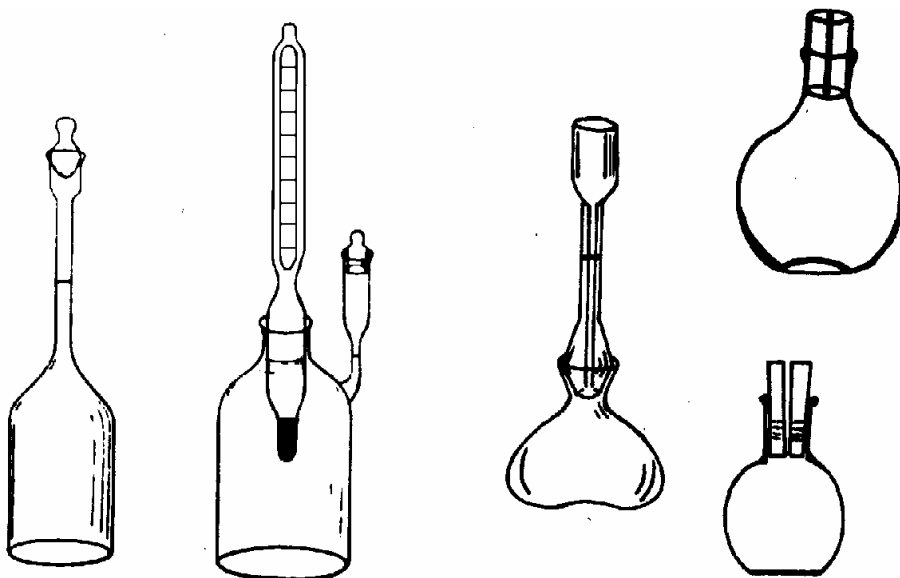
Pomůcky a chemikálie

analytické váhy, pyknometr.

Pracovní postup

Pyknometrická metoda stanovení hustoty patří mezi nejpřesnější. K měření se používají různé typy pyknometrů (obr. 17).

- při stanovení nejdříve zvažte na analytických vahách **předmět (m_x)**, jehož hustotu (ρ_x) zjišťujete,



Obr. 17 - Různé druhy pyknometrů

- zvažte **pyknometr naplněný vodou**, vytemperovaný na 20 °C v termostatu a pečlivě uzavřený (**a**).
- do pyknometru s vodou vložte příslušný předmět. Část vody přeteče, **pyknometr s vodou i předmětem** vytemperujte, uzavřete, osušte filtračním papírem a zvažte (**b**).
- vypočtěte hustotu látky (ρ_x) ze vzorce:

$$\rho_x = \frac{m_x}{m_x + a - b} \rho_{H_2O} \quad [g \cdot cm^{-3}]$$

Objem zkoumaného předmětu je dán vztahem:

$$V_x = \frac{m_x + a - b}{\rho_{H_2O}} = \frac{m_x}{\rho_x} \quad [g \cdot cm^{-3}]$$

kde ρ_{H_2O} je hustota vody při 20 °C

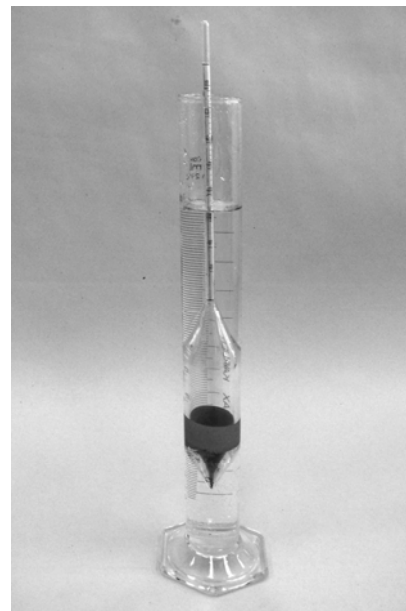
5.2. Stanovení hustoty kapalin

5.2.1. Stanovení hustoty kapalin pomocí hustoměru

Stanovení hustoty hustoměrem se používá v praxi často. Měření je založeno na faktu, že tělesa s menší průměrnou hustotou, než jakou má zkoumaná kapalina, se v této kapalině vznášejí. Hustoměr (obr. 18) je skleněná trubice, na obou koncích zatavená, ve spodní části rozšířená a na konci opatřená kulovou baničkou, naplněnou kovovými kuličkami. Hustoměr je opatřen stupnicí, na níž se přímo odečítá hustota měřené kapaliny.

Při měření se kapalina nalije do suchého válce, do kapaliny se ponoří hustoměr tak, aby se nedotýkal stěn. Dílek stupnice, který je v úrovni hladiny kapaliny, udává její hustotu.

Pro zvýšení přesnosti stanovení se vyrábějí hustoměry pro různé obory hustot. Vyrábějí se též hustoměry určené pro různé speciální účely, jejichž stupnice udává přímo procentový obsah látky v kapalině rozpuštěné. Jsou vyráběny na příklad mlékoměry, lihoměry, cukroměry apod.



Obr. 18 - Hustoměr

5.2.2. Stanovení hustoty kapalin pomocí pyknometru

Pyknometry jsou v podstatě baňky, jejichž objem je znám s přesností na setinu procenta. Pyknometry mají různý tvar. Nejběžnějším typem jsou baničkové pyknometry, opatřené zátkou s kapilárním průduchem (viz obr. 17).

Pracovní postup

- dokonale **čistý suchý pyknometr** zvažte na analytických vahách (m_p) a naplňte destilovanou vodou dané teploty. Pokud používáme pyknometr se značkou, pak se dolévá ke značce, u baničkových pyknometrů s kapilární zátkou téměř po okraj.
- pyknometr s vodou vložte do termostatu na vytemperování na žádanou teplotu a po vytemperování u pyknometrů se značkou objem kapaliny upravte buď jejím přidáním, nebo odsátím filtračním papírem, aby hladina dosahovala přesně ke značce. Při použití pyknometrů s kapilární zátkou se po zazátkování a odstříknutí tekutiny pyknometr dokonale osuší filtračním papírem. Zde je třeba dbát, aby zátky byly správně zasazeny.



Obr. 19 - Mohrovy váhy

- **pyknometr s vodou** zvažte (**a**).
- pak **pyknometr naplňte měřenou kapalinou**, vytemperujte a znovu zvažte (**b**).
- hustotu měřené kapaliny (ρ_x) vypočtete ze vzorce:

$$\rho_x = \frac{b - m_p}{a - m_p} \rho_{H_2O} \quad [g \cdot cm^{-3}]$$

U přesných měření je při výpočtu ještě nutné provést korekci na vztlak vzduchu. Hustota vody při 20 °C $\rho_{H_2O} = 0,998203 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

5.2.3. Stanovení hustoty kapalin pomocí Mohrových vah

Měření hustoty kapalin (ρ_x) pomocí Mohrových - Westfalových vah (obr. 19) je založeno na Archimedově zákonu (podobně jako měření pomocí hustoměru). Při této metodě se váží ponorné tělísko, zavěšené na tenkém drátku a ponořené do měřené kapaliny. Objem tělíska je obvykle na tělísku vyznačen, lze jej zjistit měřením objemu vody tělískem vytlačené.

Pracovní postup

Ponorné tělísko hmotnosti m_T a objemu V_T je zavěšeno na delším ramenu rovnoramenných vah. Jestliže je na vzduchu, jsou váhy v rovnováze bez vložení jezdců na rameno. Ponoříme-li tělísko do měřené kapaliny, poruší se vlivem vztlaku rovnováha, která se obnoví zavěšením jezdců do závěsů na delším rameni vah. Jezdců je několik, Největší jezdec má takovou hmotnost, aby při jeho zavěšení na konec vahadla (desátý dílek) vyrovnal svou hmotností vztlak kapaliny a hustotě $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Při obvyklém objemu ponorného tělíska působí

tedy na desátém dílku tíhou 5 g, na prvním dílku 0,5 g, na druhém 1 g atd. Hmotnosti ostatních jezdců jsou 10krát, 100krát a 1000krát nižší než hmotnost největšího jezdce.

- jezdce na vahadlo rozmístíte tak, aby se rovnováha obnovila
- vypočtete celkovou tíhu jezdců, která se rovná hmotnosti vytlačené kapaliny. Objem vytlačené kapaliny se rovná objemu tělíska. **Ponorné tělísko nadlehčované v kapalině má zdánlivou hmotnost m_{TV} .**
- hustotu vypočtete podle vztahu:

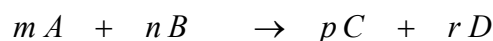
$$\rho_x = \frac{m_T - m_{TV}}{V_T} \quad [g \cdot cm^{-3}]$$

6. REAKČNÍ KINETIKA

6.1. Teorie

Reakční rychlost je definována jako počet molů látky, zreagovaných za jednotku času, nebo jako změna koncentrace reagujících složek za jednotku času.

Pro obecnou reakci



kde **A** a **B** jsou reagující látky a **C** a **D** reakční produkty (pro reakční soustavy, ve kterých se objem s časem nemění), je reakční rychlost dána vztahem

$$v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta[\tau]} = -\frac{\Delta[B]}{\Delta[\tau]}$$

Reakční rychlost závisí na povaze reagujících látek, na jejich koncentraci, teplotě, tlaku a na přítomnosti katalyzátorů.

Podle Guldbergova-Waageova zákona je reakční rychlost přímo úměrná koncentraci reagujících látek:

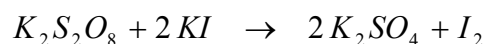
$$v = k [A]^m \cdot [B]^n$$

Konstanta úměrnosti k se nazývá rychlostní konstanta. Na její hodnotu mají vliv teplota, tlak a přítomnost katalyzátorů. Katalyzátory jsou látky, jejichž i malá množství, přítomná v reakční směsi, podstatně ovlivňují reakční rychlost. Zúčastňují se sice reakce, ale vystupují z ní v původním stavu.

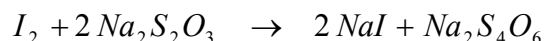
6.2. Vliv iontů železnatých a měďnatých na rychlost oxidace jodidu peroxodisíranem v přítomnosti thiosíranu

Princip

Peroxodisíran draselný reaguje s jodidem draselným podle rovnice:



V přítomnosti thiosíranu sodného reaguje uvolněný jod podle rovnice:



Přidáme-li do reakční směsi roztok škrobu, projeví se přítomnost jodu modrým zbarvením. Thiosíran sodný odčerpává z roztoku vznikající jod tak dlouho, dokud se sám nezoxiduje. Doba, za kterou se objeví modré zbarvení roztoku, bude závislá na tom, za jak dlouho se vytvoří množství jodu, postačující k oxidaci thiosíranu, tedy na rychlosti oxidace jodidu draselného.

V pokusu se změří reakční rychlost:

1. za nepřítomnosti katalyzátorů
2. v přítomnosti $FeSO_4$
3. v přítomnosti $CuSO_4$
4. v přítomnosti $FeSO_4$ a $CuSO_4$

Pomůcky a chemikálie

15 kádinek 100 ml, 5 dělených pipet 10 ml, dělená pipeta 1 ml, skleněné tyčinky, roztok peroxodisíranu sodného nebo amonného $c_{Na_2S_2O_8} = 0,04 \text{ mol.l}^{-1}$, roztok jodidu draselného $c_{KI} = 0,5 \text{ mol.l}^{-1}$, roztok kyseliny sírové $c_{H_2SO_4} = 0,25 \text{ mol.l}^{-1}$, roztok síranu měďnatého $c_{CuSO_4} = 0,005 \text{ mol.l}^{-1}$, roztok síranu železnatého $c_{FeSO_4} = 0,005 \text{ mol.l}^{-1}$, roztok thiosíranu sodného $c_{Na_2S_2O_3} = 0,025 \text{ mol.l}^{-1}$.

Pracovní postup

- do šesti kádinek obsahu 100 ml odpipetujte po 10 ml roztoku peroxidisíranu sodného a 10 ml roztoku kyseliny sírové,
- do dalších šesti kádinek připravte směsi podle následujícího schématu:

Číslo kádinky	Roztok KI [ml]	Roztok $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [ml]	Voda [ml]	Roztok škrobu [ml]
1	5	2,5	27,5	1
2	5	5	25	1
3	5	6	24	1
4	5	7	23	1
5	5	8	22	1
6	5	9	21	1

- do těchto kádinek pak nalijte připravenou směs roztoků peroxidisíranu sodného a kyseliny sírové,
- reakční směs zamíchejte tyčinkou a nechte v klidu stát. Podle stopek zaznamenávejte okamžik, kdy se objeví v reakční směsi modré zbarvení,
- čas měříme od okamžiku smíchání roztoku **KI + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + škrobu** s roztokem **$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{SO}_4$** .

Druhé stanovení provádějte stejným způsobem, ale za přítomnosti roztoku FeSO_4 . Směsi do kádinek připravte podle následující tabulky:

Číslo kádinky	Roztok KI [ml]	Roztok $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [ml]	Voda [ml]	Roztok škrobu [ml]	Roztok FeSO_4 [ml]
1	5	2,5	22,5	1	5
2	5	5	20	1	5
3	5	6	19	1	5
4	5	7	18	1	5
5	5	8	17	1	5
6	5	9	16	1	5

- Při třetím stanovení nahraďte síran železnatý síranem měďnatým.
- ve čtvrtém stanovení přidejte do reakční směsi oba katalyzátory, tj. 5 ml roztoku FeSO_4 a 5 ml roztoku CuSO_4 .

Směsi v kádinkách připravte podle následující tabulky:

Číslo kádinky	Roztok KI [ml]	Roztok Na ₂ S ₂ O ₃ [ml]	Voda [ml]	Roztok škrobu [ml]	Roztok FeSO ₄ [ml]	Roztok CuSO ₄ [ml]
1	5	2,5	17,5	1	5	5
2	5	5	15	1	5	5
3	5	6	14	1	5	5
4	5	7	13	1	5	5
5	5	8	12	1	5	5
6	5	9	11	1	5	5

- získané údaje sestavte do tabulky podle uvedeného vzoru:

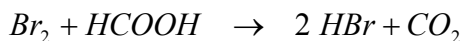
Podmínky pokusu	Číslo kádinky					
	1	2	3	4	5	6
bez katalyzátoru						
s FeSO ₄						
s CuSO ₄						
s FeSO ₄ + CuSO ₄						

- zjištěné výsledky vyjádřete graficky. Na ose *x* vyznačte objem roztoku Na₂S₂O₃ a na ose *y* čas od začátku reakce do prvního modrého zabarvení roztoku.

6.3. Reakce bromu s kyselinou mravenčí

Princip

Kyselina mravenčí reaguje s bromem za vzniku bromovodíku a oxidu uhličitého podle rovnice:



Reakční rychlost je rovna úbytku koncentrace bromu v reakční směsi za jednotku času:

$$v = \frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta\tau}$$

Změna koncentrace bromu se určí vizuální kolorimetrií.

Pomůcky a chemikálie

Kyselina mravenčí $c_{\text{HCOOH}} = 2 \text{ mol.l}^{-1}$, vodný roztok bromu $c_{\text{Br}_2} = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$, 12 kolorimetrických válečků nebo zkumavek, stojánek na zkumavky, stopky.

Pracovní postup

- Pracujeme v digestoři – páry bromu jsou vysoce toxické!
- Nejprve připravte z roztoku bromu (bromové vody) kolorimetrickou stupnici,
- do deseti zkumavek odpipetujte následující množství bromové vody: do 1. zkumavky 10 ml, do druhé 9,0 ml do deváté zkumavky 2 ml, do desáté 1 ml roztoku bromu,
- objem roztoku v jednotlivých zkumavkách pak doplňte vodou na 10 ml, uzavřete zátkou a promíchejte. Pro lepší práci se stupnicí je vhodné připevnit za zkumavky bílý papír,
- vlastní reakce zahajte slitím 10 ml roztoku bromu s 1 ml roztoku kyseliny mravenčí,
- po promíchání ihned odeberte 10 ml reakční směsi do válečku a porovnejte barevný odstín s kolorimetrickou stupnicí. S roztokem stupnice, se kterým se vzorek shoduje v barevném odstínu, se shoduje i v koncentraci,
- porovnání barevného odstínu vzorku se stupnicí provádějte ve dvouminutových intervalech, přičemž zapisujte čas a koncentraci bromu ve zkumavkách,
- ze získaných hodnot vypočtete reakční rychlost v každém okamžiku reakce a údaje shrňte v tabulce:

τ	$\Delta \tau$	$c(\text{Br}_2)$	$\Delta c(\text{Br}_2)$	v

- z naměřených a vypočtených hodnot se sestaví graf závislosti koncentrace bromu $c(\text{Br}_2)$ na čase a graf závislosti reakční rychlosti v na čase.

7. ADSORPCE

Dochází-li na styku dvou fází k obohacení libovolnou látkou vzhledem k její koncentraci v objemové fázi, mluvíme o adsorpci této látky. Dochází-li naopak k samovolnému snížení koncentrace uvažované látky u fázového rozhraní, jde o negativní adsorpci. Opačným dějem k adsorpci je desorpce.

S adsorpcí se setkáváme u fázových rozhraní nejrůznější povahy a typu, např.:

kapalina – plyn	tuhá látka – plyn
kapalina – kapalina	tuhá látka – kapalina

Látka, na jejímž povrchu nastává adsorpce, nazývá se adsorbent a látka adsorbovaná, tj. látka v prostoru, kde působí adsorpční síly, se nazývá adsorbát (adsorptiv).

7.1. Adsorpce kyseliny šťavelové na aktivním uhlí

Adsorpce látek z roztoku může být buď pozitivní - hromadění na povrchu tuhé fáze (adsorbentu), nebo negativní - povrchová koncentrace je nižší než v roztoku. Je-li vazba rozpuštěné látky na adsorbent mnohem pevnější než u molekul rozpouštědla, je adsorpce vždy pozitivní a pro nepříliš koncentrované roztoky lze adsorpční rovnováhy popsat jednoduchými rovnicemi jako při adsorpci plynů. Jestliže adsorbované množství odpovídá maximálně monomolekulární vrstvičce, pak závislost množství adsorbované látky na její koncentraci při konstantní teplotě se dá vyjádřit Langmuirovou [čti: lengmjúrovou] adsorpční izotermou

$$\frac{x}{m} = \frac{a_{\infty} \cdot b \cdot c}{1 + b \cdot c}$$

kde x je množství adsorbované látky, m je hmotnost adsorbentu v gramech, c je rovnovážná koncentrace adsorptiva, a je maximální množství látky, které se může adsorbovat na jeden gram daného adsorbentu, b je adsorpční koeficient, tj. reciproká hodnota koncentrace adsorptiva, při které se adsorbuje právě polovina maximálního množství.

Úkolem studia adsorpčních rovnováh je stanovení hodnot konstant a_{∞} a b , kterými je určena rovnice isothermy. Je-li $m = 1$ lze upravit vztah na tvar:

$$\frac{1}{x} = \frac{1}{a_{\infty} b c} + \frac{1}{a}$$

V souřadnicích $\frac{1}{x}$ a $\frac{1}{c}$ je tedy vztah rovnicí přímky, jejíž směrnice je $\frac{1}{a b}$ a úsek na ose

$$\frac{1}{x} \text{ je } \frac{1}{a_{\infty}} .$$

Pomůcky a chemikálie

6 odměrných baněk 200 ml, 12 titračních baněk, 6x Erlenmeyerova baňka se zábrusem 250 ml + zátka, 6 kádinek 250 ml, třepačka, 6 nálevek, stojan na byrety, 2 byrety 50 ml, skleněné tyčinky, filtrační papír, lodička na navažování, lžička, laboratorní štětka na čištění, aktivní uhlí, pipety: 50 ml, 25 ml a 5 ml dělené, roztok kyseliny šťavelové $c_{H_2C_2O_4} = 0,4 \text{ mol.l}^{-1}$, roztok $KMnO_4$, $c_{KMnO_4} = 0,02 \text{ mol.l}^{-1}$ o známém titru, roztok kyseliny sírové $c_{H_2SO_4} = 1 \text{ mol.l}^{-1}$.

Pracovní postup

- ze zásobního roztoku kys. šťavelové postupně odpipetujte potřebné množství pro přípravu 200 ml roztoku kyseliny šťavelové o koncentracích 0,4; 0,2; 0,1; 0,05; 0,025 a 0,012 mol.l⁻¹,
- do 6 Erlenmeyerových baněk se zábrusem odvažte po 1 g aktivního uhlí na technických vahách s přesností 0,01 g (uhlí navažujte na skleněné lodičce),
- do každé Erlenmeyerovy baňky odpipetujte po 100 ml z připravených roztoků,

- uzavřete zátkami a třepejte asi 10 minut, aby se ustavila adsorpční rovnováha mezi roztokem a povrchem aktivního uhlí,
- po uplynutí času ustavení adsorpční rovnováhy každý roztok zfiltrujte **suchým** filtrem,
- první podíl filtrátu (asi 10 ml) odstraňte, aby byl vyloučen vliv adsorpce látky na filtračním papíře,
- po promíchání konečného filtrátu k titraci (do titrační baňky) berte ve stejném pořadí: 2, 5, 10, 20, 30 a 50 ml vzorku,
- přidejte 10 ml H₂SO₄ (1:4) a doplňte destilovanou vodou na 100 ml,
- do každé baňky vhoďte varný kamínek a zahřejte k varu
- ihned titrujte 0,02 M roztokem KMnO₄ do trvale růžového zbarvení. Objem zapište do tabulky a přepočtete na milimoly,
- veškeré nádoby pečlivě několikrát opláchněte obyčejnou vodou a pak destilovanou vodou.

Poznámka: Správný výsledek měření je v tomto případě zvláště závislý na pečlivosti práce a přesnosti, s jakou se provádí titrace. Postup manganometrického stanovení koncentrace roztoků kyseliny šťavelové je shodný s postupem při stanovení titru roztoku KMnO₄. (viz kap. 10.3.4.1 bod C))

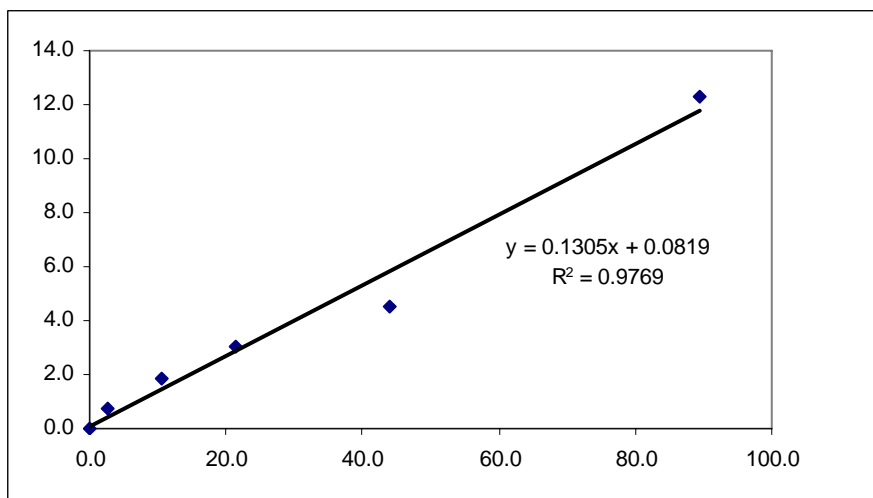
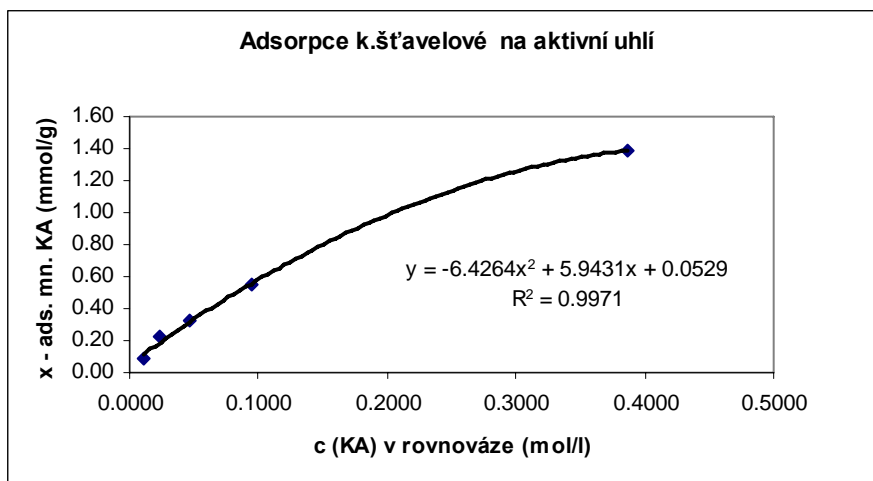
Úkol:

- 1) Stanovte závislost množství adsorbované kyseliny šťavelové na její koncentraci při adsorpci na aktivní uhlí. Výpočet úkolu spočívá v manganometrickém stanovení změny koncentrace kyseliny šťavelové v roztoku po adsorpci.
- 2) Sestavte tabulku, v níž bude uvedena: spotřeba titračního činidla na 100 ml před a po adsorpci, koncentrace kyseliny za rovnováhy c (mmol.l⁻¹), adsorbované množství na jednom gramu uhlí x , $\frac{1}{x}$ na $\frac{1}{c}$.
- 3) Sestrojte grafy závislosti x na c , $\frac{1}{x}$ na $\frac{1}{c}$. Z grafické analýzy druhé závislosti určete konstanty ***a*** a ***b***.

Ukázka tabulky a grafu v protokolu: (KA – kyselina šťavelová)

V (KA) před ads.			KA po adsorpci			výsl. konc. KA	zbylo v roztoku	adsorb. l. mn.
V (ml)	c (mol/l)	n (mmol)	ml k titraci	c (mol/l) KMnO ₄	V (ml) KMnO ₄	mmol/ml	n KA (mol)	po ads. na 1 g akt. uhlí
100	0.012	1.2						
100	0.025	2.5						
100	0.050	5.0						
100	0.100	10.0						
100	0.200	20.0						
100	0.400	40.0						

doplňte
doplňte
doplňte
osa x
osa y



7.2. Stanovení stupně vytěsnění kyseliny octové acetonem (chloroformem, methanolem) z adsorpční vazby na aktivní uhlí

Pomůcky a chemikálie

Šest Erlenmeyerových baněk 200–250 ml, 3 baňky malé (100 ml), 3 filtrační nálevky, filtrační papír, kyselina octová (konc.), aceton, chloroform, methanol (POZOR – toxický: 0,5 dcl perorálně = smrtelná dávka!), aktivní uhlí, roztok NaOH, $c_{NaOH} = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$, fenolftalein.

Pracovní postup

- Tři Erlenmeyerovy baňky na 200–250 ml označíme čísly 1, 2 a 3,
- do všech tří baněk přeneste pipetou 20 ml roztoku kyseliny octové $c_{CH_3COOH} = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$,
- do baňky č. 1 a do baňky č. 2 přidejte vždy po 20 ml destilované vody,
- do baňky č. 3 přidejte místo destilované vody 20 ml čistého acetonu,
- do baňky č. 2 a do baňky č. 3 nasypejte po 1 g aktivního uhlí (práškového) a baňky 10 minut třepejte,
- po 10 minutách obsah baněk zfiltrujte suchými filtry do nových tří suchých Erlenmeyerových baněk označených opět čísly 1, 2 a 3,
- prvních 5 ml filtrátu jímejte zvlášť do zkumavky a vylijte.

Zbýlý filtrát použijte dále k práci.

- do tří suchých titračních baněk označených opět čísly 1, 2 a 3 odpipetujte vždy 10 ml filtrovaného roztoku,
- přidejte 3 kapky fenolftaleinu a titrujeme roztokem hydroxidu sodného $c_{NaOH} = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ do růžového zbarvení,
- zaznamenejte spotřebu a přepočtete na 100 ml zkoumaného roztoku,
- v protokolech vyjádřete úbytek kyseliny octové ve vzorku č. 2 a 3, jednak relativně poměrem ke vzorku č. 1, jednak absolutně přepočtením na nynější koncentraci vzorku.
- Výsledky sestavte do tabulky.

Úkol:

Stanovte stupeň vytěsnění kyseliny octové acetonem z adsorpční vazby na aktivním uhlí.

Poř.č.	Číslo baňky	1	2	3
1	ml kyseliny octové (0,1 mol.l ⁻¹)	20	20	20
2	ml destilované vody	20	20	-
3	g aktivního uhlí	-	1	1
4	ml přidaného acetonu	-	-	20
5	titrační spotřeba na vzorek kyseliny (mmol NaOH)			
6	titrační spotřeba na vzorek kyseliny s uhlím (mmol NaOH)			
7	titrační spotřeba na vzorek kyseliny s uhlím a acetonem (mmol NaOH)			
8	rozdíl položky 5 a 6			
9	rozdíl položky 6 a 7			
10	procentní množství uvolněné kyseliny octové (adsorbát 100%)			

8. KVALITATIVNÍ ANALÝZA

Pro určení kvalitativního složení směsi používá analytická chemie kvalitativních metod chemických, fyzikálně-chemických a fyzikálních.

V klasických chemických metodách neznámá látka reaguje se známým činidlem za tvorby charakteristických sraženin, barevného roztoku, za vývoje plynu apod. Jako činidel se používá látek tuhých, kapalných nebo plyných, jednoduchých nebo směsí sloučenin.

8.1. Rozdělení analytických reakcí

Podle počtu látek, které je možno reakcí dokázat, rozdělujeme reakce, používané v kvalitativní analýze, na reakce skupinové, selektivní a specifické. Podobně také činidla se dělí na skupinová, selektivní a specifická.

- Reakce skupinové dokazují určitou skupinu látek, jejichž chemické složení je různé, reagují však s jedním činidlem podobným způsobem. Na příklad sulfan v kyselém prostředí reaguje s některými kationty za vzniku různě zbarvených nerozpustných sulfidů. Reakce se sulfanem je skupinovou reakcí pro tyto kationty a sulfan je skupinovým činidlem.
- Reakce selektivní jsou takové, kdy činidlo reaguje za předepsaných podmínek podobným způsobem jen s několika složkami. Většina reakcí, používaných v kvalitativní analýze, jsou reakcemi selektivními.
- Reakce specifické umožňují dokázat za předepsaných podmínek jednoznačně hledanou složku za přítomnosti jiných složek. Činidel, která splňují tento požadavek, je velmi málo. Proto k jednoznačnému důkazu iontu je třeba použít více reakcí, nestačí pozitivní průběh pouze jedné reakce.

8.2. Obecné zásady kvalitativní analýzy

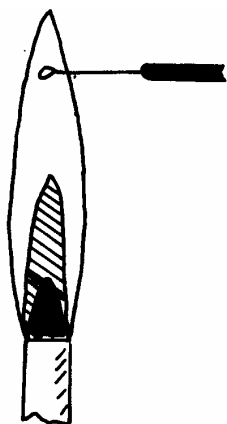
Při analýze je vhodné zachovávat tato pravidla:

- Nikdy se k rozboru nepoužije celý vzorek, část se ho vždy uchová pro případné opakování analýzy.
- Pracovní technika se volí podle množství vzorku a podle účelu analýzy (důkaz makrosložek, mikrosložek apod).
- Všechna pozorování je třeba ihned zaznamenávat. Je třeba zaznamenávat i negativní výsledek prováděné reakce.
- Při rozboru se nejdříve provádějí předběžné zkoušky, jejichž výsledek umožňuje učinit si hrubý obraz o složení analyzované látky. Mezi předběžné zkoušky patří zjištění vzhledu vzorku, chování látky při zahřívání v plameni, rozpustnost ve vodě a kyselinách, reakce se skupinovými činidly apod. Podle předběžných zkoušek můžeme usoudit, které prvky nebo ionty mohou být ve vzorku přítomny.
- Ve vzorku pak dokazujeme pouze ty složky, na jejichž pravděpodobnou přítomnost ukázaly předběžné zkoušky. Pokud počet prvků ve vzorku je malý, lze každý z nich dokázat vhodnými selektivními reakcemi přímo ve směsi. Přitom je třeba si uvědomovat, že k jednoznačnému důkazu nestačí pozitivní průběh jediné reakce, důkaz je třeba provést vždy několika selektivními reakcemi. Analýza složitějších směsí je obtížnější a vyžaduje určitou zkušenost a je vhodné použít vyzkoušených postupů (např. sirovodíkového postupu při důkazu kationtů).

8.3. Pracovní technika kvalitativní analýzy

8.3.1. Zkoušky v plameni

Z platinového drátku je třeba nejdříve odstranit všechny sloučeniny, které zbarvují plamen. Proto drátek ponoříme do zředěné kyseliny chlorovodíkové a vyžeháme v nesvítivém plameni kahanu. Tento postup opakujeme tak dlouho, až se plamen po vložení drátku nezabarvuje. Pak nabere do očka drátku malé množství tuhého vzorku, nebo ovlhčíme zkoumaným roztokem a znovu drátek vložíme do nesvítivého plamene a sledujeme chování látky při žihání. Platinový drátek se nesmí nikdy vkládat do svítivého plamene, nebo do redukční části nesvítivého plamene (modrý vnitřní kužel) (obr. 20), drátek by zkřehl a po čase by se rozpadl (vzniká roztok uhlíku v platině). Intenzivně žluté zbarvení plamene, vyvolané sodnými sloučeninami, většinou zakrývá fialové zbarvení, způsobené draslíkem. V tom případě je vhodné pozorovat plamen modrým kobaltovým sklem, které pohlcuje žluté záření sodíku, ale propustí fialové záření draslíku.



Obr. 20 - Žihání v plameni

8.3.2. Převádění tuhého vzorku do roztoku

Pokud je k analýze dodán vzorek v pevném stavu, je nutno jej převést do roztoku, protože k úplnému důkazu prvků nestačí obvykle pouze reakce na suché cestě. K převedení vzorku do roztoku se používá rozpouštění ve vodě, rozklad kyselinami, případně tavení vzorku s vhodnými tavidly. Pro systematické důkazy prvků se používá reakcí na mokré cestě, a proto analyzujeme-li tuhý vzorek, musíme jej nejprve vhodným způsobem převést do roztoku.

Jemně rozetřený vzorek rozpouštíme nejprve ve vodě, nerozpouští-li se v ní, působíme na něj kyselinou chlorovodíkovou, pak dusičnou, popř. lučavkou královskou. Každým činidlem působíme nejprve za chladu, pak za tepla. Vždy se snažíme rozpustit látku v co nejmenším množství rozpouštědla. Kyselin použijeme tehdy, když jsme zjistili, že se vzorek ve vodě nerozpouští vůbec, nebo jen neúplně. V takovém případě dekantujeme vodný roztok a uschováme jej. Na nerozpustný zbytek působíme nejprve zředěnou a pak koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou. Zůstane-li opět část vzorku nerozpuštěna, odlijeme roztok a zbytek rozpouštíme v kyselině dusičné, popř. v lučavce královské (3 d. HCl + 1 d. HNO₃).

Při rozpouštění v lučavce královské zahříváme vzorek nejprve 10 minut na vodní lázni, pak jej povaříme, zředíme vodou, popř. zfiltrujeme. Je třeba si uvědomit, že rozpouštědla mohou rozkládat zkoumanou látku za uvolnění plynných produktů. Na příklad při rozpouštění karbidů, nitridů nebo fosfidů ve vodě vznikají uhlovodíky, amoniak, popř. fosfan. Uhličitany, siřičitany, kyanidy nebo sulfidy uvolňují při působení kyseliny chlorovodíkové CO₂, SO₂, HCN, popř. H₂S. Unikající plyny je nutno dokazovat selektivními reakcemi. Podaří-li se zkoumanou látku zcela rozpustit, odpaříme nadbytečné kyseliny a roztoky získané rozpouštěním různými činidly spojíme.

Zůstane-li při rozpouštění v lučavce královské nerozpustný zbytek, může obsahovat tyto látky: AgCl, AgBr, AgI, AgCN, BaSO₄, PbSO₄, CaF₂, silně vyžíhaný PbCrO₄, Al₂O₃, TiO₂, SnO₂, Ir, Ru, Rh, Os, SiO₂, Si, C, SiC a řadu přírodních silikátů. Nerozpustný zbytek odfiltrujeme, promyjeme vodou, převedeme do niklového kelímku a po vysušení jej vytavíme se směsí 2 g Na₂CO₃ a 0,5 g Na₂O₂. Vychladlou taveninu rozpustíme ve vodě, výluh převedeme na porcelánovou misku, okyselíme zředěnou HCl a odpaříme k suchu. Odparek ovlhčíme kyselinou chlorovodíkovou, rozpustíme ve vodě a přidáme k hlavnímu podílu, který byl získán při rozpouštění v lučavce královské.

K rozkladu křemičitanů se často používá kyseliny fluorovodíkové, kterou se odstraní kyselina křemičitá ve formě těkavého fluoridu křemičitého SiF₄ a zbytek se převede do roztoku tavením s hydrogensíranem draselným. Při rozpouštění v kyselině fluorovodíkové se používá platinového kelímku nebo nádob z plastické hmoty (teflonu, polyethylenu).

8.3.3. Reakce zkumavkové

Reakce zkumavkové provádíme podle objemu vzorku, který máme k dispozici, buď v makrozkušavkách, v malých zkumavkách, nebo v mikrozkušavkách. Objemy vzorku, použité

k analýze, jsou: v makrozkušavkách 5 ml, v malých zkumavkách 1 ml a v mikrozkušavkách 0,1 ml.

Ke vzorku ve zkumavce se přidá pipetkou činidlo (vždy podle příslušného návodu) a sleduje se průběh reakce. Často je třeba reakční směs ve zkumavce zahřát, popř. povařit. K zahřívání se použije jen malého plamene (obr. 22). Při zahřívání je nutno v plameni zkumavkou neustále pohybovat, aby se na jednom místě nepřehřála a nepraskla. Ústí zkumavky obracíme vždy tak, aby obsah, který by mohl vystříknout, nezpůsobil žádné škody.

8.3.4. Reakce kapkové

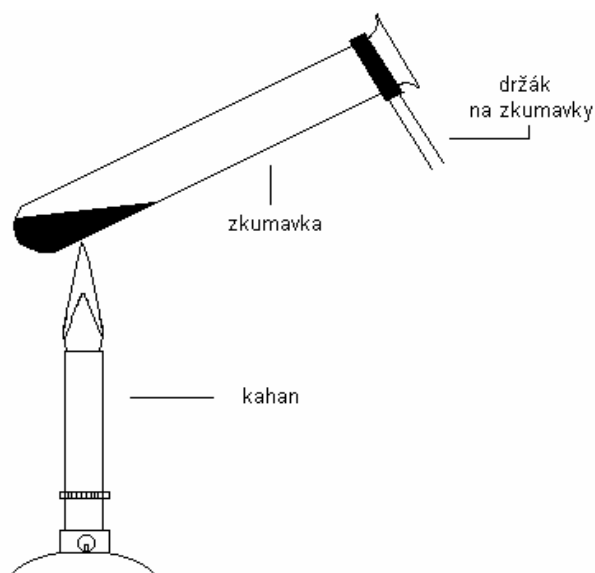
Reakce kapkové se provádějí tak, že se na hodinové skličko, filtrační papír, porcelánovou nebo skleněnou desku dá kapka roztoku a přidá se pipetkou kapka činidla.

a) Reakce na hodinovém skličku nebo kapkovací desce

Při těchto reakcích postupujeme podobně jako při reakcích ve zkumavkách, ale pracujeme s menším množstvím roztoku i činidel. K 1 až 3 kapkám vzorku na hodinovém skličku s bílou nebo černou podložkou, popřípadě na porcelánové kapkovací desce, přidáváme po kapkách činidlo z pipetky. Barvu podložky hodinového sklička volíme tak, aby vznik rozkladného produktu bylo možno dobře sledovat (pro tmavé sedimenty bílá podložka a naopak).

b) Reakce na filtračním papíru

Někdy je vhodné provést kapkovou reakci na filtračním papíru, který pro své kapilární vlastnosti umožňuje současné dělení některých látek ve směsích. Zkoumaný vzorek, popř. roztok činidel, se přenáší kapilárou na filtrační papír. Kapilára se přiloží k filtračnímu papíru, který z ní nasává roztok. Po vsáknutí činidla se obvykle k vlhké skvrně přikládá kapilára se zkoumaným roztokem. Někdy se nejprve kapka činidla na papíře vysuší a pak teprve se nanáší na papír kapka zkoumaného roztoku.



Obr. 22 - Správný postup při zahřívání zkumavky

8.3.5. Důkazy plynných zplodin

Citlivé důkazy plynných reakčních produktů se obvykle provádějí v malém porcelánovém kelímku, nebo ve speciálních aparácích. K několika kapkám zkoumaného roztoku v kelímku se

přidá několik kapek činidla, kterým se vzorek rozloží za vzniku plyných látek. Kelímek se pak ihned uzavře víčkem nebo hodinovým sklíčkem, na jehož spodní straně jsme předem umístili kapku vhodného činidla. Rychlejšímu vývinu plynu lze napomoci mírným zahřátím reakční směsi.

8.3.6. Srážení plynem

Plyn, kterým provádíme srážecí reakci, uvádíme do roztoku ve zkumavce čistou trubičkou, která je připojena hadičkou ke zdroji plynu. Zkumavka se smí naplnit roztokem nejvýše do jedné třetiny a přívodní trubička nesmí zasahovat až ke dnu zkumavky. Plyn se uvádí do roztoku velmi zvolna, jinak by kapalina ze zkumavky vystříkovala. Při srážení sirovodíkem je nutno pracovat v digestoři.

8.3.7. Filtrace

Filtrací oddělujeme sedimenty od roztoku. Používáme k tomu filtračních papírů rozličné hustoty. Platí obecně, že při filtraci hrubě krystalických a amorfních sedimentů používáme řídkého filtračního papíru. Při filtraci mikrokrystalických sedimentů nebo sedimentů koloidního charakteru používáme hustého filtračního papíru. Kuželík filtračního papíru vložíme do malé filtrační nálevky. Filtrát jímáme do zkumavky. Je-li filtrát kalný, vracíme jej na filtr.

8.3.8. Odpařování, odkuřování

Jestliže analyzovaný roztok nebo filtráty, získané při analytickém postupu jsou příliš zředěné, koncentrujeme je odpařováním, nejčastěji v porcelánových miskách. Odpařování provádíme obvykle na vodní lázni. Odkuřováním rozumíme odpařování obtížně těkajících kyselin nebo amonných solí. Provádíme je zásadně v digestoři. Misku s odkuřovanou kapalinou pokládáme přímo na síťku a zahříváme větším plamenem.

8.3.9. Rozpouštění sedimentů

Při analytickém postupu se často setkáváme s potřebou převést sedimentu zpět do roztoku a použít ji k dalším důkazům. Je-li sediment dobře rozpustný ve vhodném rozpouštědle, lze ji rozpustit přímo na filtru prolitím daného rozpouštědla. Pokud sedimentu převádíme do kádinky nebo misky, propíchneme špičkou filtru a sediment se spláchne stříčkou prudkým proudem vody se stěnou filtru. Filtr je možné též vyjmout z nálevky, rozložit a sedimentu spláchnout na misku. Při větším množství sedimentu se její hlavní část převede na misku lžičkou a zbytek se spláchne stříčkou.

8.3.10. Vytřepávání (extrakce)

Citlivost některých analytických reakcí lze zvýšit vytřepáváním reakčního produktu z vodného roztoku do malého objemu organického rozpouštědla, nemísitelného s vodou. Při tom se organické rozpouštědlo reakčním produktem charakteristicky zbarví. Tento postup je možný tehdy, je-li reakční produkt rozpustnější v organickém rozpouštědle, než ve vodě. Při reakci se postupuje tak, že k reakční směsi ve zkumavce se podle návodu přidá malé množství organického rozpouštědla a směs se důkladně protřepe. Zkumavka se odloží do stojánku, aby se oddělily obě fáze. Vrstva organického rozpouštědla, zbarvená extrahovaným produktem se objeví buď u dna zkumavky, je-li organické rozpouštědlo těžší než voda, nebo v opačném případě na povrchu vodného roztoku.

8.4. Předběžné zkoušky

Tyto reakce jsou úvodem k systematickému analytickému postupu prováděnému v roztocích čili na mokré cestě.

Mají povahu předběžného zkoumání, některé však jsou tak specifické, že mohou sloužit i jako ověřovací zkoušky. Jiné zase se staly základem k velmi úspěšným analytickým metodám jako např. plamenné reakce, z nichž se vyvinula spektrální analýza.

8.4.1. Popis vnějších vlastností a fyzikálních znaků

Ihned po převzetí vzorku neznámé látky zaznamenáme vnější vlastnosti zjištěné makroskopicky, případně mikroskopem. Jsou to skupenství, homogenita, vzhled a vlastnosti (tuhá látka, prášek, amorfní nebo krystalická - případně jaká soustava, homogenní makroskopicky, mikroskopicky, směs - jaké součásti, barva tvrdost, rozpustnost atd.).

U kapalin uvádíme ještě kromě toho čirost. Důležité je také zjistit reakci pH, protože v neutrálním roztoku nemohou být kationty, které dávají nerozpustné hydroxidy a naopak v kyselém roztoku zase nemohou existovat anionty slabých kyselin např. CO_3^{2-} , SO_3^{2-} . Aby bylo možno odhadnout obsah rozpuštěných látek, odpaří se několik kapek na hodinovém sklíčku do sucha.

8.4.2. Plamenová reakce

Plamenové kvalitativní důkazy jsou založeny na skutečnosti, že soli některých kovů zbarvují charakteristicky plamen. Plamenové reakce se provádějí pomocí platinového drátku. Plamenovou reakci dávají nejsnáze těkavé sloučeniny, jako jsou chloridy a dusičnany. Zbarvení plamene, způsobené přítomností solí některých kovů udává následující schéma:

Zbarvení nesvítivého plamene:
 oranžové (cihlově červené)
 purpurově (karmínově) červené
 žlutozelené
 intenzivně žluté
 světle růžově modré
 slabě žluté, tvoří se bílý dým
 intenzivně zelené, proskakuje modrá
 světlezelené

Látka obsahuje:
 Ca
 Sr, Li
 Ba
 Na
 K
 NH₄
 Cu, Tl
 estery H₃BO₃

8.4.3. Předběžné zkoušky na anionty

Tyto zkoušky jsou založeny na vytěsňování slabších kyselin a to teplem, nebo působením silnější kyseliny, pokud jsou kyslíkaté, rozkládají se na oxid a vodu.

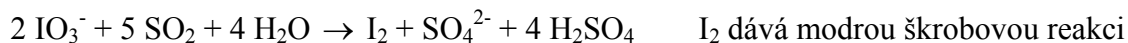
Reakce se provádějí s malým množstvím pevného vzorku ve zkumavce nebo v malé baničce, která je uzavřena zátkou s otvorem a na spodní straně se zavěšují na nerezavějící drátky indikační papírky. Látka se nejdříve zahřívá sama, a pokud nenastane žádná reakce, přidá se zředěná nebo koncentrovaná H₂SO₄ a směs se případně zahřeje.

Uhličitany – CO₃²⁻

Působením zř. H₂SO₄ nastává již za studena prudký vývoj CO₂; směs šumí a pění. Unikající CO₂ je bezbarvý, bez pachu. Důkaz se provede tyčinkou namočenou do Ba(OH)₂; projeví se tvorbou bílé vrstvy sraženiny BaCO₃.

Siřičitany – SO₃²⁻

Stačí již zř. H₂SO₄ – uvolňuje bezbarvý SO₂ charakteristického sirmého a štiplavého zápachu. Důkaz indikačním papírkem napuštěným K₂Cr₂O₇, SO₂ redukuje oranžový Cr^{VI} na zelený Cr^{III}; další důkaz papírkem s KIO₃ a škrobem (bezbarvý), který modrá; vlhký indikátorový papírek zčervená



Sulfidy, hydrogensulfidy – S²⁻, HS⁻

Působením kyseliny uvolňují vysoce toxický sulfan (alkalické sulfidy se šuměním). Důkaz papírkem s Pb(CH₃COO)₂, který hnědne až černá (vzniká PbS); další důkaz papírkem s SbCl₃, vzniká oranžový Sb₂S₃.

Chloridy – Cl⁻

Účinkem koncentrované H₂SO₄ se uvolňuje bílý dýmající HCl. Důkaz tyčinkou namočenou do AgNO₃ – bílá vrstvička sraženiny AgCl; s parami NH₃ tvoří unikající HCl bílý dým NH₄Cl. Vlhký indikátorový papírek se barví červeně.

Bromidy – Br⁻

Koncentrovaná H₂SO₄ uvolňuje HBr, který se oxiduje na Br₂ a zabarvuje plyn hnědě; také kapalina se barví hnědě. Indikační papírek s fluoresceinem červená (vzniká eosin). Vytřepání do chloroformu – červenohnědé zbarvení.

Jodidy – I⁻

Koncentrovaná H₂SO₄ uvolňuje HI, ten se ihned oxiduje na I₂, takže unikající páry jsou fialové; na chladnějších místech zkumavky se usazují krystalky jodu. Vytřepání do chloroformu – fialové zbarvení.

Dusičnany – NO₃⁻

Koncentrovaná H₂SO₄ uvolňuje hnědočervený NO₂ (totéž dusitany). Roztok zůstává čirý (na rozdíl od bromidů, kde se roztok barví hnědočerveně). Indikační jodoškrobový papírek se barví modře (2I⁻ → I₂). Proužková reakce s FeSO₄ a H₂SO₄.

Kyanidy – CN⁻

Zředěná H₂SO₄ uvolňuje bezbarvý, po mandlích páchnoucí HCN (POZOR – vysoce toxický!, R45 – může vyvolat rakovinu, přísně sledovaný); důkaz indikačním papírkem napuštěným Cu(CH₃COO)₂ a benzidinem – barví se modře.

8.5. Reakce na mokré cestě

Při tomto způsobu dokazování se využívá rozmanitých iontových reakcí, které probíhají v roztocích a při kterých vznikají sraženiny, různě zbarvené roztoky a podobně.

8.5.1. Rozdělení iontů do analytických tříd

Mnohé skupiny kationtů a aniontů reagují se stejným činidlem za tvorby nerozpustných solí. Tato skutečnost umožňuje rozdělit kationty a anionty do jednotlivých skupin neboli analytických tříd. Tyto třídy nejsou totožné se skupinami Mendělejevovy soustavy prvků.

Analytický postup dělení a důkazu jednotlivých iontů je založen na tom, že z řady kationtů nebo aniontů, obsažených ve směsi se postupně oddělují určité skupiny iontů za použití skupinových činidel. Ionty, náležející do jednotlivých tříd analytických, dávají se skupinovým činidlem nerozpustnou sůl stejného typu, např. chlorid, bromid, sulfid, uhličitán, sůl stříbrnou, barnatou apod. Po oddělení jednotlivých tříd iontů se jednotlivé ionty dokazují pomocí selektivních činidel, která umožňují stanovit daný ion za určitých podmínek v přítomnosti několika prvků.

8.5.2. Dělení a důkazy kationtů

Pro systematické dělení kationtů bylo vypracováno několik postupů. Nejstarším, ale nejpracovanějším a nejrozšířenějším způsobem je *způsob sulfanový*.

Podle tohoto postupu jsou kationty zařazeny do 5 analytických tříd:

I. třída - obsahuje kationty, které v kyselém prostředí reagují se sulfanem za tvorby sulfidů, nerozpustných ve vodě a ve žlutém sulfidu amonném (polysulfidu $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$). Má dvě podskupiny:

A. Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Tl^+ - které reagují s ionty Cl^- za tvorby nerozpustných chloridů

B. Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} - neposkytují nerozpustné chloridy.

II. třída - obsahuje kationty, které reagují se sulfanem v kyselém prostředí za vzniku ve vodě nerozpustných sulfidů, které se však rozpouštějí ve žlutém sulfidu amonném $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ za vzniku rozpustných thiosolů. Do této skupiny patří: As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , kovy skupiny platinové a některé další velmi neběžné prvky v oxidačních stavech M^{III} , M^{IV} , M^{V} a M^{VI} .

III. třída - obsahuje kationty, které se v kyselém prostředí nesrážejí sulfanem, avšak v alkalickém prostředí reagují s bílým sulfidem amonným $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ za vzniku nerozpustných sulfidů nebo hydroxidů. Do této skupiny patří: Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} - tvořící nerozpustné sulfidy, Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , kovy vzácných zemin a další, tvořící nerozpustné hydroxidy.

IV. třída - obsahuje kationty, které poskytují rozpustné sulfidy. S uhličitanem amonným za přítomnosti solí amonných tvoří nerozpustné uhličitany. Do této třídy patří ionty: Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} .

V. třída - obsahuje kationty, které se nesrážejí žádným z výše uvedených skupinových činidel. Má dvě podskupiny:

A. Mg^{2+} - tvoří přechod mezi IV. a V. třídou, poskytuje sice také nerozpustné uhličitany, pouze však za nepřítomnosti solí amonných.

B. Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cs^+ , Rb^+ , Li^+ .

Skupinovými činidly pro jednotlivé třídy jsou:

I. třída: podskupina A - HCl
podskupina B - H_2S v kyselém prostředí

II. třída: H_2S v kyselém prostředí, sulfidy jsou ale rozpustné v $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$

III. třída: $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ v amoniakálním prostředí

IV. třída: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ v přítomnosti solí amonných

V. třída: bez skupinového činidla

Aby se dosáhlo vzájemného oddělení jednotlivých skupin kationtů, je třeba dodržovat postup při srážení jednotlivými skupinovými činidly, v pořadí I. - V. třída. Nelze na příklad srážet IV. třídu pomocí $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ bez předchozího oddělení tříd I. - III., ionty těchto skupin poskytují také nerozpustné uhličitany. Systematický postup dělení iontů umožňuje i oddělení jednotlivých kationtů uvnitř tříd. Systematický postup oddělování jednotlivých tříd a iontů ze směsi je nutný při úplných kvalitativních analýzách složitějších směsí.

U jednodušších vzorků je možno použít následujícího postupu. Pomocí skupinových činidel, přidaných k malým množstvím vzorku se zhruba orientujeme o složení vzorku a pak selektivními nebo specifickými reakcemi dokazujeme jednotlivé ionty přímo ve směsi.

8.5.3. Skupinová činidla a jejich reakce s některými kationty

a) Zředěná kyselina chlorovodíková (1:4)

Ag^+ - bílá sraženina AgCl , rozpustná v amoniaku. Okyselením amoniakálního roztoku se sraženina opět vyloučí. Chlorid stříbrný na světle zvolna šedne

Hg_2^{2+} - bílá sraženina Hg_2Cl_2 , působením amoniaku zčerná

Pb^{2+} - bílá krystalická sraženina PbCl_2 , snadno rozpustná v horké vodě. Po ochlazení se PbCl_2 vylučuje ve formě jehlic. V amoniaku se nerozpouští.

b) Reakce sulfanu

Sulfan v kyselém prostředí reaguje s kationty I. a II. třídy za vzniku nerozpustných sulfidů. Při provádění důkazu se sulfan zavádí do vzorku, okyseleného kyselinou chlorovodíkovou (1:4)

Hg^{2+} - černá sraženina sulfidu rtuťnatého, nerozpustná ve zředěné kyselině dusičné (1 : 1)

Cu^{2+} - černá sraženina, rozpustná ve zředěné kyselině dusičné (1 : 1)

Cd^{2+} - žlutá sraženina sulfidu kademnatého, rozpustná ve zředěné kyselině dusičné (1 : 1)

Bi^{3+} - hnědá sraženina sulfidu bizmutitého, rozpustná ve zředěné kyselině dusičné (1 : 1)

As^{3+} , As^{5+} - žluté sraženiny sulfidů

Sb^{3+} - oranžová sraženina sulfidu antimonitého

Sb^{5+} - červená sraženina sulfidu antimoničného

Sn^{2+} - hnědá sraženina sulfidu cínatého

Sn^{4+} - žlutá sraženina sulfidu cíničitého

Mo^{6+} - hnědá sraženina sulfidu molybdenového

Sraženiny sulfidů kationtů II. analytické třídy, tj. As_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , SnS , SnS_2 , MoS_3 jsou rozpustné ve žlutém sulfidu amonném (polysulfidu) za vzniku thiosolí.

Za přítomnosti iontů s oxidačním účinkem (např. vyšší koncentrace Fe^{3+}) se může sulfan oxidovat na elementární síru, která vytvoří světle žlutý zákal.

c) Reakce bílého sulfidu amoného

Bílý sulfid amonný v mírně zásaditém prostředí reaguje s kationty I. a II. analytické třídy stejným způsobem jako sulfan.

Kationty III. třídy poskytují nerozpustné sulfidy nebo hydroxidy. Provedení: ke vzorku ve zkumavce se přidá chlorid amonný, amoniak, sulfid amonný a zahřeje se asi na 50 °C.

- Ni²⁺** - černá sraženina sulfidu nikelnatého, nerozpustná ve zředěné kyselině chlorovodíkové
- Fe²⁺, Fe³⁺** - černé sraženiny sulfidů, rozpustné ve zředěné kyselině chlorovodíkové
- Mn²⁺** - pleťově růžová sraženina sulfidu, rozpustná ve zředěné kyselině chlorovodíkové
- Al³⁺** - bílá křovitá sraženina hydroxidu hlinitého, rozpustná ve zředěné kyselině chlorovodíkové
- Cr³⁺** - zelená sraženina hydroxidu chromitého, rozpustná ve zředěné kyselině chlorovodíkové
- Zn²⁺** - bílá krystalická sraženina sulfidu zinečnatého, rozpustná ve zředěné HCl

d) Zředěná kyselina sírová (1 : 3)

- Pb²⁺** - bílá krystalická sraženina PbSO₄, rozpustná v octanu amonném
- Ba²⁺** - bílá krystalická sraženina BaSO₄, nerozpustná ve zředěných kyselinách
- Sr²⁺** - bílá krystalická sraženina SrSO₄, vylučuje se jen zvolna
- Ca²⁺** - bílá krystalická sraženina CaSO₄. Vylučuje se jen z koncentrovaných roztoků. Rozpustnost síranu vápenatého je možno snížit přidáním alkoholu.

e) Kyselina šťavelová 10%ní

- Ca²⁺** - bílá krystalická sraženina CaC₂O₄, nerozpustná v přebytku činidla
- Sr²⁺** - pomalu se tvořící bílá sraženina
- Ba²⁺** - bílá sraženina, vznikající jen při vyšších koncentracích Ba²⁺

f) Reakce alkalických hydroxidů

Činidlo: 1%ní NaOH

Provedení: Část vzorku se pozoruje nejprve po přidání 1%ního roztoku NaOH a pak po přidání 10%ního roztoku NaOH.

- Ag⁺** - hnědá sraženina Ag₂O, nerozpustná v nadbytku činidla, snadno rozpustná v amoniaku
- Pb²⁺** - bílá sraženina Pb(OH)₂, rozpustná v kyselinách i v nadbytku činidla
- Hg₂²⁺** - černá sraženina HgO + Hg. V nadbytku činidla se nerozpouští
- Hg²⁺** - žlutá sraženina HgO, rozpustná v kyselinách (v první fázi červená)
- Cu²⁺** - modrá sraženina, povařením vzniká hnědočerný CuO, nerozpustný v nadbytku činidla, sraženina je nerozpustná v nadbytku činidla, snadno se rozpouští v amoniaku za vzniku modrofialového roztoku [Cu(NH₃)₄]²⁺
- Bi³⁺** - bílá sraženina Bi(OH)₃, nerozpustná v nadbytku činidla, snadno rozpustná v kyselinách
- Cd²⁺** - bílá sraženina Cd(OH)₂, nerozpustná v nadbytku činidla, rozpustná v amoniaku na [Cd(NH₃)₄]²⁺
- Sb³⁺** - bílá amorfní sraženina Sb(OH)₃, rozpustná v kyselinách. V přebytku činidla se rozpouští za vzniku antimonitanů
- Sn²⁺** - bílá sraženina Sn(OH)₂. V přebytku činidla snadno rozpustná za vzniku cínatanů. V amoniaku se sraženina nerozpouští
- Sn⁴⁺** - bílá sraženina Sn(OH)₄, v přebytku činidla rozpustná za vzniku cíničitanů. V amoniaku se sraženina nerozpouští

- Co²⁺** - z počátku vzniká modrá sraženina, která dalším přidáním činidla zrudne, tvoří se hydroxid Co(OH)₂. Vlhká sraženina po pokápnutí H₂O₂ oxiduje za vzniku hnědého Co(OH)₃
- Ni²⁺** - Světle zelená sraženina Ni(OH)₂, nerozpustná v nadbytku činidla. V amoniaku se rozpouští za vzniku modrého roztoku [Ni(NH₃)₄]²⁺
- Mn²⁺** - bílá sraženina Mn(OH)₂, na vzduchu se snadno oxiduje na hnědý Mn(OH)₃. V přebytku činidla je sraženina nerozpustná
- Zn²⁺** - bílá sraženina Zn(OH)₂, snadno rozpustná v kyselinách. V přebytku hydroxidu se rozpouští za vzniku zinečnanu. V amoniaku se sraženina rozpouští za vzniku iontu [Zn(NH₃)₄]²⁺
- Fe²⁺** - bílá, huspenitá sraženina Fe(OH)₂, na vzduchu sraženina rychle hnědne a tvoří se Fe(OH)₃
- Fe³⁺** - hnědá, klkovitá sraženina Fe(OH)₃, nerozpustná v nadbytku činidla a v roztocích solí amonných. Snadno se rozpouští v kyselinách
- Cr³⁺** - šedozelená sraženina Cr(OH)₃, rozpustná v kyselinách i v přebytku činidla
- Al³⁺** - bezbarvá, rosolovitá sraženina Al(OH)₃, rozpustná v přebytku činidla, nerozpustná v amoniaku. Al(OH)₃ se snadno rozpouští v kyselinách
- Ti⁴⁺** - bílá sraženina Ti(OH)₄, nerozpustná v přebytku alkalického hydroxidu
- Ba²⁺** - bílá sraženina Ba(OH)₂, vzniká jen z koncentrovaných roztoků
- Sr²⁺** - bílá sraženina Sr(OH)₂, vzniká jen z koncentrovaných roztoků
- Ca²⁺** - bílá sraženina Ca(OH)₂, poněkud rozpustná ve vodě
- Mg²⁺** - bílá sraženina Mg(OH)₂, nerozpustná v nadbytku činidla

g) Reakce amoniaku

Amoniak reaguje s kationty za vzniku hydroxidů kovů, z nichž některé se rozpouštějí v nadbytku amoniaku za vzniku rozpustných komplexních sloučenin typu: $[Me^{(n)}(NH_3)_x]^{(n+)}$

Činidlo: 10%ní roztok amoniaku.

- Ag⁺** - černohnědá sraženina Ag₂O, snadno rozpustná v amoniaku na bezbarvý ion [Ag(NH₃)₃]⁺
- Hg₂²⁺** - černá sraženina, nerozpustná v přebytku amoniaku
- Hg²⁺** - bílá sraženina, špatně rozpustná v amoniaku
- Cu²⁺** - světle zelená sraženinka zásaditých solí, snadno se rozpouštějí v přebytku amoniaku za vzniku fialově modrého roztoku [Cu(NH₃)₄]²⁺
- Cd²⁺** - bílá sraženina, snadno rozpustná v přebytku amoniaku na bezbarvý roztok [Cd(NH₃)₄]²⁺
- Co²⁺** - z počátku modrá sraženinka, v přebytečném amoniaku se pozvolna rozpouští za vzniku hnědožlutého roztoku
- Ni²⁺** - zpočátku světlezelená sraženina, snadno rozpustná v přebytečném amoniaku za vzniku fialově modrého roztoku [Ni(NH₃)₄]²⁺
- Mn²⁺** - bílá sraženinka zásaditých solí, která se zvolna na vzduchu oxiduje a hnědne
- Fe³⁺** - hnědá sraženina Fe(OH)₃, nerozpustná v přebytku amoniaku
- Zn²⁺** - zpočátku bílá sraženina Zn(OH)₂, v přebytku amoniaku se snadno rozpouští za vzniku komplexu [Zn(NH₃)₄]²⁺
- Al³⁺** - bezbarvá amorfní sraženina Al(OH)₃, nerozpustná v přebytku činidla
- Cr³⁺** - šedozelená sraženina Cr(OH)₃, rozpustná jen v koncentrovaném amoniaku
- Mg²⁺** - bílá sraženina Mg(OH)₂, tvoří se pouze za nepřítomnosti solí amonných

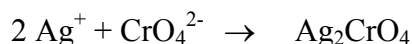
h) Reakce uhličitanu amonného

Uhličitan amonný reaguje se všemi kationty těžkých kovů za vzniku nerozpustných uhličitanů. Kromě toho vytváří bílé nerozpustné uhličitaný s kationty IV. třídy, tj. s Ca^{2+} , Ba^{2+} a Sr^{2+} .

8.6. Selektivní důkazy některých kationtů

8.6.1. Reakce Ag^+

- a) **Zředěná kyselina chlorovodíková (1:4)** dává bílou, klkovitou sraženinu AgCl , která na světle zvolna fialoví až šedne. Sraženina je snadno rozpustná v amoniaku za vzniku komplexního chloridu diamminstříbrného $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. Chlorid stříbrný je také snadno rozpustný v thiosíranu sodném nebo kyanidu draselném.
- b) **Chroman draselný (2%ní roztok)** dává červenohnědou sraženinu Ag_2CrO_4 , snadno rozpustnou v HNO_3 a v amoniaku.



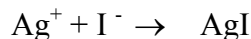
Provedení: K několika ml neutrálního vzorku ve zkumavce se přidá několik kapek 10%ního roztoku chromanu draselného.

Při provedení zkoušky na papíře je reakce vysoce selektivní.

Provedení: na filtrační papír se dá kapka 10%ního roztoku K_2CrO_4 , pak postupně kapka zkoumaného vzorku, kapka konc. amoniaku a několik kapek kyseliny octové 50%ní.

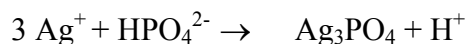
Cihlově červený pruh na okraji skvrny dokazuje přítomnost Ag .

- c) **Sulfan** sráží černý sulfid stříbrný, který se nerozpouští v amoniaku ani v sulfidu amonném.
- d) **Zředěný amoniak** vylučuje z neutrálních roztoků hnědý oxid stříbrný. Sraženina se v přebytku činidla rozpouští.
- e) **Jodid draselný (10%ní roztok)** reaguje se solemi stříbrnými za vzniku světle žluté sraženiny jodidu stříbrného.

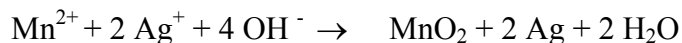


Sraženina je rozpustná v thiosíranu a v alkalickém kyanidu. V amoniaku se nerozpouští, pouze zbledá.

- f) **Fosforečnan sodný (5% roztok Na_2HPO_4)** sráží z roztoků solí stříbrných žlutý fosforečnan stříbrný.



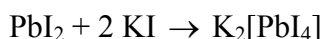
- g) **Soli manganaté** v alkalickém prostředí se oxidují za přítomnosti Ag^+ na temně hnědou sraženinu MnO_2 a současně se redukují ionty Ag^+ na černou sraženinu elementárního stříbra.



Provedení: Na filtrační papír dáme kapku zředěné kyseliny chlorovodíkové, doprostřed skvrny kapku vzorku a potom ještě kapku zředěné HCl . Skvrna se pak pokropí roztokem dusičnanu manganatého $c(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2) = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ a nakonec zalkalizuje kapkou roztoku hydroxidu draselného $c(\text{KOH}) = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. V přítomnosti Ag^+ vznikne černá skvrna.

8.6.2. Reakce Pb²⁺

- Zředěná kyselina chlorovodíková (1 : 4)** reaguje s ionty Pb²⁺ za vzniku bílé krystalické sraženiny chloridu olovnatého. Při zahřátí reakční směsi se sraženina rozpustí a po ochlazení se opět vyloučí bílé jehličky PbCl₂. V amoniaku se nerozpouští, je rozpustná v koncentrované HCl.
- Sulfanem** se vylučuje černá sraženina PbS.
- Zředěná kyselina sírová (1 : 3)** nebo sírany dávají se solemi olovnatými bílou, krystalickou sraženinu PbSO₄, nerozpustnou ve zředěných kyselinách. V koncentrované H₂SO₄ se síran olovnatý rozpouští za vzniku hydrogensíranu olovnatého. Rozpouští se také, na rozdíl od BaSO₄, SrSO₄ a CaSO₄, v octanu amonném za přítomnosti amoniaku.
- Chroman draselný (2%ní roztok)** sráží žlutý chroman olovnatý, nerozpustný v kyselině octové a amoniaku. Chroman olovnatý se rozpouští v minerálních kyselinách a alkalických hydroxidech.
- Jodid draselný** dává se solemi olovnatými žlutou sraženinu PbI₂, která se rozpouští při zahřívání směsi. Po vychladnutí se jodid olovnatý vylučuje z roztoku ve formě žlutých, lesklých krystalků. Sraženina jodidu olovnatého je rozpustná v nadbytku koncentrovaného roztoku jodidu draselného za vzniku tetrajodolovnatanu draselného:



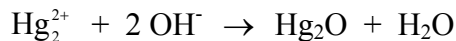
- Dithizon (0,001%ní roztok v chloridu uhličitém)** poskytuje s olovnatými solemi cihlově červený roztok komplexní soli. Reakce je vysoce selektivní, maskují-li se ostatní kovy přidávkem Seignettovy soli a KCN.

8.6.3. Reakce Hg₂²⁺ a Hg²⁺

Rtuť se vyskytuje v roztocích jako kation Hg₂²⁺ a Hg²⁺. Roztoky solí rtuťnatých a rtuťných jsou bezbarvé.

Reakce Hg₂²⁺

- Zředěná kyselina chlorovodíková (1 : 4)** poskytuje se solemi rtuťnými bílou sraženinu chloridu rtuťného Hg₂Cl₂ (kalomelu). Sraženina je nerozpustná ve zředěných kyselinách, rozpouští se teprve v konc. HNO₃ nebo v lučavce královské. Bílá sraženina chloridu rtuťného při pokropení amoniakem zčerná, při čemž vzniká bílá sraženina chloridu amidortuťnatého a koloidní rtuť. Černá barva je způsobena jemným rozptýlením koloidní rtuť.
- Sulfan nebo sulfid amonný** poskytují se solemi rtuťnými černou sraženinu směsi Hg + HgS.
- Působením **alkalického hydroxidu** vzniká černá sraženina oxidu rtuťného:

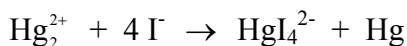


Oxid rtuťný zahřátím přechází ve žlutý oxid rtuťnatý za současného vyloučení elementární rtuť.

- Jodid draselný** reaguje se solemi rtuťnými za vzniku olivově zelené sraženiny jodidu rtuťného, který se snadno rozkládá:



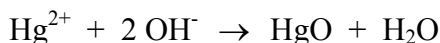
V přebytku srážedla se jodid rtuťný rozpouští za vzniku komplexního tetrajodortuťnanu a elementární rtuti:



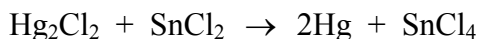
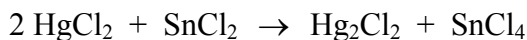
- e) **Chroman draselný** poskytuje v neutrálních nebo slabě kyselých roztocích červenohnědý chroman rtuťný.
- f) **Difenyلكarbazid (2%ní alkoholický roztok)** poskytuje se solemi rtuťnými i rtuťnatými ve slabě kyselém nebo neutrálním prostředí modrofialově až modře zbarvené roztoky. Při větších koncentracích vzniká modrá sraženina.
- g) **Dusitan stříbrný** redukuje v neutrálním prostředí soli rtuťné za vzniku elementární rtuti.
Provedení: na filtrační papír se dá kapka nasyceného roztoku dusitanu sodného a kapka 10%ního roztoku AgNO_3 . Vznikne bílá sraženina AgNO_2 , která pokápnuta roztokem Hg^{2+} zčerná vyloučenou rtuť. Hg^{2+} podobnou reakci nedává.

Reakce Hg^{2+}

- a) **Sulfan nebo sulfid amonný** dávají se solemi rtuťnatými černou sraženinu HgS . V silně kyselém prostředí kyseliny chlorovodíkové vznikají zpočátku světlé sraženiny sulfochloridů, které rychle přecházejí v černý HgS . Sulfid rtuťnatý je nerozpustný v kyselinách, rozpouští se pouze v lučavce královské. Tím jej lze odlišit od ostatních sulfidů, které se vesměs rozpouštějí v HNO_3 .
- b) Působením amoniaku na chlorid rtuťnatý vzniká bílá sraženina merkuriamidochloridu.
- c) **Alkalickým hydroxidem** se vylučuje oxid rtuťnatý žlutý, snadno rozpustný v kyselinách a v nadbytku činidla.



- d) **Jodid draselný** dává nejprve červenou sraženinu HgI_2 , která se rozpouští v přebytku činidla na komplexní tetrajodortuťnan draselný $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$. Alkalický roztok $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ je velmi citlivým činidlem na amoniak (Nesslerovo činidlo).
- e) **Chroman draselný** sráží červenohnědou sraženinu chromanu rtuťnatého.
- f) **Chlorid cínatý** redukuje rtuťné a rtuťnaté soli na kov. Nejprve se vylučuje bílá sraženina chloridu rtuťného, která postupně šedne vyloučenou rtuť.

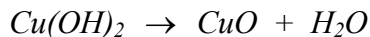


Zahřátím s kyselinou chlorovodíkovou se reakce urychluje, přičemž se jemně rozptýlená rtuť přemění v kapičky rtuti.

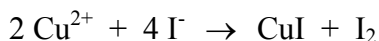
8.6.4. Reakce Cu^{2+}

Soli měďnaté poskytují modře zbarvené vodné roztoky. Toto modré zbarvení již může být vodítkem při dokazování měďnatých iontů a je způsobeno aquakationty $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$.

- a) **Amoniak** reaguje se solemi měďnatými zpočátku za vzniku světle modré sraženiny hydroxidu, který se okamžitě rozpouští v přebytku amoniaku na modrofialový roztok, obsahující komplexní kation tetraminměďnatý.
- b) **Hydroxid draselný** dává světle modrou sraženinu hydroxidu měďnatého. Vyloučený hydroxid měďnatý přechází varem na černohnědý oxid měďnatý podle rovnice:



- c) **Sulfanem** se sráží z okyselených roztoků černá sedlina směsi $\text{CuS} + \text{Cu}_2\text{S} + \text{S}$. Sraženina je rozpustná v teplé zředěné kyselině dusičné.
- d) **Kyanoželeznatan draselný** sráží v neutrálním nebo slabě kyselém prostředí červenohnědou sraženinu ferrokyanidu (hexakynoželesnatanu) měďnatého. Sedlina ferrokyanidu měďnatého je rozpustná v amoniaku za vzniku modrého roztoku.
- e) **Jodid draselný** dává bílou sraženinu jodidu měďného, která se barví uvolněným jodem hnědě:



- f) **Benzoinoxin (kupron)** je specifickým činidlem na ionty Cu^{2+} , s nimiž dává zelenou sraženinu, nerozpustnou v amoniaku. Reakce je proveditelná ve zkumavce i na papíře.

Provedení na papíře: Na filtrační papír se dá kapka slabě kyselého vzorku, potom kapka 10%ního roztoku vinanu sodnodraselného a kapka činidla (5%ní roztok benzoinoximu v alkoholu). Skvrna se potom okouří parami amoniaku. Za přítomnosti Cu^{2+} vznikne zelená sraženina.

- g) **Rubeanovodík** dává se solemi měďnatými ve slabě kyselém prostředí zelenohnědou až černou sraženinu měďnaté soli.

Provedení: Na filtrační papír se dá kapka neutrálního roztoku vzorku, kapka činidla (0,5%ní roztok kys. rubeanovodíkové v alkoholu) a skvrna se okouří amoniakem. Černá až olivově zelená skvrna nebo kroužek je důkazem přítomnosti iontů Cu^{2+} .

- h) **Salicylaldoxim** reaguje se solemi měďnatými ve slabě kyselém prostředí za vzniku světlé (žlutozelené) sraženiny.

Provedení: Zneutralizovaný roztok vzorku se slabě okyselí kyselinou octovou a přidá se činidlo. Za přítomnosti Cu^{2+} ve vzorku vznikne světlá sraženina, při malých koncentracích opalescence roztoku.

Příprava činidla: 1 g salicylaldoximu se rozpustí v 5 ml alkoholu a roztok se po kapkách vlije do 95 ml vody asi 30 °C teplé. Roztok se mírně protřepe a zfiltruje.

8.6.5. Reakce Cd^{2+}

- a) **Sulfan** sráží z mírně okyselených roztoků žlutý sulfid kademnatý CdS . Zbarvení sraženiny může být žluté až oranžové podle kyselosti a teploty vzorku při srážení. V silně kyselých roztocích sraženina sulfidu kademnatého nevzniká. Sulfid kademnatý se snadno rozpouští v teplé zředěné kyselině dusičné i zředěné H_2SO_4 . V konc. kyselině chlorovodíkové se rozpouští již za chladu, ve zředěné HCl za tepla.
- b) **Amoniakem** se nejprve sráží bílá sraženina zásaditých solí, která se snadno rozpouští v přebytku činidla na bezbarvý roztok $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

- c) **Alkalický hydroxid** dává bílou amorfni sraženinu, nerozpustnou v přebytku činidla. Vzniklá sraženina hydroxidu kademnatého je snadno rozpustná v kyselinách.
- d) **Chroman draselný** vylučuje z roztoku kademnatých solí bělavou až žlutou, zvolna se vylučující sraženinu chromanu kademnatého.
- e) **Difenykarbazid** dává se solemi kademnatými v neutrálním nebo amoniakálním prostředí růžově fialové až fialové zbarvení.
Provedení: Filtrační papír se napojí roztokem činidla (0,1%ní roztok v alkoholu) a vysuší. Potom se na vysušenou skvrnu dá kapka zkoumaného roztoku. Za přítomnosti kadmia vznikne růžově fialová nebo fialová skvrna. V tomto provedení je stanovení rušeno přítomností mědi.
- f) **Cadion (p-Nitrofenyldiazoaminobenzen-p-azobenzen)** vybarvuje v alkalickém prostředí hydroxid kademnatý fialově růžově.
Provedení na papíře: Na filtrační papír dáme kapku neutrálního nebo slabě kyselého roztoku vzorku, kapku 10%ního roztoku Seignettovy soli, kapku činidla (0,02%ní roztok cadionu v alkoholu, který obsahuje KOH, $c(\text{KOH}) = 0,02 \text{ mol.l}^{-1}$) a zalkalizujeme přidáním kapky NaOH, $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol.l}^{-1}$. Za přítomnosti iontů Cd^{2+} v roztoku přejde fialové zbarvení skvrny v růžové.

8.6.6. Reakce sloučenin arsenu

Ve sloučeninách se arsen vyskytuje s oxidačním číslem III nebo V, ve většině případů jako anion AsO_3^{3-} nebo AsO_4^{3-} . Pouze v silně kyselých roztocích je arsen ve formě kationtů As^{3+} nebo As^{5+} .

As^{III}

- a) **Sulfanem** se sráží z roztoků silně okyselených kyselinou chlorovodíkovou žlutý vločkovitý sulfid arsenitý. Sraženina je nerozpustná ve zřed. HCl (1 : 1), čímž se liší od sulfidů Sb_2S_3 , SnS a SnS_2 . Sulfid arsenitý se rozpouští za tepla ve žlutém sulfidu amonném $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ za současné oxidace As^{3+} na As^{5+} , přičemž vzniká roztok thioarseničnanu amonného. Okyselením roztoku thioarseničnanu se vylučuje žlutá sraženina As_2S_5 .
- b) **Dusičnan stříbrný** sráží z neutrálních roztoků arsenitanů žlutou sraženinu Ag_3AsO_3 , rozpustnou ve zředěné kyselině dusičné a amoniaku.
- c) **Hliníkem v alkalickém prostředí** se As^{III} redukuje na AsH_3 . Sloučeniny As^{V} se za těchto podmínek neredukují.
Provedení: K 1 ml vzorku v malé zkumavce se přidá několik hoblin hliníku a 1 ml KOH ($c = 2 \text{ mol.l}^{-1}$) zkumavka se uzavře vatou, ovlhčenou nasyceným roztokem octanu olovnatého a poklopí se papírem ovlhčeným činidlem pro důkaz AsH_3 , např. roztokem AgNO_3 . Reakci je možno urychlit mírným zahříváním. Redukcí vznikající AsH_3 barví roztok AgNO_3 na papíře žlutě, později rozpadem arsenidu stříbrného černě.
- d) **Síran měďnatý** poskytuje v neutrálním nebo slabě alkalickém prostředí zelený arsenitan měďnatý, ten se v roztoku NaOH rozpouští na modrý roztok, který zahřevem přechází na červenavě hnědou sraženinu Cu_2O .

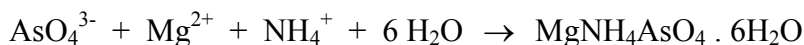
As^V

- a) **Sulfan** sráží v silně kyselém prostředí za chladu z roztoků As⁵⁺ žlutý sulfid arseničný. Sulfid arseničný se rozpouští ve žlutém polysulfidu amonném za vzniku tetrathioarseničnanu amonného:



Z roztoku thioarseničnanu se okyselením vysráží opět sraženina As₂S₅.

- b) **Soluce hořečnatá (roztok MgCl₂ + NH₄Cl + NH₃)** sráží z roztoků arseničnanů bílou krystalickou sraženinu:



Sedlina se snadno rozpouští ve zředěných kyselinách, je nerozpustná v amoniaku. Jestliže se po odfiltrování a promytí sraženina na filtru pokápně roztokem AgNO₃, zhnědne (na rozdíl od PO₄³⁻).

- c) **Soluce molybdenová (roztok (NH₄)₂MoO₄)** reaguje s ionty AsO₄³⁻ v prostředí kyseliny dusičné za vzniku žluté, krystalické sraženiny molybdátoarseničnanu amonného (NH₄)AsO₄ · 12 MoO₃. Sraženina je nerozpustná v kyselině dusičné, snadno se rozpouští v amoniaku.
- d) **Jodid draselný** se v kyselém prostředí oxiduje solemi arseničnými na elementární jod, který lze vytřepat do chloroformu, sirouhlíku nebo amyalkoholu nebo jím obarvit škrobový maz.
- e) **Dusičnan stříbrný** sráží z neutrálních roztoků arseničnanů čokoládově hnědou sraženinu Ag₃AsO₄, rozpustnou v kyselinách a amoniaku. V kyselině octové je sraženina špatně rozpustná.
- f) **Síran měďnatý** dává s arseničnany modrou sraženinu CuHAsO₄.

Společné reakce As^{III} a As^V

Všechny sloučeniny arsenu je možno redukovat na arsen nebo až na arsan.

- a) **Marschova-Liebigova zkouška:** Zinek v kyselém prostředí redukuje všechny sloučeniny arsenu na plynný arsan (AsH₃), který se žářem rozkládá na As a vodík. Reakce je velmi citlivá a vysoce selektivní.

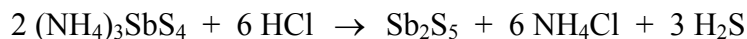
Provedení: Do Erlenmeyerovy baňky se dá nejdříve zinek a kyselina sírová, které spolu reagují za vzniku vodíku. Po vytlačení veškerého vzduchu z baňky se dělicí nálevkou přikapává zkoušený vzorek na dno baňky. Vznikající plynný arsan se nechá projít skelnou vatou, napuštěnou octanem olovnatým, pak se vysuší průchodem trubicí s CaCl₂ a rozkládá se zahříváním malým plamínkem při průchodu trubičkou. Na chladných místech trubičky se vytváří tzv. arsenové zrcátko.

8.6.7. Reakce sloučenin antimonu

Antimon, podobně jako arsen se vyskytuje ve sloučeninách s oxidačním číslem III nebo V. Je amfoterní povahy, setkáváme se tedy jak s anionty SbO₄³⁻ a SbO₃³⁻, tak s kationty Sb³⁺ a Sb⁵⁺. S ionty Sb³⁺ a Sb⁵⁺ se však setkáváme pouze v silně kyselých roztocích.

Reakce Sb^{III}

- a) **Sulfan** vylučuje z mírně kyselých roztoků červený sulfid antimonitý, který je nerozpustný ve zředěných kyselinách, snadno však v HCl (1 : 1) za tepla. Rozpouští se ve žlutém sulfidu amonném (polysulfidu amonném) za vzniku rozpustného thioantimoničnanu. Působením kyseliny na roztok thioantimoničnanu se z roztoku vylučuje oranžová sraženina Sb₂S₅.



Roztoky antimonitých solí podléhají snadno hydrolyze, při které vzniká bílá sraženina chlorid-oxidu antimonitého SbCl(O). Nejsnáze hydrolyzuje chlorid, nejméně síran antimonitý. Hydrolytické produkty se okyselením roztoku opět rozpustí. Hydrolyza probíhá již při pouhém zředění kyselých roztoků Sb³⁺ vodou. Pro usnadnění hydrolyzy se přidává ke vzorku roztok chloridu sodného a octanu sodného.

- b) **Zinek** redukuje soli antimonité a antimoničné v prostředí kyseliny chlorovodíkové na kovový antimon, který se vylučuje v podobě černé práškovité sraženiny. Sedlina kovového antimonu je nerozpustná v kyselině chlorovodíkové, rozpouští se v lučavce královské.
- c) **Železo** redukuje soli antimonité na kov. Ponoří-li se železný drátek do roztoku, obsahujícího Sb a okyseleného HCl a zahřeje-li se, vyredukuje se na povrchu drátku kovový antimon. Cín se za těchto podmínek na kov neredukuje.
- d) **Krystalek thiomochoviny** na filtračním papíře se zbarví kapkou soli antimonité žlutě. Podobnou reakci dává i Bi³⁺.
- e) **Thiosíran sodný** vylučuje po povaření červenou sraženinu směsi Sb₂S₃ + Sb₂O₃ zvanou antimonová rumělka.

Provedení: K roztoku soli antimonité se přidá roztok uhličitanu sodného pro otupení acidity, zahřeje se k varu a přidá se 10%ní roztok Na₂S₂O₃. Sloučeniny antimonu dávají rumělkově červenou sraženinu, sloučeniny arsenu žlutou sraženinu.

Reakce Sb^V

- a) **Sulfan** sráží z mírně kyselých roztoků oranžový sulfid antimoničný, který se rozpouští v polysulfidu amonném na thioantimoničnan amonný.
- b) **Vodík** ve stavu zrodu redukuje soli antimoničné na kovový antimon.
- c) **Vodou** nastává, podobně jako u solí antimonitých, hydrolyza, roztoky se kalí bílou zásaditou solí. Okyselením se sraženina opět rozpustí.
- d) **Rhodamin B** účinkem solí antimoničných v prostředí kyseliny chlorovodíkové (konc.) mění svou červenou barvu v modrofialovou. Reakci dávají pouze soli antimoničné, soli antimonité je nutno oxidovat dusitanem.

Provedení: K 1 - 3 ml roztoku, okyseleným kyselinou chlorovodíkovou ve zkumavce se přidá několik kapek dusitanu sodného a směs se mírně zahřeje. Po ochlazení se postupně klade na tečkovací desku: 1 ml roztoku Rhodaminu B (0,01 g ve 100 ml H₂O), kapka zkoumaného roztoku silně okyseleného kyselinou chlorovodíkovou. Barevná změna roztoku přecházející ze světle červené do fialově modré dokazuje přítomnost antimonu. Důkaz Sb⁵⁺ se provádí bez přidavku dusitanu.

8.6.8. Reakce sloučenin cínu

Cín se vyskytuje v roztocích s oxidačním číslem II nebo IV. Je amfoterní povahy, v kyselém prostředí jsou stálé ionty Sn^{2+} nebo Sn^{4+} , v zásaditém prostředí jsou přítomny anionty SnO_2^{2-} a SnO_3^{2-} .

Sn^{2+}

- Sulfan** vylučuje ve slabě kyselém prostředí z roztoků solí cínatých hnědou sraženinu sulfidu cínatého. Sraženina je rozpustná ve žlutém sulfidu amonném za současné oxidace Sn^{2+} na Sn^{4+} . Přitom vzniká thiociničitan amonný. Okyselením roztoku se opět vyloučí SnS_2 .
- Alkalickým hydroxidem** se vyloučí z roztoků solí cínatých bílá amorfni sraženina $\text{Sn}(\text{OH})_2$ amfoterní povahy, která se v nadbytku činidla rozpouští za vzniku alkalického cínatanu:



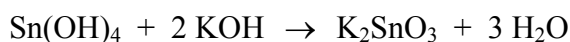
- Chlorid rtuťnatý** se redukuje roztokem cínatých solí nejprve na bílou sraženinu Hg_2Cl_2 . V přebytku soli cínaté redukce probíhá až na elementární rtuť. Reakce se urychlí zahřátím.
- Kovovým zinkem** se redukují soli cínaté i cíničité na šedý houbovitý cín, rozpustný v konc. kyselině chlorovodíkové.
- Methylenová modř** (0,01%ní roztok v HCl $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol.l}^{-1}$) je odbarvována roztokem iontů Sn^{2+} .

Provedení: K několika kapkám činidla se přidá několik kapek vzorku. Z kationtů reaguje podobným způsobem Fe^{2+} , reakce je velmi selektivní.

- Molybdátosforečnan amonný** se redukuje roztokem SnCl_2 za vzniku molybdenové modři.
Provedení na papíře: Filtrační papír se nasytí 5%ním roztokem kyseliny molybdátosforečné a okouří parami amoniaku. Kapka vzorku, obsahující ionty Sn^{2+} vytvoří na papíře modrou skvrnu molybdenové modři.

Sn^{4+}

- Sulfanem** se sráží z mírně okyselených roztoků špinavě žlutý sulfid cíničitý, rozpustný za tepla v kyselině chlorovodíkové (1 : 1). Sraženina SnS_2 se rozpouští ve žlutém sulfidu amonném za vzniku thiociničitanů.
- Alkalickými hydroxidy** se sráží bílá sraženina hydroxidu cíničitého, rozpustná v nadbytku činidla za vzniku cíničitanu.



Sloučeniny cíničité se při důkazu většinou převádějí redukcí na sloučeniny cínaté, které se pak dokazují.

Redukce se provádí buď kovovým hliníkem v prostředí zředěné HCl (1 : 1), nebo považením roztoků cíničité soli s práškovým železem.

8.6.9. Reakce Fe^{2+} a Fe^{3+}

Ve vodných roztocích se setkáváme hlavně s ionty Fe^{2+} a Fe^{3+} . Vodné roztoky železnatých solí jsou zbarveny zeleně, roztoky železitých solí žlutě.

Fe^{3+}

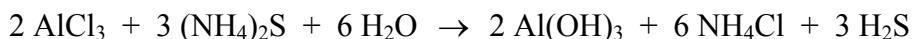
- Bílým sulfidem amonným** se sráží černý sulfid železitý Fe_2S_3 , snadno rozpustný v kyselinách. Ve vodě snadno podléhá hydrolyze a přechází na hnědý hydroxid.
- Amoniakem** se sráží z roztoků solí železitých amorfní hnědá sraženina hydroxidu železitého, nerozpustná v přebytku činidla, snadno rozpustná v kyselinách.
- Alkalický hydroxid** sráží sraženinu hydroxidu železitého, nerozpustnou v nadbytku činidla.
- Kyanoželeznatan draselný** dává s ionty Fe^{3+} ve slabě kyselém prostředí modrou sraženinu berlínské modři.
- Kyanoželezitan draselný** dává s roztoky Fe^{3+} tmavohnědé zbarvení (na rozdíl od Fe^{2+}).
- Rhodanidy** dávají s Fe^{3+} ve slabě kyselém prostředí intenzivně červené roztoky, jejichž zbarvení lze vytřepat do etheru. Zbarvení se nemění v prostředí zředěných minerálních kyselin. Reakce je velmi selektivní pro ionty Fe^{3+} .
- Kyselina sulfosalicylová** dává se solemi železitémi intenzivně červenofialové roztoky.
Provedení: K 1 ml slabě kyselého roztoku se přidá několik kapek 5%ního vodného roztoku kyseliny sulfosalicylové. Za přítomnosti Fe^{3+} vznikne červenofialový roztok.

Fe^{2+}

- Bílým sulfidem amonným** se sráží z roztoků železnatých solí černý sulfid železnatý. Sraženina se rozpouští v kyselinách za vývoje sulfanu.
- Alkalický hydroxid** reaguje s ionty Fe^{2+} za vzniku bílé sraženiny $\text{Fe}(\text{OH})_2$, která se na vzduchu rychle oxiduje na hnědý hydroxid železitý.
- Amoniakem** se nedokonale vylučuje bílá sraženina hydroxidu železnatého. Za přítomnosti amonných solí sraženina nevzniká.
- Kyanoželeznatan draselný** dává pouze za nepřístupu kyslíku bílou sraženinu $\text{K}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, která se vzdušným kyslíkem oxiduje na berlínskou modř. Roztoky železnatých solí však vždy obsahují také ionty Fe^{3+} , takže vzniká hned světle modrá sraženina.
- Kyanoželezitan draselný** dává se solemi železnatými modrou sraženinu berlínské modři (dříve byla tato sraženina nazývána Turnbullova modř).
- 2,2-dipyridyl nebo 1,10-fenanthrolin** dávají se solemi železnatými intenzivně červené roztoky komplexních solí.
Provedení: k 1 ml slabě kyselého vzorku se přidá několik kapek činidla (0,2%ní roztok dipyridylu nebo 0,2%ní roztok fenanthrolinu v HCl , $c = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$). Za přítomnosti iontů Fe^{2+} vznikne intenzivně červené zbarvení. Reakce je velmi citlivá a vysoce selektivní.
- Bisacetyldioxim** dává se solemi železnatými v amoniakálním prostředí intenzivně červené roztoky.
Provedení: K 1 ml roztoku se přidá stejný objem činidla (1%ní roztok bisacetyldioximu v alkoholu) a pak se přidá po kapkách amoniak. Za přítomnosti Fe^{2+} vznikne intenzivně červený roztok. Ruší ionty Fe^{3+} , které lze maskovat přidávkem kyseliny vinné, dále pak ionty Ni^{2+} a Co^{2+} .

8.6.10. Reakce Al^{3+}

- a) **Bílý sulfid amonný** vylučuje z roztoků solí hlinitých bílý hydroxid hlinitý.



- b) **Alkalickým hydroxidem** se sráží bílý, rosolovitý hydroxid hlinitý, který se snadno rozpouští v nadbytku činidla na alkalický hlinitan.
- c) **Amoniakem** se sráží bílá sraženina hydroxidu hlinitého, který se v nadbytku amoniaku zřetelně nerozpouští.
- d) **Alizarin (dihydroxyantrachinon)** nebo alizarinsulfonan sodný dávají s ionty Al^{3+} cihlově červenou sraženinu, nerozpustnou v kyselině octové.

Provedení: K 1–2 ml vzorku se přidá 1 ml činidla (nasycený roztok alizarinu v alkoholu nebo 0,1%ní roztok alizarinsulfonanu sodného ve vodě) a do směsi se přidává amoniak, až vznikne červené zbarvení. Pak se přidá několik kapek kyseliny octové ($c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1 \text{ mol.l}^{-1}$). Za přítomnosti hliníku vznikne červená sraženina. Jsou-li přítomny ionty, které reakci ruší (Fe, Cu, Bi), oddělí se hliník ze směsi vysrážením roztoku jako hlinitan. Po odfiltrování sraženiny se k filtrátu přidá činidlo a fialové zbarvení roztoku se odstraní přidáním několika kapek kyseliny octové ($c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1 \text{ mol.l}^{-1}$). Za přítomnosti hliníku vznikne červená sraženina.

Provedení na papíře: Na suchý reagenční papír, připravený napojením filtračního papíru nasyceným alkoholickým roztokem alizarinu, se kápne zkoumaný roztok a skvrna se okouří parami amoniaku, až se utvoří fialový prstenec nebo skvrna.

- e) **Morin (pentahydroxy-falvon)** dává se solemi hlinitými ve slabě kyselém prostředí intenzivně zeleně fluoreskující roztoky.

Provedení: k 1 ml roztoku se přidají 1–2 kapky kyseliny chlorovodíkové ($c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol.l}^{-1}$) do slabě kyselé reakce a kapka činidla (nasycený roztok morinu v methylalkoholu, asi 1%ní). Za přítomnosti hliníku vzniká zelená fluorescence.

- f) **Aluminon (amonná sůl kyseliny aurintrikarbonové)** dává s roztoky hlinitých solí červeně zbarvené sloučeniny.

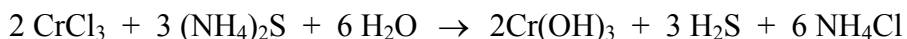
Provedení: K 1 ml zneutralizovaného vzorku se přidají 3 kapky činidla (0,1%ní čerstvě připravený roztok aluminonu). Roztok se zahřeje na 70°C , po ochlazení se přidají 2 ml ethylalkoholu a dokonale se protřepe. Pak se roztok okyselí 2 ml kyseliny chlorovodíkové ($c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol.l}^{-1}$) a znovu se protřepe. Za přítomnosti Al^{3+} vznikne růžový roztok.

8.6.11. Reakce sloučenin chromu

Ve vodných roztocích se nejčastěji setkáváme s chromem jako kationtem Cr^{3+} nebo v aniontech chromanových CrO_4^{2-} nebo dichromanových $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Vodné roztoky některých chromitých solí mají zelenou barvu, způsobenou přítomností aquakomplexů, na příklad $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$.

Cr^{3+}

- a) **Bílým sulfidem amonným** se vylučuje z roztoků solí chromitých šedozelený hydroxid chromitý, rozpustný v kyselinách.



- b) **Amoniak** sráží šedozelenou koloidní sraženinu $\text{Cr}(\text{OH})_3$, rozpustnou v nadbytku konc. amoniaku za přítomnosti solí amonných na červený roztok chromité amminsolí $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.
- c) **Alkalické hydroxidy** srážejí hydroxid chromitý, snadno rozpustný v kyselinách. V nadbytku alkalického hydroxidu se rozpouští za vzniku chromitanu:



- d) Chromité soli se snadno oxidují na chroman peroxidem vodíku v alkalickém prostředí, oxidem manganičitým nebo bromovou vodou. Chroman se pak dokazuje některou z reakcí dále uvedených.

Provedení: K několika ml vzorku se přidá hydroxid sodný, $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol.l}^{-1}$, pokud se tvoří šedozelená sraženina a pak ještě jeho přebytek. Po promíchání směsi se sraženina rozpustí za vzniku chromitanu. K roztoku chromitanu se přidá 3%ní peroxid a povaří se. Za přítomnosti chromu se roztok zbarví žlutě (vzniká chroman).

CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Roztoky chromanů jsou žlutě zbarveny, roztoky dichromanů jsou červenooranžové. Okyselením přecházejí roztoky chromanů na dichromany, zalkalizováním dvojchromanů vznikají opět chromany.

- a) **Peroxid vodíku** dává s roztokem chromanů ve slabě kyselém prostředí intenzivně modré zbarvení, vytřepatelné do etheru, kde je stabilnější.
- Provedení:* K roztoku ve zkumavce se přidá několik kapek 3%ního peroxidu, slabě se okyselí několika kapkami zřed. H_2SO_4 a přidá se 1,5 ml etheru. Vznikající modré zbarvení způsobené peroxochromany se třepáním extrahuje do etheru.
- b) **Kyselina chromotropová** dává v kyselém prostředí s ionty $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ fialově červené roztoky.
- Provedení:* K 1 ml vzorku se přidá několik kapek činidla (2%ní roztok kyseliny chromotropové ve vodě) Za přítomnosti CrO_4^{2-} nebo $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ vznikne červené zbarvení. Reakce je v tomto provedení vysoce selektivní.
- c) **Chlorid barnatý** sráží z roztoků chromanů žlutou sraženinu chromanu barnatého, která je nerozpustná v kyselině octové, rozpouští se v minerálních kyselinách.
- d) **Octanem olovnatým** se sráží z neutrálních roztoků žlutá sedlina chromanu nebo dichromanu olovnatého, která je rozpustná v alkalických hydroxidech a zředěných kyselinách.
- e) **Dusičnan stříbrný** sráží z neutrálních roztoků červenohnědou sraženinu chromanu nebo dichromanu stříbrného. Sraženina je rozpustná v kyselinách a v amoniaku.

8.6.12. Reakce Zn^{2+}

- a) **Bílý sulfid amonný** vylučuje z roztoků zinečnatých solí bílou sraženinu ZnS , která je rozpustná v kyselinách, alkalických hydroxidech a amoniaku. Bílé zbarvení sulfidu je naprostou raritou. Kromě ZnS je bíle zbarven již jen GeS_2 .
- b) **Kyanoželeznatan draselný** dává se solemi zinečnatými ve slabě kyselém prostředí bílou sraženinu $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Sraženina je málo rozpustná ve zřed. kyselině chlorovodíkové, rozpouští se snadno v přebytku alkalických hydroxidů.
- c) **Amoniakem** se zpočátku sráží bílá sraženina hydroxidu zinečnatého, který se v nadbytku činidla rozpouští na bezbarvý amminkomplex $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

- d) **Alkalickým hydroxidem** se sráží bílý hydroxid zinečnatý, který se přebytkem činidla rozpouští na zinečnan.
- e) **Kyanid draselný** poskytuje bílou sraženinu, snadno rozpustnou v nadbytku kyanidu za vzniku komplexního tetrakyanozinečnanu $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$.
- f) **Rhodanortuťnatan amonný (Montequiho činidlo)** sráží z roztoku slabě okyseleného kyselinou octovou bílou sraženinu $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$. Za přítomnosti stop Co^{2+} se sraženina barví modře.
Provedení: K 1 ml slabě kyselého roztoku se přidá několik kapek zředěného roztoku kobaltnaté soli, 1 ml roztoku HgCl_2 a NH_4SCN (2,7 g HgCl_2 + 3 g NH_4SCN ve 100 ml vody). Za přítomnosti Zn^{2+} se vytvoří modrá krystalická sraženina. Reakci znesnadňuje velký přebytek iontů Co^{2+} nebo Cu^{2+} .
- g) **V alkalickém, neutrálním nebo slabě kyselém prostředí** reagují zinečnaté soli s dithizonem (0,001–0,002 g dithizonu ve 100 ml CCl_4) za tvorby červené komplexní soli, vytřepatelné do chloridu uhličitého.
Provedení: 1 ml zkoumaného roztoku, případně zahříváného, se třepe ve zkumavce s 1 ml roztoku dithizonu. Za přítomnosti zinku přejde zelená barva činidla v červenou.

8.6.13. Reakce Co^{2+}

Vodné roztoky kobaltnatých solí jsou zbarveny růžově.

- a) **Bílý sulfid amonný** sráží černou sraženinu sulfidu kobaltnatého. Sraženina je nerozpustná v kyselině chlorovodíkové (zředěné), rozpouští se v koncentrované HNO_3 a v lučavce královské.
- b) **Alkalickým hydroxidem** se nejprve sráží modrá sraženina zásaditých solí, která se v nadbytku hydroxidu mění v růžovou sraženinu hydroxidu kobaltnatého. Vlhká sraženina se snadno oxiduje na hnědý hydroxid kobaltitý účinkem peroxidu vodíku.
- c) **Amoniak** dává nejprve modrou sraženinu zásaditých solí, která se v nadbytku činidla rozpouští za vzniku hnědožlutého roztoku komplexní soli hexaamminkobaltité $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (luteosoli). Za přítomnosti amonných solí sraženina nevzniká, tvoří se přímo komplexní sůl.
- d) **α -nitroso- β -naftol** dává se solemi kobaltnatými v neutrálním nebo alkalickém prostředí červenohnědou sraženinu, nerozpustnou ve zředěných minerálních kyselinách. V kyselém prostředí se sraženina nevylučuje.
Provedení: K 1 ml vzorku se přidá několik kapek amoniaku do neutrální reakce, několik kapek 3%ního roztoku H_2O_2 a pak roztok činidla (0,5%ní roztok v 96%ním alkoholu). Za přítomnosti Co^{2+} vznikne červenohnědá sraženina.
- e) **Rhodanid (thiokyanatan) draselný** nebo amonný dávají s ionty Co^{2+} roztoky, jejichž modré zbarvení lze vytřepat do etheru nebo směsi amylalkoholu a etheru (1 : 10).
Provedení: K 1 ml neutrálního vzorku se přidá několik zrnek pevného NH_4SCN a 1 ml acetonu (nebo směsi amylakohol + ether) a protřepe se. Za přítomnosti Co^{2+} se acetonová vrstva zbarví modře.
- f) **Dusitan draselný** oxiduje nejprve Co^{2+} na Co^{3+} a za přebytku dusitanu se vytvoří žlutá sraženina hexanitritokobaltitanu draselného (Fisherovy soli). Sraženina je rozpustná v minerálních kyselinách, proto je nutno silně kyselé roztoky nejprve zneutralizovat octanem sodným. K důkazu nelze použít dusitan sodný.

- g) **Thiosíran sodný** dává s ionty Co^{2+} modré sloučeniny.
Provedení: Na filtrační papír se dá rozmělněný krystal thiosíranu sodného a pokropí se kapkou vzorku. Za přítomnosti Co^{2+} se thiosíran zbarví jasně modře.
- h) **Rubeanovodík** dává za přítomnosti amoniaku s kobaltnatými ionty žlutohnědou sraženinu.
Provedení na papíře: Na filtrační papír se nanese kapka zkoumaného roztoku a okouří se amoniakem. Potom se přidá kapka 1%ního roztoku rubeanovodíku v alkoholu. Hnědá skvrna nebo prsteneček dokazují přítomnost kobaltu ve vzorku.

8.6.14. Reakce Ni^{2+}

Vodné roztoky nikelnatých solí jsou v důsledku tvorby hydratovaných iontů $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ zbarveny zeleně.

- a) **Sulfidem amonným** se sráží černý sulfid nikelnatý, rozpustný v koncentrované kyselině chlorovodíkové a dusičné.
- b) **Amoniak** sráží zelenavě zbarvenou sraženinu zásaditých solí, která se v přebytku amoniaku rozpouští za vzniku fialově modrého roztoku komplexní soli $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.
- c) **Alkalické hydroxidy** poskytují světle zelenou sraženinu hydroxidu nikelnatého, nerozpustnou v nadbytku hydroxidu.
- d) **Bisacetyldioxim** dává v amoniakálním prostředí s ionty Ni^{2+} červenou krystalickou sraženinu, která je nerozpustná ve zředěném amoniaku, rozpustná ve zředěných minerálních kyselinách.

Provedení: K 1 ml slabě kyselého vzorku se přidá několik kapek činidla (1%ní roztok bisacetyldioximu v alkoholu) a pak amoniak do zřetelného zápachu. Za přítomnosti Ni^{2+} se vyloučí červená sraženina. Reakce je pro ionty Ni^{2+} specifická.

- e) **Kyanid draselný** dává nejprve zelenou sraženinu, která se snadno rozpouští v malém přebytku kyanidu na $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$.
- f) **Rubeanovodík** dává s ionty Ni^{2+} temně modrou sraženinu.
Provedení: Filtrační papír se pokápně neutrálním roztokem vzorku a kapkou činidla (0,5%ní roztok kyseliny rubeanovodíkové v alkoholu). Skvrna se okouří parami amoniaku. Za přítomnosti iontů Ni^{2+} vznikne temně modrofialová skvrna. Reakci ruší ionty Cu^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} vznikem temné skvrny a ionty Co^{2+} .

8.6.15. Reakce sloučenin manganu

Mangan se vyskytuje v roztocích nejčastěji jako kation Mn^{2+} , jehož roztoky jsou prakticky bezbarvé a ve formě MnO_4^- . Vodné roztoky manganistanů mají intenzivně červenofialové zbarvení.

Důkaz Mn^{2+}

- a) **Bílý sulfid amonný** sráží pleťově růžový sulfid manganatý. Sraženina je snadno rozpustná v kyselinách. Na vzduchu se vlhký sulfid manganatý oxiduje a tmavne.
- b) **Alkalickým hydroxidem** se sráží bílá sraženina hydroxidu manganatého, která na vzduchu hnědne. Podobně se chová jen Fe^{2+} , reakce je proto velmi specifická.
- c) **Amoniakem** se sráží nedokonale bílý hydroxid manganatý. Za přítomnosti většího množství solí amonných sraženina nevzniká.

- d) **Tavením s uhličitanem sodným a dusičnanem sodným** vznikají manganany, zbarvené po vychladnutí zeleně.
Provedení: Pevný vzorek nebo odparek z kapalného vzorku se smíchá na porcelánovém střípku s několika krystalky dusičnanu sodného a uhličitanu sodného. Směs se důkladně protaví. Za přítomnosti manganu je tavenina zbarvena zeleně. Po vychladnutí taveninu vyloužíme vodou, zelené zbarvení okamžitě přechází na fialové v důsledku vzniku MnO_4^- .
- e) **V alkalickém prostředí** se ionty Mn^{2+} oxidují peroxidem vodíku nebo bromovou vodou za vzniku hydratovaného oxidu manganičitého $\text{MnO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$. Reakční produkt je silným oxidovadlem a reaguje s benzidinem za vzniku benzidinové modři.
Provedení: K 1 ml slabě kyselého roztoku vzorku se přidá roztok NaOH, $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol.l}^{-1}$ a po kapkách 3%ní peroxid vodíku nebo bromová voda, pokud se tvoří hnědá sraženina. Směs se povaří a přidá se benzidin (0,05%ní roztok benzidinu v 10%ní kyselině octové). Za přítomnosti manganu vznikne benzidinová modř. Ruší přítomnost oxidačních činidel.
- f) **Energickou oxidací** oxidem olovičitým nebo peroxodisíranem draselným se oxidují všechny sloučeniny manganu na fialové roztoky manganistanů.
Provedení:
 1) K 1 ml zředěného roztoku vzorku se přidá 5 ml konc. kyseliny dusičné, oxid olovičitý a povaří se. Reakční směs se zředí vodou. Za přítomnosti manganu je roztok zbarven fialově. Reakci ruší velké množství chloridů.
 2) K 1 ml zředěného vzorku, okyseleného konc. kyselinou dusičnou se přidá trochu pevného peroxodisíranu draselného nebo amonného a několik kapek 1%ního roztoku dusičnanu stříbrného (působí jako katalyzátor). Směs se povaří. Za přítomnosti sloučenin manganu vznikne fialový roztok manganistanu. Reakce je pro mangan specifická.

8.6.16. Reakce Ca^{2+}

- a) Sloučeniny vápníku barví plamen oranžově červeně.
- b) **Uhličitanem amonným** se sráží z roztoků solí vápenatých bílá sraženina uhličitanu vápenatého, snadno rozpustná již ve velmi zředěných kyselinách.
- c) **Šťavelan amonný** dává bílou sraženinu šťavelanu vápenatého, která je nerozpustná v kyselině octové, ale rozpustná v minerálních kyselinách.
Provedení: neutrální, případně slabě zamoniakalizovaný roztok vzorku se zahřeje k varu a po kapkách se k němu přidává roztok šťavelanu amonného. Za přítomnosti iontů Ca^{2+} ve vzorku se vytvoří bílá krystalická sraženina šťavelanu vápenatého.
- d) **Hexakynoželeznan amonný** sráží z roztoků solí vápenatých bílou sraženinu kyanoželeznanu amonnovápenatého $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Podobnou sraženinu dávají soli hořečnaté.
Provedení: Vzorek se slabě zamoniakalizuje, zahřeje k varu a přidá se nasycený, čerstvě připravený roztok hexakynoželeznanu amonného. Za přítomnosti iontů Ca^{2+} vznikne bílá sraženina.
- e) **Kyselina pyrogallolkarbonová** dává s hydroxidy alkalických zemin intenzivně fialové modře zbarvené roztoky.
Provedení: Ke vzorku se přidá kyselina sírová (1:3) do vysrážení síranů, směs se povaří a sraženina odfiltruje. Filtrát se zalkalizuje roztokem NaOH, $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol.l}^{-1}$.

Vznikne-li sraženina, znovu se odfiltruje. K filtrátu se přidá stejný objem nasyceného vodného roztoku kyseliny pyrogallolokarbonové. Za přítomnosti Ca^{2+} vznikne intenzivně fialově modře zbarvený roztok, za vyšších koncentrací Ca^{2+} sraženina.

8.6.17. Reakce Sr^{2+}

- Strontnaté soli barví nesvítivý plamen karmínově červeně.
- Chroman draselný** sráží z roztoků solí strontnatých žlutý chroman strontnatý, který je rozpustný v kyselině octové. Působením dichromanu tato sraženina nevzniká.
- Uhličitan amonný** vylučuje bílou sraženinu uhličitanu strontnatého, která je snadno rozpustná již ve zředěných kyselinách.
- Šťavelanem amonným** se sráží bílý krystalický šťavelan strontnatý.
- Sádrová voda (nasycený roztok CaSO_4)** sráží z neutrálních roztoků bílou sraženinu síranu strontnatého. Sraženina SrSO_4 vzniká zvolna (na rozdíl od BaSO_4 , která se vylučuje okamžitě). Vylučování sraženiny lze urychlit zahřátím.
- Rhodizonan sodný (5%ní roztok ve vodě)** vylučuje z amoniakálních roztoků hnědou sraženinu, která se rozkládá kyselinou chlorovodíkovou.

Provedení na papíře: Soli strontnaté dávají s rhodizonanem hnědou skvrnu, která mizí přidáním kyseliny chlorovodíkové, $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. Na papír umístíme nejprve kapku nasyceného roztoku chromanu draselného. Na vysušenou skvrnu kápneme kapku zkoumaného roztoku a kapku 0,2%ního vodného roztoku rhodizonanu sodného. Hnědočervená skvrna je důkazem přítomnosti stroncia. Reakce s rhodizonanem je selektivní pouze ve směsi alkalických zemin, přítomnost některých dalších kationtů reakci ruší.

8.6.18. Reakce Ba^{2+}

- Těkavé soli barnaté barví plamen zeleně. Netěkavé soli se ovlhčí před provedením důkazu konc. kyselinou chlorovodíkovou.
- Uhličitanem amonným** se sráží bílá krystalická sraženina uhličitanu barnatého, snadno rozpustná ve zředěných kyselinách.
- Zředěná kyselina sírová** sráží bílou krystalickou sraženinu síranu barnatého, nerozpustnou ve zředěných kyselinách.
- Sádrovou vodou** se sráží okamžitě bílá sraženina BaSO_4 .
- Chroman draselný** sráží z neutrálních roztoků žlutou sraženinu chromanu barnatého, nerozpustnou v kyselině octové. Sraženina BaCrO_4 vzniká i při použití dichromanu.
- Šťavelan amonný** sráží bílou krystalickou sraženinu šťavelanu barnatého.
- Rhodizonan sodný (5%ní vodný roztok)** poskytuje se solemi barnatými hnědočervenou sraženinu, která působením zředěné kyseliny chlorovodíkové přechází na jasně červenou.

Provedení: Na papír se nanese kapka neutrálního roztoku vzorku a pak kapka činidla. Za přítomnosti barya vznikne červenohnědá skvrna, která při pokápnutí zředěnou HCl (1 : 20) přechází v jasně červenou skvrnu.

8.6.19. Reakce Mg^{2+}

- a) **Hydrogenfosforečnan amonný** za přítomnosti solí amonných a amoniaku sráží bílý, krystalický fosforečnan amonnohořečnatý.
Provedení: Ke zředěnému roztoku soli hořečnaté se přidá chlorid amonný a roztok Na_2HPO_4 , $c(Na_2HPO_4) = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. Potom se roztok po kapkách neutralizuje amoniakem do slabě alkalické rakce. Za přítomnosti Mg^{2+} se vytvoří bílá sraženina, která je snadno rozpustná v kyselinách. Podobnou reakci dává řada dalších kationtů.
- b) **Uhličitan amonný** sráží za nepřítomnosti solí amonných bílou sraženinu uhličitanu hořečnatého, snadno rozpustnou v přebytku činidla i v solích amonných.
- c) **Magneson (p-nitrobenzen-azo-resorcin)** vybarvuje čerstvě vysrážený hydroxid hořečnatý chrpově modře.
Provedení: K 1 ml neutrálního roztoku se přidá několik kapek činidla (0,5%ní roztok magnesonu v 1%ním NaOH) a roztok se zalkalizuje hydroxidem sodným, $c(NaOH) = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. Roztok činidla se zabarví za přítomnosti Mg^{2+} chrpově modře, při vyšších koncentracích vzniká modrá sraženina.
- d) **Chinalizarin** vybarvuje za podobných podmínek hydroxid hořečnatý modře.
Provedení: K 1 ml vzorku se přidá několik kapek činidla (nasycený roztok chinalizarinu v alkoholu) a zalkalizuje se roztokem hydroxidu sodného, $c(NaOH) = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. Modré zbarvení je důkazem Mg^{2+} . Reakci ruší přítomnost těžkých kovů, které je nutno před provedením důkazu odstranit srážením uhličitanem amonným.
- e) **Titanová žluť** vybarvuje hydroxid hořečnatý červeně.
Provedení: K 1 ml neutrálního vzorku se přidá 0,5 ml činidla (0,05%ní roztok v alkoholu) a zalkalizuje se 10%ním hydroxidem sodným. Za přítomnosti Mg^{2+} vznikne červená sraženina, při malých koncentracích červený roztok.
- f) **8-hydroxychinolin (oxin)** dává v amoniakálním prostředí žlutou jehličkovitou sraženinu.
Provedení: K 1 ml vzorku se přidá několik kapek amoniaku a několik kapek činidla (1%ní roztok 8-hydroxychinolinu v alkoholu). Za přítomnosti Mg^{2+} vzniká žlutá sraženina. Reakci ruší přítomnost kationtů těžkých kovů.

8.6.20. Reakce K^+

- a) Draselné soli barví plamen světle fialově. Za přítomnosti solí sodných je toto zbarvení překryto intenzivně žlutým zbarvením, proto je nutno pozorovat zbarvení plamene modrým kobaltovým sklem, které žluté paprsky nepropouští.
- b) **Hexanitritokobaltitan sodný (Koninckovo činidlo)** sráží z neutrálních nebo slabě kyselých roztoků žlutou sraženinu Fischerovy soli.
Provedení: Vzorek se upraví na neutrální nebo slabě kyselou reakci kyselinou octovou. K 1 ml vzorku se přidá 1 ml čerstvě připraveného činidla (0,5 g hexanitritokobaltitanu sodného $Na_3[Co(NO_2)_6]$ ve 3 ml vody). Za přítomnosti K^+ vznikne žlutá krystalická sraženina. Není-li k dispozici čerstvě připravené Koninckovo činidlo, postupujeme takto: Do roztoku se přidá roztok dusičnanu kobaltnatého, pak nasycený roztok $NaNO_2$ a směs se po kapkách okyselí kyselinou octovou (1 : 1) a ponechá se stát. Za přítomnosti malého množství K^+ se sraženina pomalu vylučuje.
- c) **Kyselinou chloristou (20%ní)** se sráží bílý, krystalický chloristan draselný. Pro snížení rozpustnosti $KClO_4$ se přidává ke vzorku 2–3 ml alkoholu.

- d) **Dipikrylaminan sodný** dává krystalickou a málo rozpustnou draselnou sůl, zbarvenou oranžově červeně.

Provedení: K 1 ml roztoku se přidá 1 ml činidla (0,2 g hexanitrodifenylaminu se rozpustí ve 2 ml roztoku uhličitanu sodného, $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,5 \text{ mol.l}^{-1}$, a k roztoku se přidá 20 ml vody). Za přítomnosti K^+ vzniká oranžově červená, hedvábně lesklá sraženina.

- e) **Kyselina hexachloroplaticitá** sráží z koncentrovanějších roztoků chloridu draselného žlutou krystalickou sraženinu K_2PtCl_6 . Vyloučení sraženiny se urychlí třením stěn zkumavky tyčinkou, zahuštěním roztoku nebo přidáním alkoholu.

8.6.21. Reakce Na^+

- a) Sodné soli barví plamen intenzivně žlutě již při velmi malých koncentracích.
b) **Antimoničnan draselný** sráží z neutrálních nebo slabě alkalických roztoků bílou krystalickou sraženinu antimoničnanu sodného.

Provedení: Připraví se za tepla nasycený roztok antimoničnanu draselného a po vychladnutí se nerozpustný zbytek odfiltruje. K 1 ml neutrálního nebo slabě alkalického vzorku se přidá 1 ml činidla. Za přítomnosti sodných solí vzniká bílá krystalická sraženina. Již při slabě kyselé reakci roztoku vzniká však amorfni bílá sraženina $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, proto je nutno při provádění důkazu dodržovat mírně alkalické pH roztoku a sledovat charakter sraženiny. Důkaz ruší NH_4^+ , Li^+ a ionty alkalických zemin.

- c) **Octan sodno - tris (uranylo) - zinečnatý** dává žlutou krystalickou sraženinu $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_9 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$.

Provedení: K neutrálnímu roztoku vzorku se přidá činidlo a promíchá skleněnou tyčinkou.

Příprava činidla: za horka nasycený roztok octanu uranylu v kyselině octové, $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1 \text{ mol.l}^{-1}$ a nasycený roztok octanu zinečnatého v kyselině octové $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1 \text{ mol.l}^{-1}$ se za tepla smíchají v poměru 1 : 1, po ochlazení se přidá několik kapek chloridu sodného $c(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ a po 24 hodinách se zfiltruje.

8.6.22. Reakce NH_4^+

- a) Při zahřívání vzorku s roztokem **alkalického hydroxidu** se uvolňuje ze solí amonných amoniak, který lze dokázat čichem nebo navlhčeným indikátorovým papírkem, přiloženým k ústí zkumavky (zmodrá v přítomnosti NH_3). Papírek, napuštěný roztokem rtuťné soli, účinkem par amoniaku zčervená.
b) **Amonné soli** dávají s **Nesslerovým činidlem** žlutě zbarvený roztok až sraženinu.
c) **p-Nitrobenzondiazoniumchlorid** dává s amoniakem intenzivně červené zbarvení.

Činidlo: 1 g p-nitranilinu se rozpustí za tepla ve 20 ml vody a 2 ml kyseliny chlorovodíkové. Za třepání se roztok zředí 160 ml vody a za chlazení se přidává po částech 20 ml 2,5%ního roztoku NaNO_2 .

Provedení: K 1 ml vzorku se přidá 12 ml roztoku činidla a zalkalizuje se po kapkách 10%ním roztokem NaOH až do vzniku zbarvení.

- d) Stejným způsobem jako draslík reaguje ion NH_4^+ s **dipikrylaminem**, **Koninckovým činidlem**, **kyselinou chloristou** a **kyselinou chloroplaticitou**.

8.7. Reakce a důkazy aniontů

Podobně jako kationty, rozdělují se i anionty do analytických tříd podle reakcí se skupinovými činidly. Pro rozdělení aniontů do analytických tříd bylo sestaveno několik systémů, z nichž uvedeme rozdělení aniontů do tříd na základě rozpustnosti jejich barnatých a stříbrných solí.

Podle tohoto hlediska se anionty rozdělují do třech analytických tříd.

I. třída - obsahuje anionty, které poskytují nerozpustné soli barnaté. Stříbrné soli těchto kyselin jsou ve vodě nebo zředěné kyselině dusičné rozpustné. Do této třídy patří: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{B}(\text{OH})_4^-$, SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, SiF_6^{2-} .

II. třída - obsahuje anionty, které poskytují ve vodě rozpustné soli barnaté, soli stříbrné těchto kyselin jsou ve vodě a ve zředěné kyselině dusičné nerozpustné. Do této třídy patří anionty: S^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

III. třída - obsahuje anionty, které poskytují ve vodě rozpustné soli barnaté a stříbrné. Do této třídy patří: NO_2^- , NO_3^- , ClO_3^- , MnO_4^- .

Skupinovými činidly pro jednotlivé třídy jsou:

I. třída: 10%ní roztok $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ nebo BaCl_2

II. třída: 2%ní roztok AgNO_3

III. třída: bez skupinového činidla

Kromě uvedeného dělení aniontů na základě srážecích reakcí můžeme anionty dělit na základě reakcí oxidačně redukčních do tří skupin:

I. skupina oxidovadel: MnO_4^- , CrO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^- , IO^- , AsO_4^{3-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, ClO^- , BrO^- .

Většina těchto aniontů má oxidační účinky v kyselém prostředí, s výjimkou ClO^- , BrO^- a MnO_4^- , které, mohou působit oxidačně i v prostředí alkalickém.

II. skupina redukovadel: SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , AsO_3^{3-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, Br^- , I^- , Cl^- , SCN^- , CN^- , NO_2^- . Dusitany mohou vystupovat jako oxidovadla i redukovadla.

III. skupina indiferentních aniontů (nepodléhajících oxidačně-redukčním reakcím): SO_4^{2-} , SiF_6^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{B}(\text{OH})_4^-$, SiO_3^{2-} , CO_3^{2-} .

V kyselých roztocích nemohou vedle sebe existovat zároveň oxidovadla i redukovadla, protože zde dochází k vzájemným oxidačně redukčním reakcím.

Další skupinou aniontů, které lze dokázat přímo v původním vzorku je skupina těkavých kyselin. Jsou to kyseliny, z jejichž solí se okyselením uvolňuje volná kyselina, která se rychle rozkládá, často za úniku plyných zplodin. Proto v silně kyselých roztocích nebudou tyto anionty přítomny. Do skupiny těkavých kyselin patří: H_2SO_3 , H_2CO_3 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, HF , HCN , H_2S a HNO_2 .

Na rozdíl od kationtů, kde je možno pomocí skupinových činidel dosáhnout poměrně dokonalého oddělení jednotlivých tříd kationtů, u aniontů je skupinové dělení všeobecně málo dokonalé. Je to způsobeno poměrně značnou rozpustností některých stříbrných nebo barnatých

solí. To pak má za následek při oddělování jednotlivých tříd aniontů občasnou nejednoznačnost při dělení. Proto se systematického dělení tříd aniontů v praxi tak často nepoužívá. Při dělení a důkazu aniontů se používá v první řadě způsobů eliminačních, to znamená, že pomocí vhodných skupinových činidel konstatujeme přítomnost nebo nepřítomnost některých aniontů. Po provedení skupinových reakcí se pak přímo v původním vzorku dokazují jednotlivé anionty pomocí selektivních a specifických činidel. Eliminační způsob důkazu aniontů je umožněn i tím, že počet aniontů, přítomných ve vzorku, nebývá obvykle vysoký. Před prováděním skupinových reakcí aniontů je nutno odstranit z roztoku kationty těžkých kovů, které by mohly svými reakcemi se skupinovými činidly rušit důkaz. Odstranění těžkých kovů se provádí jejich vysrážením ve formě uhličitanů. Filtrátu, tzv. sodového výluhu se pak použije k provádění skupinových reakcí.

Postup odstranění těžkých kovů: K části vzorku se přidá na porcelánové misce nebo v kádince takové množství 10%ního roztoku uhličitanu sodného, pokud se tvoří sraženina a pak ještě malý přebytek. Roztok po srážení musí vykazovat alkalickou reakci. Směs se několik minut povaří a sraženina se odfiltruje a promyje malým množstvím horké vody. Sraženina obsahuje hydroxidy, uhličitaný a zásadité soli kationtů těžkých kovů a alkalických zemin. Ve filtrátu jsou sodné soli kyselin, přítomných ve vzorku. Při provádění skupinových reakcí (s $(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)$ a s AgNO_3) je důležité, aby vzorek byl upraven na neutrální reakci, protože rozpustnost barnatých i stříbrných solí je do značné míry závislá na pH.

8.7.1. Skupinová činidla a jejich reakce s anionty

a) Dusičnan nebo chlorid barnatý, 10%ní roztok:

- SO_4^{2-} - bílá krystalická sraženina BaSO_4 , nerozpustná ve zředěné HCl , HNO_3 a H_2SO_4
- SO_3^{2-} - bílá sraženina BaSO_3 , rozpustná ve zřed. HCl , nerozpustná ve zřed. CH_3COOH
- $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - bílá sraženina BaS_2O_3 , rozpouští se ve zředěné HCl za rozkladu (vyučování síry).
Ve zředěné CH_3COOH se nerozpouští
- SiF_6^{2-} - bílá sraženina BaSiF_6 , nerozpustná ve zřed. HCl a HNO_3
- CrO_4^{2-} - žlutá sraženina BaCrO_4 , rozpustná v minerálních kyselinách, nerozpustná v CH_3COOH
- F^- - bílá objemná sraženina BaF_2 , snadno rozpustná ve zředěné HNO_3
- PO_4^{3-} - bílá sraženina BaHPO_4 nebo $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, rozpustná ve zřed. minerálních kyselinách a kyselině octové
- AsO_4^{3-} - bílá sraženina, rozpustná ve zřed. minerálních kyselinách a v CH_3COOH
- AsO_3^{3-} - bílá sraženina rozpustná v minerálních kyselinách a v kyselině octové. Sráží se pouze z koncentrovaných roztoků
- SiO_3^{2-} - bílá sraženina, vylučuje se jen z koncentrovaných roztoků, rozkládá se zředěnou kyselinou chlorovodíkovou za vyloučení rosolovité kyseliny křemičité
- $\text{B}(\text{OH})_4^-$ - bílá sraženina $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$ se vylučuje jen z koncentrovaných roztoků v amoniakálním prostředí
- CO_3^{2-} - bílá amorfní sedlina BaCO_3 , snadno rozpustná ve zřed. minerálních kyselinách a v kyselině octové

b) Dusičnan stříbrný, 2%ní roztok:

- SO_4^{2-} - bílá krystalická sraženina, vznikající jen z koncentrovaných roztoků
- SO_3^{2-} - bílá sraženina, rozpustná ve zřed. kyselině dusičné, amoniaku a v nadbytku siřičitanu sodném
- $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - bílá sraženina $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, rozpustná v HNO_3 , ve vodném roztoku NH_3 a thiosíranu sodném
- CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - červenohnědá sraženina Ag_2CrO_4 nebo $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, rozpustná v HNO_3 i ve vodném roztoku NH_3 , v CH_3COOH rozpustná nepatrně
- PO_4^{3-} - žlutá sraženina Ag_3PO_4 , snadno rozpustná v HNO_3 , CH_3COOH i v amoniaku
- AsO_4^{3-} - červenohnědá sraženina Ag_3AsO_4 , snadno rozpustná v HNO_3 a v NH_3 . Poněkud se rozpouští v kyselině octové
- AsO_3^{3-} - žlutá sraženina Ag_3AsO_3 , snadno rozpustná v HNO_3 , NH_3 , málo rozpustná v CH_3COOH
- BO_2^- - bílá sraženina AgBO_2 , rozpustná v HNO_3 , NH_3 a kys. octové. Vylučuje se jen z koncentrovaných roztoků. Povařením se vylučuje hnědý až černý oxid stříbrný
- CO_3^{2-} - nažloutlá sraženina Ag_2CO_3 , snadno rozpustná ve všech kyselinách a amoniaku. Povařením se rozkládá za vzniku Ag_2O
- SiO_3^{2-} - žlutá sraženina rozpustná v HNO_3 a NH_3 , v kyselém prostředí se po chvíli vylučuje H_2SiO_3
- NO_2^- - bílá krystalická sraženina AgNO_2 , vzniká jen z koncentrovaných roztoků. Sraženina je rozpustná v HNO_3
- Cl^- - bílá sraženina AgCl , nerozpustná ve zředěné HNO_3 , snadno rozpustná v amoniaku, kyanidu draselném a thiosíranu sodném. Na světle zvolna fialoví až šedne
- Br^- - žlutavá amorfni sraženina AgBr , nerozpustná ve zřed. kyselině dusičné, rozpustná v konc. NH_3 , KCN , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- I^- - žlutá amorfni sedlina, rozpustná v KCN , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, nerozpustná v HNO_3 , NH_3 . Amoniakem zbledá
- CN^- - bílá amorfni sraženina AgCN , nerozpustná v HNO_3 , rozpustná v NH_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a v přebytku KCN
- SCN^- - bílá sraženina AgSCN , nerozpustná ve zředěné HNO_3 , málo rozpustná v NH_3 snadno rozpustná v KCN
- S^{2-} - černá sraženina sulfidu stříbrného
- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - bílá sraženina $\text{Ag}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, nerozpustná ve zřed. HNO_3 , rozpustná v KCN a v konc. NH_3
- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ - červenohnědá amorfni sraženina $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, snadno rozpustná i ve zřed. HNO_3

c) Manganistan draselný:

Jsou-li v roztoku přítomny látky schopné oxidace manganistanem v kyselém prostředí, projeví se to odbarvením roztoku manganistanu.

Provedení: K 0,5 ml neutrálního vzorku se přidají 2 kapky zředěné H_2SO_4 (1 : 4) a 2–3 kapky 0,5%ního roztoku manganistanu. Směs se promíchá. Nastane-li odbarvení roztoku manganistanu, mohou být přítomny anionty: SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, AsO_3^{2-} , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, S^{2-} , NO_2^- . Pokud jsou přítomny v roztoku některé kationty oxidace schopné, (Fe^{2+} apod.), dochází také k odbarvení manganistanu. Za přítomnosti I^- nebo Br^- nedojde k úplnému odbarvení roztoku, ale pouze k jeho zežloutnutí nebo zhnědnutí v důsledku vyloučení elementárního jodu nebo bromu.

d) Reakce roztoku jodu:

Některá redukovaná reagují s roztokem jodu, což se projeví odbarvením roztoku jodu.

Provedení: K 0,5 ml zkoušeného roztoku se přidá kapka HCl (1 : 5) a kapka činidla (1%ní roztok jodu v 5%ním roztoku KI, obarvený škrobovým mazem do modra). Odbarví-li se roztok jodu, mohou být přítomny anionty: S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, AsO_3^{3-} , $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

e) Reakce jodidu draselného:

Jsou-li v roztoku látky schopné oxidovat jodid na jod, pozná se snadno jejich přítomnost podle vyloučení jodu.

Provedení: K 0,5 ml vzorku se přidají 2–3 kapky zředěné H_2SO_4 (1 : 4) a 2 až 3 kapky roztoku činidla (směs, připravená ze stejných objemů 15%ního roztoku jodidu draselného a 0,5%ního roztoku škrobového mazu. Roztok činidla musí být bezbarvý). Za přítomnosti oxidovadel se objeví modré zbarvení. Je-li reakce pozitivní, mohou být přítomny anionty: CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$, AsO_4^{3-} , NO_2^- , $[Fe(CN)_6]^{3-}$, MnO_4^- , ClO^- , BrO^- , IO_3^- .

f) Reakce zředěné H_2SO_4 (1 : 4):

Anionty CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, CN^- , NO_2^- , S^{2-} , F^- při okyselení uvolňují těžké kyseliny, které unikají ve formě plynných zplodin. Podle charakteru unikajících plynů (zbarvení nebo zápachu) lze určit přítomnost některého z uvedených aniontů.

8.8. Selektivní důkazy aniontů

8.8.1. Reakce SO_4^{2-}

- Chloridem barnatým** se sráží jemně krystalický síran barnatý $BaSO_4$, nerozpustný ve zřed. HCl a HNO_3 .
- Octanem olovnatým** se sráží z neutrálních nebo slabě kyselých roztoků bílá sraženina síranu olovnatého, rozpustná v konc. H_2SO_4 , alkalických hydroxidech a octanu amonném.
- Benzidin**, rozpuštěný v kyselině octové poskytuje se sírany bílou krystalickou sraženinu benzidinsulfátu.
- Heparová reakce.** Všechny kyslíkaté sloučeniny síry je možno žíháním s uhlím zredukovat na sulfid, který se pak dokazuje.

Provedení: Sraženinu barnatých solí smícháme s malým množstvím práškového dřevného uhlí a dvojnásobným množstvím bezvodého uhličitanu sodného. Filtrační papír se sraženinou stočíme ve smotek a žíháme v redukčním plameni. Vzniklý sulfid se pak dokazuje následujícím způsobem:

- Část taveniny se dá na stříbrný plíšek a ovlhčí se vodou. Za přítomnosti sulfidu vznikne černá skvrna Ag_2S .
- Tavenina se dá na hodinové sklíčko, vylouží se několika kapkami vody a přidá se několik kapek roztoku nitroprussidu sodného. Růžové, červené až fialové zbarvení je důkazem sulfidů.

- e) Červený **rhodizonan barnatý** se odbarvuje přidavkem roztoku síranu, protože vzniká nerozpustný bílý síran barnatý.

Provedení na papíře: Na filtrační papír se nanese kapka 5%ního roztoku chloridu barnatého a pak kapka 0,1%ního roztoku rhodizonanu sodného. Přitom vznikne na papíře červená nebo červenohnědá skvrna rhodizonanu barnatého. Pak na tuto skvrnu nanese kapku zkoumaného vzorku, dojde-li k odbarvení skvrny, obsahuje roztok anion SO_4^{2-} .

8.8.2. Reakce SO_3^{2-}

- a) **Chlorid barnatý** sráží z neutrálních roztoků bílý siřičitan barnatý.
b) **Dusičnan stříbrný** sráží bílý siřičitan stříbrný, který je rozpustný ve zředěné kyselině dusičné a i v nadbytku siřičitanu. Proto sraženina vzniká až při nadbytku stříbrných iontů.
c) **Roztok jodu** se siřičitanem odbarvuje a původně neutrální roztok nabývá kyselé reakce.

Provedení: K neutrálnímu roztoku vzorku se po kapkách přidává roztok jodu, obarvený škrobovým mazem, pokud se roztok odbarvuje. Reakce roztoku se pak zkouší modrým indikátorovým papírkem. Je-li reakce neutrální, nebyl v roztoku siřičitan, naopak kyselá reakce (zčervenání indikátorového papírku) dokazuje přítomnost siřičitanu.

- d) **Zředěné kyseliny** rozkládají siřičitany za vývoje charakteristicky páchnoucího oxidu siřičitého. Plyn odbarvuje fuchsinový papírek, ovlhčený kapkou zředěného roztoku uhličitanu sodného.
e) **Nitroprussid sodný** dává za přítomnosti soli zinečnaté a malého množství hexakynoželeznanu draselného se siřičitany červenou sraženinu. Za nepřítomnosti ferrokyanidu vznikne červený roztok.

Provedení: Na víčko porcelánového kelímku nebo tečkovací desku se kápne postupně několik kapek nasyceného roztoku síranu zinečnatého, kapka nasyceného roztoku ferrokyanidu draselného a 1–2 kapky roztoku nitroprussidu sodného. Pak se přidají 2–3 kapky zkoumaného roztoku, případně ještě kapka hydroxidu sodného. Za přítomnosti siřičitanů vznikne červená sraženina. Přítomnost sulfidů reakci ruší.

- f) **Směs fuchsinu a malachitové zeleně (Votočkovovo činidlo)** se siřičitany okamžitě odbarvuje.
Provedení: K 1–3 ml zkoumaného neutrálního vzorku se přidá několik kapek činidla, které se za přítomnosti siřičitanů okamžitě odbarví.
Příprava činidla: 0,025 g fuchsinu a 0,025 g malachitové zeleně se odděleně rozpustí ve 100 ml vody. K důkazu se použije směsi 3 obj. dílů roztoku fuchsinu a 1 obj. dílu zeleně.
g) **Heparová reakce** probíhá stejně jako u síranů.

8.8.3. Reakce $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

- a) Rozkladem **minerálními kyselinami** se uvolní koloidní elementární síra.
Provedení: 0,5–1 ml zkoumaného roztoku se okyselí několika kapkami zředěné H_2SO_4 (1 : 4) a reakční směs se slabě zahřeje. Za přítomnosti thiosíranů se směs zakalí koloidní sírou, která se sbaluje.
b) **Roztok jodu** se thiosíranem odbarvuje, při čemž vzniká tetrathionan. Po oxidaci jodem se reakce neutrálních roztoků thiosíranů nemění (na rozdíl od SO_3^{2-}). Jsou-li přítomny sulfidy, je nutno odstranit je protřepáním se suspenzí uhličitanu kademnatého a ve filtrátu dokazovat $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Eventuelně přítomné siřičitany se odstraní chloridem nebo dusičnanem strontnatým.

- c) **Dusičnan stříbrný** dává nejprve bílou sraženinu thiosíranu stříbrného, který zahříváním přechází na černou sraženinu sulfidu stříbrného. V případě přidání kapky do thiosíranu žádná sraženina nevzniká – nadbytek thiosíranu vede ke vzniku komplexu)
- d) **Zinek** redukuje roztoky thiosíranů okyselené HCl, z roztoku uniká sulfan. Stejným způsobem reagují i siřičitany.
- e) **Thiosírany**, stejně jako ostatní sírné sloučeniny dávají heparovou reakci.
- f) **Chlorid barnatý** sráží v neutrálním prostředí bílý thiosíran barnatý.

8.8.4. Reakce CO_3^{2-}

- a) **Chlorid barnatý** dává s roztoky uhličitánů bílou sraženinu uhličitanu barnatého.
- b) Uhličitany se snadno rozkládají již **zředěnými kyselinami**. Při tomto rozkladu vzniká oxid uhličitý, který ve formě bublinek uniká z roztoku. Přidržíme-li nad ústím zkumavky při provádění důkazu tyčinkou s kapkou chloridu barnatého, kapka se zakalí vzniklým BaCO_3 . Podobnou reakci dávají i jiné anionty: SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , CN^- .
- c) **Dusitan stříbrný** poskytuje nažloutlou sraženinu uhličitanu stříbrného. Povařením směsi vzniklá sraženina hnědne vyloučeným oxidem stříbrným.

8.8.5. Reakce B(OH)_4^-

- a) **Chlorid barnatý** vylučuje pouze z koncentrovaných roztoků bílou sraženinu boritanu barnatého.
- b) **Dusičnan stříbrný** reaguje s boritany v koncentrovaných roztocích za vzniku bílé sraženiny boritanu stříbrného.
- c) **Methylalkohol** tvoří s kyselinou boritou těkavé estery, které hoří zeleným plamenem.
Provedení: K 1 ml zkoumaného vzorku se přidá 0,5 ml roztoku hydroxidu sodného $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$, a odpaří se na misce do sucha. K odparku se přidá 5 ml methanolu nebo ethanolu a 5 kapek koncentrované H_2SO_4 . Směs se promíchá tyčinkou, zahřeje se a methanol zapálí. Za přítomnosti boritanů je plamen zbarven zeleně.
- d) Reakcí boritanů s **kyselinou fluorovodíkovou** nebo fluoridy vzniká plynný fluorid boritý, který barví plamen zeleně.
Provedení: 1 ml zkoumaného roztoku zalkalizovaného hydroxidem sodným se na misce nebo v kelímku odpaří do sucha a odparek se smíchá s malým množstvím fluoridu vápenatého a pak s několika kapkami koncentrované kyseliny sírové. Část směsi se zachytí na skleněnou tyčinku a vloží se do okraje nesvítivého plamene. Za přítomnosti boritanů se plamen zbarví zeleně.
- e) **Kurkumový papírek**, ovlhčený kyselinou boritou se zbarví po vysušení červenohnědě, působením alkálií skvrna zezelená.
Provedení: Kapka roztoku, okyseleného HCl, se nanese na kurkumový papírek a vlhká skvrna se vysuší. Za přítomnosti kyseliny borité vznikne červenohnědá skvrna. Po pokápnutí 1%ním roztokem hydroxidu sodného se zbarví skvrna zeleně až modrozeleně. Bylo-li červenohnědé zbarvení způsobeno alkáliemi, pak přidávkem hydroxidu nevznikne zelené zbarvení.
- f) **Alizarin (1,2-dihydroxyantrachinon)** reaguje s kyselinou boritou za vzniku červeně zbarvené komplexní sloučeniny.

Provedení: 1 ml zkoumaného roztoku se zalkalizuje několika kapkami koncentrovaného roztoku hydroxidu sodného a na misce odpaří do sucha. K odparku se přidá několik kapek 0,05%ního roztoku alizarinu v koncentrované kyselině sírové. Za přítomnosti boritanů ve vzorku vznikne červené zbarvení (tzv. lak).

8.8.6. Reakce SiO_3^{2-}

- Působením **minerálních kyselin** (např. HCl) se z roztoků křemičitanů vylučuje bílá rosolovitá sraženina, gel kyseliny křemičité.
- Chloridem barnatým** se vylučuje z roztoků křemičitanů bílá rosolovitá sraženina křemičitanu barnatého.
- Dusičnan stříbrný** sráží bílou sedlinu křemičitanu stříbrného.
- Molybdenan amonný** dává s kyselinou křemičitou v prostředí kyseliny chlorovodíkové žluté roztoky kyseliny molybdátokřemičité.

Provedení: K 2–3 ml roztoku se přidá 5 kapek zředěné HCl a 5 kapek roztoku molybdenanu amonného (nasycený roztok zředěný 1 : 1). Za přítomnosti křemičitanů vznikne žluté zbarvení roztoků. Přidá-li se k roztoku několik kapek benzidinacetátu (nasycený roztok benzidinu v 50%ní kyselině octové), 3 ml nasyceného roztoku octanu sodného a obsah zkumavky se protřepe, reakční směs zmodrá vytvořením benzidinové modři. Molybdátokřemičitany je možno redukovat chloridem cínatým, hydroxylaminem nebo jiným redukovadly na molybdenovou modř. Podobné reakce dávají také fosforečnany.

8.8.7. Reakce PO_4^{3-}

- Dusičnan stříbrný** sráží žlutý fosforečnan stříbrný.
- Chlorid barnatý** sráží bílou sraženinu dihydrogenfosforečnanu barnatého.
- Chlorid železitý** sráží nažloutlý fosforečnan železitý. Srážení je kvantitativní při snížení acidity přídatkem octanu sodného. Sraženina je rozpustná v kyselinách, nerozpustná v amoniaku.
- Soluce hořečnatá** dává bílou krystalickou sraženinu fosforečnanu amonnohořečnatého ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$).

Provedení: K 1 ml vzorku se přidá několik kapek hořečnaté soluce (12 g chloridu hořečnatého se rozpustí v 25 ml vody, přidá se roztok 16,6 g chloridu amonného v 25 ml vody a 26 ml konc. amoniaku. Po promíchání se roztok doplní vodou na 100 ml). Vyloučení sraženiny se urychlí třením tyčinkou o stěny zkumavky. Sraženina je rozpustná v kyselinách, nerozpustná v amoniaku.

- Soluce molybdenová** sráží žlutou sraženinu dodekamolybdátosfosforečnanu amonného, nerozpustnou v kyselině dusičné.

Provedení: K 1–2 ml činidla (7,5 g molybdenanu amonného se rozpustí za tepla v 50 ml vody a roztok se vlije do 50 ml 30%ní kyseliny dusičné) se přidá několik kapek vzorku. Důkazem přítomnosti iontů PO_4^{3-} je vznik žluté sraženiny, nikoliv pouze žlutého roztoku. Při nízkých koncentracích fosforečnanů vzniká sraženina až po mírném zahřátí, někdy až po delší době stání. Podobně reagují arseničnany.

- f) **Molybdenanofosforečnan** oxiduje benzidin na benzidinovou modř.
Provedení: Na filtrační papír se dají 2–3 kapky kyselého roztoku zkoumané látky, pak kapka roztoku molybdenanu amonného a octanu benzidinu a skvrna se okouří amoniakem. Modrá skvrna svědčí o přítomnosti fosforečnanů. Podobně reagují křemičitany a arseničnany.

8.8.8. Reakce S^{2-}

- a) **Zředěné kyseliny** uvolňují ze sulfidů charakteristicky páchnoucí sulfan. Plynný sulfan lze dokázat papírkem, napojeným octanem kademnatým nebo octanem olovnatým. Vloží-li se papírek ovlhčený octanem kademnatým nad ústí zkumavky do par sulfanu, papírek se zbarví žlutě, papírek s octanem olovnatým ovlhčený roztokem alkalického hydroxidu zčerná.
- b) **Roztok jodu** se odbarvuje roztokem sulfidů, přitom se uvolňuje síra.
- c) **Nitroprussid sodný** dává s alkalickými roztoky sulfidů červenofialové zbarvení. Samotný sulfan a kyselé sulfidy tuto reakci nedávají.
Provedení: K 0,5–1 ml zkoumaného roztoku se přidají 2–3 kapky 20%ního alkalického hydroxidu a po kapkách se přidává 4%ní roztok nitroprussidu sodného. Růžové, červené až fialové zbarvení je důkazem sulfidů.
- d) **p-aminodimethylanilin** se oxiduje chloridem železitým za přítomnosti sulfidů na tzv. methylenovou modř.
Provedení: Ke zkoumanému roztoku se přidá koncentrovaná kyselina chlorovodíková a zrno pevného činidla a po jeho rozpuštění několik kapek chloridu železitého. Za přítomnosti sulfidů vznikne intenzivně modré zbarvení.

8.8.9. Reakce Cl^-

- a) **Dusičnan stříbrný** sráží bílou sraženinu $AgCl$, nerozpustnou ve zředěných minerálních kyselinách, snadno rozpustnou v amoniaku, thiosíranu nebo kyanidu.
- b) **Koncentrovaná kyselina sírová** vytěšňuje z chloridů plynný chlorovodík. Unikající plyn dává s kapkou amoniaku, umístěnou na tyčince nad ústím zkumavky, bílé dýmy chloridu amonného.
- c) **Silnými oxidačními činidly (PbO_2)** se za přítomnosti kyseliny sírové chloridy oxidují na žlutozelený plynný chlor. Papírek napojený fluoresceinem a bromidem draselným přidržený nad ústím zkumavky účinkem plynného chloru zčervená. Podobnou reakci s fluoresceinem dávají jod a brom.
- d) Při oxidaci pevných chloridů se směsí $H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7$ vzniká chromylchlorid, červenohnědá kapalina, kterou lze zahřátím vydestilovat. Reakce je pro chloridy specifická.
Provedení: 1 ml vzorku se odpaří v porcelánovém kelímku do sucha. K odparku se přidá 1 ml nasyceného roztoku manganistanu draselného a 0,5 ml nasyceného roztoku síranu měďnatého a znovu odpaří do sucha. K suchému zbytku se přidá asi 0,1 g práškovitého dichromanu draselného a 1 ml koncentrované kyseliny sírové. Směs se promíchá skleněnou tyčinkou a kelímek se přikryje filtračním papírem napojeným 1%ním roztokem $NaOH$. Reakční směs se zahřívá při 120–150 °C. Po 2–3 min. zahřívání se na papírek kápne roztok octanu benzidinu. Za přítomnosti chloridů papírek zmodrá. Negativní účinek chromylchloridové reakce nevylučuje přítomnost chloridů, protože některé nerozpustné

nebo nedisociované chloridy (AgCl , Hg_2Cl_2) netvoří chromylchlorid. Při velkém nadbytku dichromanu vzniká místo chromylchloridu chlor.

8.8.10. Reakce Br^-

- Dusičnan stříbrný** dává žlutavou sraženinu AgBr , nerozpustnou ve zředěné HNO_3 , rozpustnou v konc. amoniaku.
- Koncentrovaná kyselina sírová** rozkládá bromidy za vývoje bromovodíku, který se částečně oxiduje na brom. Kapalina se přitom zbarví hnědě.
- Chlorová voda** oxiduje bromidy na brom, který lze z roztoku vytřepat sirouhlíkem nebo chloroformem jako hnědý roztok.

Provedení: K roztoku bromidu se přidá několik kapek čerstvé chlorové vody, 1 ml sirouhlíku a protřepe se. Sirouhlíková vrstva je za přítomnosti bromidu zbarvena hnědě.

- Manganistanem draselným** se za přítomnosti měďnatých solí oxidují bromidy na brom, který lze dokázat papírkem napojeným benzidinacetátem, jodoškrobovým nebo fluoresceinovým papírkem.

Provedení: K 1 ml vzorku ve zkumavce se přidá 1 ml 5%ního roztoku chloridu nebo síranu měďnatého a 0,5 ml 3%ního roztoku manganistanu draselného. Směs se zahřeje pozvolna téměř k varu. Vloží-li se do hrdla zkumavky jodoškrobový papírek, zmodrá, fluoresceinový papírek zčervená, papírek napojený benzidinacetátem zmodrá. Reakce dovoluje důkaz bromidových iontů za přítomnosti chloridů a jodidů.

8.8.11. Reakce I^-

- Dusičnan stříbrný** sráží nažloutlou sraženinu AgI , nerozpustnou ve zřed. HNO_3 . V amoniaku se jodid stříbrný nerozpouští, pouze zbledá.
- Konc. kyselina sírová** už za chladu rozkládá jodidy, při čemž se uvolněný jodovodík oxiduje na elementární jod, který uniká ve formě fialových par. Při zahřátí reakční směsi probíhá reakce dokonale.
- Dusičnan olovnatý** sráží žlutý jodid olovnatý, který se rozpustí při zahřátí reakční směsi. Po ochlazení se opět vylučuje ve formě žlutých lesklých krystalků.
- Dusitan sodný** oxiduje jodidy ve slabě kyselém prostředí na jod. Vznikne žlutě až hnědě zbarvený roztok. Po přidání škrobového mazu se roztok zbarví modře. Reakce je rušena pouze přítomností kyanidů.

Provedení: Na filtrační papír, který byl napojen roztokem škrobového mazu a vysušen, se dá kapka nasyceného roztoku dusičnanu draselného a pak slabě okyselený roztok zkoumaného vzorku. Za přítomnosti jodidů papírek zmodrá.

- Jod**, uvolněný oxidací jodidů, lze vytřepat do chloroformu nebo sirouhlíku.

Provedení: K 1 ml roztoku se přidá několik kapek zředěné kyseliny sírové, 1 ml sirouhlíku a pak několik kapek chlorové vody. Reakční směs se protřepe. Za přítomnosti jodidu ve vzorku se sirouhlíková vrstva zbarví fialově. Dalším přidávkem chlorové vody fialové zbarvení opět zmizí.

8.8.12. Reakce CN^-

- a) **Zředěné kyseliny** uvolňují z kyanidů plynný kyanovodík, charakteristicky páchnoucí. (POZOR – jed).
- b) **Dusičnanem stříbrným** se sráží bílá sraženina kyanidu stříbrného. Z počátku se vznikající sraženina rozpouští, protože v přebytku kyanidu vzniká komplexní rozpustná sůl, teprve po přidání většího množství dusičnanu stříbrného se vytvoří sraženina.
- c) **Žlutý sulfid amonný** převádí za tepla kyanidy na rhodanidy, které se po přidání železité soli barví intenzivně červeně.

Provedení: K roztoku na porcelánové misce se přidá žlutý sulfid amonný a malým plamenem se odpaří na malý objem. Pak se roztok okyslí zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a přidá se několik kapek 1%ního roztoku FeCl_3 . Za přítomnosti kyanidů ve vzorku vznikne červené zbarvení.

- d) **Síran železnatý** reaguje s přebytkem kyanidů za vzniku berlínské modři.

Provedení: K roztoku kyanidu se přidá několik zrnků síranu železnatého, mírně se zalkalizuje roztokem uhličitanu sodného a důkladně se protřepe. Po několika minutách se směs okyslí kyselinou sírovou, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol.l}^{-1}$, při čemž vznikne modrá sraženina berlínské modři.

- e) **Alkalické kyanidy** rozpouštějí sulfid měďnatý. Dochází k tvorbě bezbarvých kyanoměďnatanů a černé zbarvení CuS mizí.

Provedení: K velmi zředěnému roztoku síranu měďnatého se přidá kapka amoniaku a kapka sulfanové vody. Vytvoří se černý zákal sulfidu měďnatého. Přidáním roztoku vzorku zákal rychle mizí, roztok se odbarví, obsahoval-li vzorek kyanidu.

Provedení na papíře: Na papír se dá kapka čerstvě připravené suspenze CuS a kapka zkoumaného roztoku. Za přítomnosti kyanidů se CuS rozpustí a hnědá skvrna se odbarví.

8.8.13. Reakce NO_2^-

1. **Dusičnanem stříbrným** se pouze z koncentrovaných roztoků sráží běložlutý dusitan stříbrný.
2. **Kyselinami** se z dusitanů uvolňuje kyselina dusitá, která se rozkládá za vývoje hnědočervených nitrosních plynů (směs $\text{NO} + \text{NO}_2$), které je možno dokázat difenylaminem nebo benzidinacetátem.

Provedení:

1) Do zkumavky nebo kelímku s 1 ml vzorku se přidá několik kapek 5%ní kyseliny octové. Nádobka se zakryje papírkem napojeným benzidinacetátem. Za přítomnosti dusitanů se papírek zbarví hnědě až hnědočerveně.

2) Po rozkladu vzorku kyselinou octovou se nitrosní plyny vedou na kapku 1%ního roztoku difenylaminu v kyselině sírové. Kapka je umístěna na spodní straně sklíčka, kterým se kelímek se směsí přiklopí. Kapka se za přítomnosti dusitanů zbarví modře.

3. **Jodid draselný** se v kyselém prostředí oxiduje dusitanem na jod.

Provedení: K 1–3 ml roztoku se přidá 0,5 ml škrobového mazu a 0,5 ml roztoku jodidu draselného. Potom se do směsi přikápně několik kapek kyseliny octové (80%ní). Za přítomnosti dusitanů roztok ihned zmodrá.

4. S **kyselinou sulfanilovou a alfa-naftylaminem** poskytují dusitany červené azobarvivo.

Provedení: K 0,5 ml vzorku se přidají 2–3 kapky roztoku alfa-naftylaminu (0,1 g ve 100 ml vody) a 2–3 kapky kyseliny sulfanilové (0,5 g ve 150 ml kyseliny octové). Postupné červenání roztoku je důkazem přítomnosti dusitanů.

5. **Difenylamin**, rozpuštěný v konc. kyselině sírové, se barví roztoky dusitanů intenzivně modře.

8.8.14. Reakce NO_3^-

- Reakce proužková.** Dusičnany reagují se síranem železnatým za vzniku hnědých addičních sloučenin stejně jako dusitany. Reakce probíhá pouze za použití konc. kyseliny sírové.
- Difenylamin** reaguje s dusičnany za vzniku intenzivně modrých roztoků.
- Koncentrovaná kyselina sírová** uvolňuje z dusičnanů kyselinu dusičnou. Za tepla se uvolňují červenohnědé dýmy oxidu dusičitého.
- Redukcí dusičnanů **zinkem, hliníkem nebo Dewardovou slitinou** v alkalickém prostředí vzniká amoniak, který lze snadno identifikovat.

Provedení: Roztok ve zkumavce se zalkalizuje 3–4 ml 10%ního roztoku NaOH, přidá se malé množství práškovitého hliníku a směs se opatrně zahřívá. Unikající amoniak se dokazuje čichem nebo indikátorovým papírkem.

- Brucin (0,2%ní roztok v konc. H_2SO_4)** reaguje s dusičnany za vzniku červeného zbarvení. Zbarvení přechází postupně na oranžové až žluté.
- Kyselina fenolsulfonová** poskytuje s dusičnany žluté zbarvení.

Provedení: Roztok vzorku se na porcelánové misce odpaří do sucha, k odparku se přidá několik kapek činidla (2–3 g fenolu se rozpustí ve 20–30 ml konc. kyseliny sírové) a po promíchání se nechá vychladnout. Pak se směs zředí vodou a zneutralizuje amoniakem do slabě alkalické reakce. Za přítomnosti dusičnanů vzniká intenzivně žluté zbarvení.

9. KVANTITATIVNÍ ANALÝZA

9.1. Běžné operace kvantitativní analýzy

Většina operací, používaných v kvantitativní analýze, byla již popsána v úvodní části skript. V této kapitole bude pouze upozorněno na některé zvláštnosti a zásady, na které je třeba dbát při kvantitativních analytických postupech.

9.1.1. Odebírání a příprava vzorků k rozboru

Pro správné provedení analýzy platí pravidlo, že k rozborům musí být použit reprezentativní vzorek materiálu. Nejjednodušší je případ, kdy přichází k analýze čirý roztok, který představuje vzorek homogenní a nepotřebuje žádné úpravy. Podobně je tomu u pevných chemicky čistých látek, jejichž úprava k analýze spočívá pouze v rozdrcení větších kousků.

V praxi se však většinou setkáváme se vzorky nehomogenního materiálu, které je nutno před prováděním analýzy upravit.

Při vzorkování nerostného materiálu, který je značně nehomogenní a různě zrnitý, je nutno odebrat větší množství materiálu a nejprve zvláštním způsobem zajistit, aby malé množství

vzorku, které použijeme k analýze, reprezentovalo celý vzorek. Velké kusy se rozmělnují na strojních drtičích, potom následuje rozmělnování v mlýnech nebo hmoždířích. Zmenšení většího množství drceného materiálu se provádí tzv. **křížovým dělením (kvartací)**, při němž se vzorek na hladké desce, nejlépe skleněné, navrší násypkou do kuželovité hromady. Ta se pak jinou deskou stlačí tak, že vznikne nízký komolý kužel, na jehož horní základně se vyznačí kříž, rozdělující celé množství vzorku na čtvrtiny. Dvě protilehlé čtvrtiny se odstraní, zatímco zbylé se opět smísí k dalšímu dělení. Stejným způsobem se postupuje (za postupného zmenšování velikosti částic) až původní množství vzorku je zredukováno na požadovanou váhu (10–20 g).

Takto získaný průměrný vzorek se po malých částech roztírá na porcelánové nebo achátové misce (u tvrdých materiálů), až se získá jemný prášek, který se prosívá sítím o velikosti oka 0,09 mm. Zbytek zachycený na síti se znovu roztírá na porcelánové nebo achátové misce, až beze zbytku projde sítím. Takto připravený vzorek se přechovává v zabroušené prachovnici, z níž se navažuje k analýze. Množství látky, které nabere k analýze, se řídí nejen povahou danou látky, ale i jinými okolnostmi, zejména citlivostí použitých metod. Pravidlem je brát k analýze tolik látky, aby bylo možno bezpečně stanovit všechny složky.

9.1.2. Navažování vzorku

Množství vzorku, potřebné k analýze se řídí obsahem stanovované složky a použitou pracovní metodou. Použijeme-li většího množství vzorku, zmenší se sice chyba stanovení, avšak na druhé straně znamená zvětšení zpracovávaného vzorku zpomalení řady operací, jako je rozklad, srážení, filtrace apod. Abychom mohli určit optimální množství potřebné k analýze, musíme znát alespoň přibližně obsah stanovované složky. Pokud jej neznáme, provedeme nejdříve informativní stanovení. Abychom nemuseli navažovat malá množství vzorku, je vhodné si připravit tzv. zásobní (nebo základní) roztok (např. 5 g látky se po rozpuštění převede do baňky 500 ml a doplní ke značce), ze kterého pak pipetujeme určitý objem ke stanovení. Ve vázkové analýze volíme množství navažovaného vzorku (tzv. navážku) tak, aby hmotnost sedimentu po vysušení, případně po vyžihání se pohybovala kolem 0,5 g. U odměrné analýzy volíme množství vzorku takové, aby spotřeba titračního činidla byla 15–20 ml, používáme-li byretu o obsahu 25 ml. V návodech pro rozborů jednotlivých materiálů jsou navážky vzorku obvykle uvedeny a těchto hodnot je třeba se držet.

Tuhé vzorky se navažují zpravidla na lodičce nebo ve váženice, navažování vzorku se provádí zásadně na analytických vahách. Vzorek lze navažovat dvojím způsobem: přímým vážením a diferenčním vážením (viz kap. 3.10.1).

9.1.3. Převedení vzorku do roztoku

- a) Je-li analyzovaná látka **rozpustná ve vodě**, rozpustí se přímo ve vhodném množství destilované vody studené nebo teplé, obvykle v 50–100 ml. Látky, jejichž kationty ve vodě hydrolyzují, se rozpustí v kyselinách.
- b) Materiál **nerozpustný ve vodě** se rozkládá kyselinami a to za chladu nebo za tepla. Nejčastěji se používá kyselina chlorovodíková (20–24%ní) a kyselina dusičná (asi 30%ní) nebo jejich

směsi, méně často kyselina sírová. Poměrně zřídka se používá k rozkladům kyselin koncentrovaných, lučavky královské (směs HCl a HNO₃ v poměru 3 : 1), kyseliny chloristé nebo fluorovodíkové. Vyvíjí-li se při reakci plyn, nebo provádí-li se rozklad za varu, je nutno nádobku se směsí přikrýt hodinovým sklem, aby nedošlo ke ztrátám. Při rozkladu se používá jen potřebné množství kyselin, a to pouze v malém přebytku. Rozklad se provádí ve skleněných nebo porcelánových nádobách, při použití kyseliny fluorovodíkové v nádobách platinových.

- c) U látek, které se **nerozpouštějí ve vodě**, ani se **nerozkládají kyselinami**, je nutno použít k převedení do roztoku tavení, které představuje hlubší destrukci analyzovaného materiálu, protože vzorek se zahřívá na vysokou teplotu s tavídky, případně ještě s oxidačními látkami.

Alkalické tavení uhličitanové: Tavení vzorku s uhličitany alkálií slouží k rozkladu některých křemičitanů, síranů apod. Používá se obvykle směsi Na₂CO₃ + K₂CO₃. Přitom přítomné kovy přecházejí v uhličitany nebo oxidy, kyselina křemičitá v rozpustný alkalický křemičitan, hliník v rozpustný hlinitan.

Pracovní postup

Asi 0,5 až 1 g jemně rozetřeného, přesně odváženého vzorku se v platinovém nebo niklovém kelímku převrství čtyřnásobným až pětinásobným množstvím bezvodého uhličitanu sodného a draselného (1 : 1). Obsah kelímku se dokonale promísí platinovým drátkem a převrství ještě slabou vrstvou uhličitanu. Kelímek se přikryje víčkem a směs se zahřívá nejprve při nízké teplotě. Pak se teplota postupně zvyšuje, aby směs roztála, zahřívá se, až je tavenina čirá. Po vytavení se tavenina opatrným krouživým pohybem rozestře po stěnách kelímku, nechá se vychladnout a kelímek se vloží do kádinky se studenou vodou a rychle přikryje hodinovým sklíčkem. Rozpuštění taveniny se provádí destilovanou vodou, obvykle za tepla, případně okyselenou kyselinou chlorovodíkovou.

Tavení s hydroxidem: K tavení se používá hydroxidu sodného nebo draselného, nebo jejich směsi. Provádí se v niklových nebo stříbrných kelímcích (ne platinových).

Pracovní postup

V kelímku se nejprve roztaví potřebné množství hydroxidu, tavenina se nechá zchladnout a vnese se na ni odvážený vzorek. Obsah kelímku se zahřívá asi 10 minut slabým plamenem a pak se teplota pomalu zvyšuje, až se objeví čirá tavenina. Opatrným krouživým pohybem se tavenina rozprostře po stěnách kelímku a vylouží vodou. Tavení s hydroxidem slouží k rozkladu minerálů a látek, jako jsou kazivec, cínovec apod.

9.1.4. Srážení

Srážení je proces, při kterém se z roztoku vylučuje určitý ion ve formě nerozpustné sloučeniny.

Jako srážedlo se používá roztoků elektrolytů, plynů nebo organických látek. Při srážení je třeba dodržovat stanovené podmínky (např. definovanou teplotu, koncentraci, množství činidel a

vzorku, pH apod.), aby srážení bylo dokonalé a sraženina se vyloučila v dobře filtrovatelné formě. Při srážení kapalným srážedlem se činidlo nalévá do sráženého roztoku vždy po tyčince. Při srážení se obvykle směsí míchá. Tyčinku lze z roztoku vyjmout jen po dokonalém opláchnutí destilovanou vodou. Někdy se přidává srážecí roztok pipetou nebo byretou.

Aby bylo srážení dokonalé, musí být srážedla v reakční směsi mírný nadbytek. Po vysrážení se nechá reakční směs obvykle stát v chladu jindy naopak na teple, např. na vodní lázni, aby se vyloučila sedlina v krystalické, snadněji filtrovatelné formě a zbavila se solí, stržených do sedliny při srážení.

9.1.5. Dekantace a promývání sedlin

Při těchto operacích se sraženina zbavuje zbytků elektrolytů (matečného louhu a nečistot). Dekantace je promývání sedliny v kádince malými dávkami promývacího roztoku. Na sedlinu, ze které jsme opatrně slili matečný louh, nalijeme 10–30 ml promývacího roztoku, promícháme a necháme znovu usadit. Pak se čirý roztok nad sedlinou slije na filtr. Tento postup se opakuje 3 až 4krát. Používá se u amorfních sedlin, které se na filtru obtížně promývají. Na filtru se sedlina promývá ze stříčky promývacím roztokem. Postupuje se tak, že po odkapání tekutiny z filtru se vede ze stříčky slabý proud promývací tekutiny spirálovitě na stěny filtru a tím se sedlina rozvíruje. Při filtraci i promývání je třeba dbát, aby sraženina nebo roztok na filtru byly vždy nejméně 5 mm od okraje filtru. Jako promývacího roztoku se používá vody, zředěného roztoku srážedla, zředěného roztoku vhodného elektrolytu (např. NH_4NO_3), acetonu, alkoholu apod. podle požadavků metody.

9.1.6. Přechovávání sedlin

Sedliny se po vysušení nebo vyžhání nechávají vychladnout v exsikátorech se silikagelem CaCl_2 , H_2SO_4 , P_4O_{10} apod. kde jsou chráněny před vzdušnou vlhkostí.

9.2. Vážková analýza (gravimetrie)

Princip

Stanovovaná látka se převede na sloučeninu známého, přesně definovaného složení, jejíž množství se určí vážením. Ze zjištěné hmotnosti reakčního produktu o známém složení se stechiometrickým výpočtem určí množství stanovované látky. Ve velké většině případů se využívá tvorby rozličných nerozpustných sloučenin, které mají přesně definované složení, anebo je lze na takové převést sušením nebo žháním.

Obecný postup při vážkové analýze je následující: Vzorek se po převedení do roztoku a úpravě reakčních podmínek sráží srážedlem za vzniku málo rozpustné sloučeniny, vyloučená sraženina se oddělí od matečného louhu filtrací, dokonale na filtru promyje, vysuší, případně vyžhává a zváží. Jedná-li se např. o vážkové stanovení Ba v roztoku chloridu barnatého, vyloučí se

ionty Ba^{2+} reakcí s ionty SO_4^{2-} jako sraženina $BaSO_4$, která se odfiltruje a po vysušení a vyžihání zváží. Z nalezené hmotnosti $BaSO_4$ se stechiometrickým výpočtem určí množství Ba ve vzorku.

K vážkovým metodám se obvykle řadí také elektroanalýza, neboť reakční produkt (kov, vyloučený na elektrodě) se váží.

9.2.1. Stechiometrické výpočty, používané v gravimetrii

a) **Výpočet procentického obsahu stanovované složky v pevném vzorku.** Výpočet se provádí podle následujícího schématu:

Příklad 1:

Má se stanovit procentický obsah iontu SO_4^{2-} v pevném vzorku. Síranový anion se vylučuje roztokem chloridu barnatého ve formě $BaSO_4$, který se po odfiltrování a vyžihání zváží. K analýze se navážilo na příklad a g původního vzorku. Vyžihaná sedlina síranu barnatého vážila b g. Nejdříve se vypočte z relativní molekulové hmotnosti síranu barnatého, kolika gramům SO_4^{2-} odpovídá nalezené množství $BaSO_4$ podle úměry:

$$BaSO_4 : SO_4^{2-} = b : x$$

$$x = \frac{SO_4^{2-}}{BaSO_4} \cdot b \quad [g \ SO_4^{2-}]$$

Známe-li množství SO_4^{2-} v gramech (x), můžeme vypočítat procentický obsah podle úměry:

$$a : x = 100 : p$$

$$p = \frac{x}{a} \cdot 100 \quad [\% \ SO_4^{2-}]$$

Pokud byl ze vzorku připraven zásobní roztok a z něho pipetována ke stanovení alikvotní část, je nutno výsledek přepočítat. Byl-li např. v uvedeném případě z naváženého množství a g vzorku připraven 1 litr zásobního roztoku a z něho pipetováno ke stanovení 100 ml, je nutno získaný výsledek násobit deseti.

Příklad 2:

Při stanovení Fe ve vzorku železité soli byl ion Fe^{3+} srážen ve formě $Fe(OH)_3$ a po vyžihání vážen Fe_2O_3 . Nejdříve se vypočte, kolika g Fe odpovídá nalezené množství Fe_2O_3 :

$$Fe_2O_3 : 2Fe = b : x$$

$$x = \frac{2Fe}{Fe_2O_3} \cdot b = 0,6994 \cdot b$$

$$a : x = 100 : p$$

$$p = \frac{x}{a} \cdot 100 \quad [obsah \ Fe \ ve \ vzorku \ v \ \%]$$

V běžných chemických tabulkách bývají uvedeny tzv. přepočítávací gravimetrické faktory, které vyjadřují podíl stanovované složky ve sloučenině, která se váží. Přepočítávací faktor pro stanovení SO_4^{2-} je roven podílu molekulových hmotností $\frac{SO_4^{2-}}{BaSO_4}$, pro stanovení Fe ve

formě Fe_2O_3 to bude: $\frac{2Fe}{Fe_2O_3}$.

b) Výpočet stanovované složky v roztoku. V tomto případě se obvykle udává obsah složky v $mg.l^{-1}$ nebo $g.l^{-1}$.

Příklad 3:

Ke stanovení obsahu železa v roztoku bylo pipetováno 100 ml vzorku. Hmotnost Fe_2O_3 po vyžihání sraženiny byla \underline{b} g. Obsah Fe v $g.l^{-1}$ se vypočte tímto postupem:

$$\frac{2Fe}{Fe_2O_3} = \frac{111,70}{159,70} = 0,6994$$

$$k_{Fe} = 0,6994 \cdot b \cdot 10 \quad [g \cdot l^{-1} Fe]$$

9.2.2. Laboratorní úlohy

Metody vážkové analýzy – pokud jsou pečlivě provedeny – poskytují velmi spolehlivé výsledky. Jsou ovšem značně náročné na čas (promývání sedlin, zrání sraženin, sušení nebo žihání do konstantní hmotnosti, atd.)

A) Stanovení železa metodou amoniakální

Princip

Soli železité se srážejí amoniakem jako hydroxid železitý, který se žiháním převede na Fe_2O_3 . Váží se Fe_2O_3 . Soli železnaté se srážejí amoniakem neúplně a je nutné před stanovením ionty Fe^{2+} oxidovat kyselinou dusičnou nebo peroxidem vodíku na Fe^{3+} .

Pracovní postup

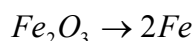
- Nejdříve vyžihajte a v exsikátoru nechte vychladnout připravený porcelánový kelímek a na analytických vahách jej pak zvažte,
- do 400 ml kádinky odpipetujte 50 ml zkoumaného vzorku,
- k roztoku přidejte z dávkovače (v digestoři) 5 ml konc. kyseliny dusičné a asi 0,5 g (na předvážkách) pevného chloridu amonného,
- kádinku přikryjte hodinovým sklíčkem a roztok povařte (asi 3 min.),
- po povaření sklíčko z kádinky opatrně sejměte a stříčkou opláchněte do kádinky,
- do horkého roztoku (asi 80 °C) pomalu za stálého míchání po tyčince vlévejte zředěný hydroxid amonný (1 : 1), **až se vyloučí sraženina rezavé barvy**. Je-li černozeleňá nebo černá, bylo nedostatečně oxidováno. V tomto případě přidejte tolik HNO_3 , až se sraženina rozpustí, znovu povařte a srážení opakujte,

- vyloučenou sraženinu 5–10 min. zahřívejte na vodní lázni nebo nad malým plamenem na síťce a nechte chvilku stát, aby se sraženina usadila u dna a ještě za horka zfiltrujte.
- sraženinu na filtru promyjte 2%ním horkým roztokem NH_4NO_3 , až filtrát nedává reakci na chloridové ionty (s roztokem AgNO_3 se netvoří bílá sraženina) – tj., kápněte filtrát na hodinové sklíčko a přikápněte roztok AgNO_3 ,
- po promytí a odkapání filtrační papír se sraženinou opatrně vyjměte z filtrační nálevky, sbalte a vložte **do předem vyžíhaného a zváženého! (viz první krok)** porcelánového kelímku,
- pak nad malým plamenem vysušte, až se papír opatrně spálí (zuhelní),
- po zuhelnatění filtru zbytek v kelímku vyžíhejte v nesvítivém plameni do konstantní váhy, kelímek vložte do exsikatoru a po vychladnutí zvažte, tzn., vyžíhejte, nechte vychladnout, zvažte, poté postup opakujte; hmotnost po posledním zvážení se smí od předcházející hodnoty lišit nejvýše o 0,5 mg,
- z dosaženého výsledku vypočtete obsah Fe v g.l^{-1} vzorku.

Výpočet:

$$M_r(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159,70$$

$$A_r(\text{Fe}) = 55,86$$



$$\frac{2\text{Fe}}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{111,70}{159,70} = 0,6994$$

Je-li a množství získaného Fe_2O_3 , pak obsah x [g] Fe v pipetovaném podílu vzorku bude:

$$x = a \cdot 0,6994$$

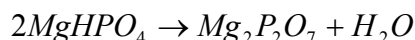
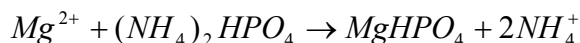
Tuto hmotnost přepočteme vzhledem k objemu pipetovaného podílu vzorku na koncentraci v g.l^{-1} .

B) Stanovení hořčíku metodou fosforečnanovou

Princip

Hořečnaté ionty se vysráží z roztoku za přítomnosti solí amonných hydrogenfosforečnanem amonným nebo sodným jako fosforečnan amonnohořečnatý ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), který se žíháním převede na difosforečnan hořečnatý ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$).

Reakce probíhá podle rovnice:



Váží se $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Pracovní postup

- Do 400 ml kádinky odpipetujte 100 ml kyselého roztoku vzorku,
- přidejte 20 ml 10%ního roztoku NH_4Cl , 25 ml 10%ního roztoku hydrogenfosforečnanu amonného nebo sodného,
- kádinku přikryjte hodinovým sklem a zahřejte k varu, přidejte několik kapek fenolftaleinu,
- do horkého roztoku a za stálého míchání přidávejte po kapkách 10%ní amoniak do trvalého červeného zbarvení. Míchání roztoku je třeba provádět tak, aby se tyčinka nedotýkala stěn kádinky,
- sraženinu nechejte usadit, poté se přidávkem několika kapek fosforečnanu přesvědčte, zda bylo srážení dokonalé a pak přidejte ještě 10%ní roztok amoniaku v množství, které činí asi 1/4 celkového objemu kapaliny,
- roztok nechejte vychladnout a stát 4–5 hodin, při srážení fosforečnanem sodným je třeba nechat roztok stát delší dobu (6–8 hodin),
- sraženinu odfiltruje porcelánovým filtračním kelímkem nebo přes filtrační papír,
- sraženinu promyjte 2,5%ním roztokem amoniaku (10 ml roztoku NH_4OH na 100 ml vody) do vymizení reakce na chloridové ionty,
- při filtraci filtračním kelímkem sraženinu vysušte při 80–100 °C, pak opatrně žíhejte na síťce,
- provádí-li se filtrace papírem, sedimentu po vysušení opatrně spalujte za nízkých teplot a po rozkladu solí vyžíhejte. Je-li zbytek po vyžíhání šedý, znamená to, že obsahuje nespálený uhlík a že bylo spalování prováděno při vysoké teplotě. V tomto případě se doporučuje pokropit zbytek v kelímku kyselinou dusičnou nebo NH_4NO_3 a znovu vyžíhat,
- váží se $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

C) Vážkové stanovení hořčíku pomocí 8-hydroxychinolinu

Činidla

NH_4Cl p.a., práškový; roztok NH_4OH 1 : 1; 5%ní roztok 8-hydroxychinolinu v kys. octové

Pracovní postup

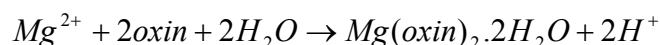
- pipetujte 20 ml vzorku do 250 ml kádinky,
- zřeďte vodou na cca 80 ml,
- přidejte 2 g NH_4Cl , který mícháním rozpustíte.
- poté přidejte do roztoku 15 ml roztoku NH_4OH (1 : 1),
- směs zahřejte na 60–80 °C,
- roztok odstavte od zdroje tepla a po kapkách přidávejte za stálého míchání 5%ní roztok 8-hydroxychinolinu v kys. octové, až je ho malý nadbytek, který se projeví tmavě žlutým zbarvením kapaliny nad sedimentem,
- směs velmi opatrně! zahřívajte na síťce (jinak se sraženina rozpouští), dokud sraženina nezkoaguluje,
- pak ji za tepla zfiltrujte přes **zvážený** skleněný filtrační kelímkem,
- sraženinu v kelímku promyjte asi 50 ml horké vody zalkalizované několika kapkami roztoku NH_4OH ,
- sraženinu sušte při 105 °C a po vychladnutí v exsikátoru zvažte.
- výsledek vyjádřete v mg (Mg)/l vzorku dle vztahu:

Výpočet

$$M_r(\text{oxin}) = 145,16$$

$$M_r(\text{Mg}(\text{oxin})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 348,64$$

$$A_r(\text{Mg}) = 24,305$$



$$c \text{ (mg/l)} = \frac{24,305}{348,64} \cdot m \cdot \frac{1000}{20}$$

9.3. Odměrná analýza

9.3.1. Princip a základní pojmy

Odměrná analýza patří mezi nejrozšířenější metody kvantitativní analýzy. Při odměrné analýze se ke stanovované složce z byrety přidává takový objem odměrného činidla o známé koncentraci (tj. titruje se), aby stanovovaná látka s odměrným činidlem právě beze zbytku (kvantitativně) zreagovala, tj. aby bylo dosaženo **tzv. bodu ekvivalence**. Výpočet obsahu stanovované složky se pak provádí na základě známé koncentrace a objemu titračního činidla, nutného k dosažení bodu ekvivalence.

Dosažení bodu ekvivalence indikujeme buď *vizuálně* (sledováním výrazných barevných změn použitých chemických indikátorů nebo samotného titračního činidla v blízkosti bodu ekvivalence), nebo *instrumentálně* (např. změnou elektrochemického potenciálu).

Rozdělení odměrných metod se obvykle provádí podle povahy chemické reakce, která probíhá při odměrném stanovení. Z tohoto hlediska dělíme titrační metody do těchto skupin:

1. **Metody neutralizační**, založené na protolytických reakcích. Podle povahy titračního činidla je dále dělíme na acidimetrii (tj. titrace roztoky kyselin) a alkalimetrii (titrace roztoky zásad).
2. **Metody komplexometrické**, založené na tvorbě rozpustných komplexů nebo málo disociovaných sloučenin. Patří sem chelatometrie (doprovázená tvorbou komplexů – chelátů – s vícedonorovými ligandy) a merkurimetrie (titrace roztokem rtuťnaté soli).
3. **Metody srážecí**, založené na tvorbě málo rozpustných sraženin. Sem patří např. argentometrie (titrace roztokem AgNO_3).
4. **Metody redoxní**, založené na oxidačně-redukčních reakcích. Podle charakteru a druhu použitého činidla je dále dělíme na:
 - oxidimetrii: permanganatometrie (titrace odměrným roztokem KMnO_4)
cerimetrie (titrace roztokem $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$)
bichromátometrie (titrace roztokem $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)
bromátometrie (titrace roztokem KBrO_3)
jodometrie (titrace roztokem jódu)
 - reduktometrii: titanometrie (titrace roztokem Ti^{3+} soli)

Obsah účinné látky v odměrném roztoku se obvykle vyjadřuje pomocí **látkové koncentrace**, jejíž jednotkou je mol.l^{-1} . Výpočet látkového množství činidla $m(\text{B})$, potřebné k přípravě odměrného roztoku (B) o určité koncentraci $c(\text{B})$ se provádí podle vzorce:

$$m(\text{B}) = c(\text{B}) \cdot M(\text{B}) \cdot V$$

kde

$c(\text{B})$ je žádaná koncentrace látky (B) roztoku v mol.l^{-1}

$M(\text{B})$ je molární hmotnost látky (B)

V je objem roztoku v litrech

Příklad:

Máme připravit 250 ml odměrného roztoku kyseliny šťavelové o koncentraci $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. Kyselina šťavelová je dihydrát a odpovídá vzorci $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ a její molární hmotnost je $126,067 \text{ g.mol}^{-1}$.

$$m = 0,1 \cdot 126,067 \cdot 0,25 = 3,1571 \text{ g}$$

Protože k výpočtu stanovované složky ve vzorku musíme znát přesně koncentraci odměrného roztoku, je třeba věnovat přípravě odměrných roztoků značnou pozornost.

Pokud máme pro přípravu odměrného roztoku k dispozici látku takového stupně čistoty, že se jedná o *chemické individuum*, připravíme její roztok o přesné koncentraci navážením potřebného množství látky na analytických vahách, rozpustíme ve vodě a doplníme v odměrné baňce po značku. Takovýchto látek je však málo, nazývají se **primární standardy**. Patří k nim na příklad kyselina šťavelová, hydrogenuhličitan draselný, tetraboritan sodný, dichroman draselný a některé další. Primární standardy nesmí být hygroskopické, musí být snadno dostupné v dokonale čisté formě, musí se dobře rozpouštět ve vodě a pokud možno mají mít vysokou molekulovou hmotnost, aby se snížila chyba vážením.

Řada látek, používaných k přípravě odměrných roztoků však těmto požadavkům neodpovídá. Tak tomu je například u některých kyselin, které jsou k dispozici ve formě koncentrovaných vodných roztoků (HCl , H_2SO_4), jejichž koncentraci přesně neznáme a jejichž přesné navažování by činilo potíže; dále u hydroxidů, které v pevném stavu snadno přijímají vzdušnou vlhkost, případně i oxid uhličitý atd. V takových případech se připravuje **odměrný roztok pouze o přibližné koncentraci**. Zde obvykle postačuje navážení látky na technických vahách. Přesnou koncentraci, tzv. **titr** takového roztoku určíme tak, že tímto roztokem ztitrujeme roztok primárního standardu. Tomuto procesu se říká standardizace.

9.3.2. Výpočet výsledku analýzy

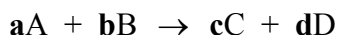
Obsah stanovované složky se vypočte z objemu titračního roztoku, nutného k dosažení bodu ekvivalence a z jeho koncentrace (titru).

Pro výpočet je rovněž nutno znát, v jakém molárním poměru spolu reagují titrační činidlo a stanovovaná složka. Je tedy nutno znát rovnici *reakce*.

Postup výpočtu si ukážeme na obecném příkladu:

Ke ztitrování $V(B)$ ml látky B bylo spotřebováno $V(A)$ ml odměrného roztoku látky A o koncentraci $c(A)$. Molární hmotnost látky B je rovna $M(B)$ g.ml⁻¹.

Obě látky spolu reagují podle rovnice:



kde **a**, **b**, **c**, **d** jsou stechiometrické koeficienty rovnice, udávající počet molekul jednotlivých látek v reakci. Z rovnice vyplývá, že **a** molů látky A reaguje s **b** moly látky B, tedy na jeden mol účinné látky A připadá **b/a** molů látky B. Počet molů účinné složky A nutný k dosažení bodu ekvivalence je dán vztahem:

$$\frac{n}{a}(A) = \frac{n}{b}(B)$$
$$\frac{c(A) \cdot V(A)}{a} = \frac{m(B)}{b \cdot M(B)}$$

Obecný vztah pro výpočet obsahu látky B v titrovaném objemu roztoku v gramech je

$$m = V(A) \cdot c(A) \cdot \frac{b}{a} \cdot M(B)$$

Poměr **b/a** se někdy nazývá **titrační faktor**, který udává, v jakém poměru reaguje stanovovaná složka s titračním činidlem. *Jeho význam je však zcela odlišný od dříve užívaného „faktoru“ odměrného roztoku, pomocí něhož se v minulosti počítala přesná koncentrace odměrných roztoků.*

Při stanovení látky v roztoku (např. ve vzorku pitné vody) se její obsah obvykle vyjadřuje v hmotnostní koncentraci.

Je-li analyzován tuhý vzorek, udává se výsledek analýzy obvykle v hmotnostních procentech a pokud byla k analýze použita celá navážka vzorku, vypočte se ze vzorce

$$w = \frac{V(A) \cdot c(A) \cdot \frac{b}{a} \cdot M(B)}{10 \cdot m} \quad [\%hmot.]$$

kde m je navážka vzorku.

Byl-li k titraci pipetován alikvotní podíl zásobního roztoku, je třeba to vzít při výpočtu v úvahu.

9.3.3. Neutralizační (acidobazické) titrace

Neutralizační titrace jsou založeny na reakci mezi kyselinou a zásadou. V podstatě se vždy jedná o reakci iontů H^+ s ionty OH^- podle schématu:



V průběhu neutralizační titrace se tedy mění pH titrovaného roztoku. Změna pH je nejprudší v okolí bodu ekvivalence. Jako indikátory pro určení bodu ekvivalence se používají látky, jejichž zabarvení je závislé na pH roztoku. Jedním ze základních pravidel pro výběr indikátorů je, že pH bodu ekvivalence musí ležet v intervalu barevného přechodu indikátoru.

Při výběru indikátorů pro neutralizační titrace je možno se držet zhruba těchto pravidel:

- Při titraci silné kyseliny silnou zásadou a naopak* leží bod ekvivalence v okolí pH 7, změna pH v okolí bodu ekvivalence je dostatečně ostrá a můžeme použít indikátor s barevnou změnou v mezích pH 4–10.
- Při titraci slabé kyseliny silnou zásadou* leží pH bodu ekvivalence přibližně v rozmezí pH 8 až 10. Z běžných indikátorů pro tyto titrace vyhovuje fenolftalein.
- Při titraci slabé zásady silnou kyselinou* leží pH bodu ekvivalence v kyselé oblasti, přibližně v rozmezí pH 4–6. Vhodnými indikátory pro tyto titrace jsou na příklad methyloranž nebo methylčerveň.

9.3.3.1. Příprava odměrných roztoků pro neutralizační titrace

A) Příprava 100 ml odměrného roztoku kyseliny šťavelové
 $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$

Výpočet

$$M_r(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126,068$$

$$m = c \cdot V \cdot M$$

$$m = 0,1 \cdot 0,1 \cdot 126,068 = 1,2600\text{g H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

Pracovní postup

- výše vypočtené množství navažte přesně na analytických vahách (pomocí navažovací lodičky),
- spláchněte kvantitativně stříčkou z lodičky do odměrné baňky o obsahu 100 ml,
- po vytemperování na 20 °C doplňte ke značce, zazátkujte a promíchejte.

Pozn. V případě diferenčního vážení vypočtete přesnou koncentraci odměrného roztoku ze vztahu:

$$c = \frac{m}{V \cdot M}$$

kde

za m dosadíte navážku z diferenčního vážení.

Protože roztok kyseliny šťavelové slouží jako **primární standard ke stanovení titru odměrného roztoku hydroxidu sodného**, je třeba jej připravovat s co největší pečlivostí.

B) Příprava 500 ml odměrného roztoku hydroxidu sodného, $c(\text{NaOH}) = 0,2 \text{ mol.l}^{-1}$

Výpočet

$$m = 39,999 \cdot 0,5 \cdot 0,2 = 3,999 \text{ g NaOH}$$

Princip

Vzhledem k velké hygroskopicitě a reaktivnosti hydroxidu sodného se vzdušným CO_2 není možná příprava jednoduchým rozpouštěním přesně naváženého množství. Postupuje se tak, že teoretické množství zvětšené o 10 % a zaokrouhlené, se zhruba a rychle naváží na předvážkách, rozpustí se v kádince, převede do odměrné baňky a doplní po rysku. U tohoto roztoku o přibližné koncentraci se stanoví pomocí standardu titr.

Pracovní postup

- na vytárovaném hodinovém sklíčku na předvážkách rychle odvažte něco málo přes 4 g NaOH,
- navážku převedte do kádinky, rozpustěte v destilované vodě (**opatrně, silná žravina, nastává prudké ohřívání**),
- po vychlazení vpravte do odměrné baňky a po vytemperování na 20 °C doplňte po značku, zazátkujte a promíchejte,
- proveďte stanovení titru (viz kap. 10.3.3.2, ad A) anebo B)). Protože i nejrychleji a nejpečlivěji připravený roztok NaOH obsahuje vždy trochu Na_2CO_3 , provádí se určení titru buď jako stanovení celkové alkality s použitím fenolftaleinu, tzn. včetně uhličitánů, nebo stanovením alkality samotného NaOH na methylooranž.

C) Příprava 250 ml odměrného roztoku kyseliny chlorovodíkové, $c(\text{HCl}) = 0,2 \text{ mol.l}^{-1}$

Výpočet

$$m = 36,465 \cdot 0,2 \cdot 0,25 = 1,8232 \text{ g } 100\% \text{ HCl}$$

Příklad výpočtu:

Bylo zjištěno, že používaná koncentrovaná kyselina chlorovodíková má koncentraci 38 % hmotn. HCl. Podle tabulek má hustotu $= 1,1885 \text{ g cm}^{-3}$. Této kyseliny bude třeba odměřit

$$m_1 \cdot w_1 = m_2 \cdot w_2$$

$$1,8232 \cdot 1 = m_2 \cdot 0,38$$

$$m_2 = 4,7979 \text{ g HCl}$$

$$V = \frac{m_2}{\rho} = \frac{4,7979}{1,1885} = 4,037 \text{ ml HCl} \approx 4,0 \text{ ml}$$

K přípravě 250 ml odměrného roztoku kyseliny chlorovodíkové tedy použijeme 4,0 ml HCl 38%ní.

Pracovní postup

- pro přípravu tohoto roztoku použijte tzv. koncentrovanou kyselinu chlorovodíkovou, což je vodný roztok chlorovodíku, obsahující 36–38 % hmotn. HCl (v digestoři),
- **z etikety láhve zjistěte koncentraci kyseliny a její hustotu!**,
- pomocí postupu uvedeného výše vypočtete objem HCl, který je třeba odměřit k přípravě odměrného roztoku,
- vypočtený objem HCl odměřte **odměrným válečkem**,
- pomocí nálevky kyselinu vpravte do odměrné baňky, v níž je cca 100 ml destilované vody, promíchejte a doplňte vodou po rysku, poté baňku zazátkujte a opět promíchejte,
- poté proveďte stanovení titru pomocí hydrogenuhličitanu.

9.3.3.2. Stanovení titru odměrných roztoků kyselin a zásad

Pro stanovení titru odměrných roztoků při alkali- a acidimetrických titracích se nejčastěji používají následující primární standardy:

a) Pro stanovení titru odměrných roztoků hydroxidů:

- **hydrogenftalan draselný, $C_6H_4COOH.COOK$** . Patří mezi nejvhodnější ze základních látek. Preparát p.a. je dostatečně čistý. Při jeho titraci se používá jako indikátor fenolftalein:
- **kyselina šťavelová, $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$** , je slabá dvojsytná kyselina, titruje se rovněž na fenolftalein.

b) Pro stanovení titru odměrných roztoků kyselin:

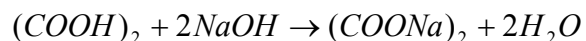
- **hydrogenuhličitan draselný, $KHCO_3$** , používá se na vzduchu vysušený preparát, titruje se na methyloranž nebo na dimethylovou žlut.
- **tetraboritan sodný, $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$** , titruje se na methyloranž.

A) Stanovení titru odměrného roztoku hydroxidu sodného $c(NaOH) = 0,2 \text{ mol}^{-1}$ pomocí kyseliny šťavelové jako základní látky

Princip

Roztok NaOH o přesné koncentraci nelze připravit rozpuštěním potřebného množství pevného NaOH ve vodě, protože nebývá k dispozici v dostatečně čistém nebo přesně definovaném stavu. Proto se připraví jen roztok NaOH o přibližné koncentraci a jeho přesná koncentrace se stanoví alkalimetrickou titrací. Primárním standardem je zde kyselina šťavelová.

Kyselina šťavelová reaguje s hydroxidem sodným podle rovnice:



Výpočet

$$M_r(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 126,068$$

$$m = c \cdot V \cdot M$$

$$m = 0,1 \cdot 0,020 \cdot 126,068 = 0,2520 \text{ g } H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$$

Titr odměrného roztoku NaOH se vypočte podle vztahu:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{1}{2} \Rightarrow 2 n_1 = n_2$$
$$2c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$$
$$c_2 = \frac{2c_1 \cdot V_1}{V_2}$$

kde

n_1 je látkové množství $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; c_1 je koncentrace roztoku $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [mol.l^{-1}]

n_2 je látkové množství NaOH; c_2 je přesná koncentrace roztoku NaOH [mol.l^{-1}] – *hledaný údaj*

V_1 je objem roztoku $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [ml]

V_2 je objem roztoku NaOH [ml]

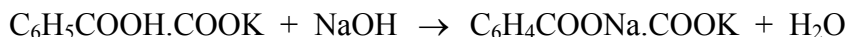
Pracovní postup

- na analytických vahách přesně navažte 0,2520 g kys. šťavelové
- spláchněte kvantitativně do titrační baňky
- přidejte 20 ml dest. vody a 2 kapky fenolftaleinu
- titrujte roztokem NaOH do purpurového zbarvení
- **tento postup proved'te celkem 3x!**
- průměrná spotřeba V ml kyseliny šťavelové je podkladem k výpočtu titru (viz výše).

B) Stanovení titru odměrného roztoku hydroxidu sodného na hydrogenftalan draselný

Princip

Reakce probíhá podle rovnice:



Pracovní postup

- na analytických vahách přesně navažte vypočtené množství hydrogenftalanu draselného (pro spotřebu 20 ml roztoku NaOH o koncentraci $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$ je to teoreticky 0,8166 g),
- spláchněte kvantitativně dest. vodou do titrační baňky o obsahu 250 ml,
- rozpust'te v 50 ml destilované vody,
- přidejte 3 kapky fenolftaleinu,
- titrujte roztokem hydroxidu sodného do prvního růžového zbarvení. Toto zbarvení je stále několik vteřin. Pak se odbarvuje působením vzdušného CO_2 .

Výpočet

Výpočet titru odměrného roztoku hydroxidu sodného se provede (pro navážku hydrogenftalanu draselného $m = 0,8166 \text{ g}$) podle vztahu:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{20 \cdot 0,2}{V(\text{NaOH})}$$

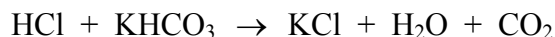
kde

$V(\text{NaOH})$ je spotřeba odměrného roztoku hydroxidu sodného při titraci.

C) Stanovení titru odměrného roztoku kyseliny chlorovodíkové pomocí standardu hydrogenuhličitanu draselného

Princip

Stanovení probíhá podle reakce:



Pracovní postup 1

- na analytických vahách přesně odvažte 0,4004 g KHCO_3 , což je množství odpovídající 20 ml roztoku hydrogenuhličitanu draselného o koncentraci $c(\text{KHCO}_3) = 0,2 \text{ mol.l}^{-1}$,
- toto množství kvantitativně převed'te do titrační baňky a válečkem přidejte 50 ml dest. vody,
- přidejte několik kapek methyloranže,
- byretu, upevněnou na stojanu, naplňte odměrným roztokem HCl a hladinu činidla nastavte tak, aby se dolní hranice menisku dotýkala rysky označené nulou,
- opatrně titrujte za stálého míchání proti bílému pozadí z cibulového zbarvení do červené barvy,
- pak titrační baňku přiklopte hodinovým sklíčkem a opatrně nad malým plemenem roztok zahřejte k varu. Za varu unikne oxid uhličitý a roztok zežloutne.
- Roztok ochlad'te, a pokud zůstane žlutý, opláchněte sklíčko stříčkou do kádinky se vzorkem a dotitrujte do červeného zbarvení.
- Zahřátí, ochlazení a dotitrování roztoku opakujte tolikrát, až roztok po zahřátí a ochlazení nežloutne.
- zaznamenejte spotřebu titračního činidla $V_1(\text{HCl})$,
- stanovení opakujte 1–2x $V_2(\text{HCl})$, $V_3(\text{HCl})$,
- vypočtete průměr $V(\text{HCl})$,
- vypočtete přesnou koncentraci odměrného roztoku HCl.

Pracovní postup 2

- byretu naplňte připraveným roztokem HCl,
- do titrační baňky odpipetujte 20 ml zásobního roztoku KHCO_3 (zaznamenejte si přesnou koncentraci roztoku KHCO_3 , která je uvedena na zásobní láhvi!),
- přidejte několik kapek methyloranže,
- titrujte roztok v titrační baňce odměrným roztokem HCl z byrety proti bílému pozadí do barevné změny (z cibulové barvy na červenou),
- zaznamenejte spotřebu titračního činidla,
- stanovení opakujte 1–2x $V_2(\text{HCl})$, $V_3(\text{HCl})$,
- vypočtete průměr $V(\text{HCl})$,
- vypočtete přesnou koncentraci odměrného roztoku HCl.

Výpočet

Za předpokladu, že bylo naváženo 0,4004 g KHCO_3 , titr odměrného roztoku kyseliny chlorovodíkové v mol.l^{-1} vypočteme podle vztahu:

$$n(\text{KHCO}_3) = c(\text{KHCO}_3) \cdot V(\text{KHCO}_3) = n(\text{HCl})$$

$$c(\text{HCl}) = \frac{n(\text{HCl})}{V(\text{HCl})}$$

$$c = \frac{20 \cdot 0,2}{V(\text{HCl})}$$

9.3.3.3. Příklady neutralizačních stanovení

A) Stanovení celkové alkality technického hydroxidu

Princip

Technické hydroxidy obsahují kromě hydroxidu i uhličitany, vzniklé reakcí se vzdušným oxidem uhličitým. Tyto uhličitany se rovněž projevují svou alkalitou. Stanovení se provádí titrací odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové, $c(\text{HCl}) = \text{cca } 0,2 \text{ mol.l}^{-1}$, na methylovanž nebo methylovou žluť. Spotřeba kyseliny chlorovodíkové přepočtená na NaOH představuje celkovou alkalitu hydroxidu, výsledek se vyjadřuje v hmotnostních procentech NaOH.

Pracovní postup

- na analytických vahách navažte přesně na navažovací lodičce kolem 2 g vzorku,
- převed'te do kádinky se 100 ml dest. vody a opatrně za stálého míchání rozpust'te,
- roztok převed'te kvantitativně do odměrné baňky 250 ml a po vytemperování na 20 °C doplňte destilovanou vodou po rysku a promíchejte
- do titrační baňky odpipetujte 25 ml tohoto zásobního roztoku,
- přidejte několik kapek methylové žluti (nebo methylovanže),
- titrujte odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové $c(\text{HCl}) = \text{cca } 0,2 \text{ mol.l}^{-1}$ proti bílému pozadí do právě vzniklého oranžového zbarvení.
- Stanovení opakujte 1–2x $V_2(\text{HCl})$, $V_3(\text{HCl})$
- vypoč'tete průměr $V(\text{HCl})$
- vypoč'tete obsah NaOH v roztoku technického hydroxidu

Výpočet

25 ml roztoku technického hydroxidu obsahuje 1/10 původní navážky. Výpočet výsledku analýzy se provede podle vzorce:

$$\% \text{NaOH} = \frac{V(\text{HCl}) \cdot c(\text{HCl}) \cdot M(\text{NaOH})}{10 \cdot m}$$

kde

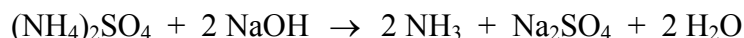
$c(\text{HCl})$ je přesná koncentrace HCl [mol/l]

V (HCl) je spotřeba činidla [ml]
m je navážka technického hydroxidu [g]
 $M_r(\text{NaOH}) = 40$

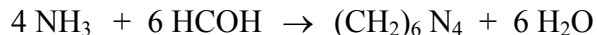
B) Stanovení dusíku v amonných solích silných kyselin metodou formaldehydovou podle Hanuše

Princip

Roztok amonné soli se titruje roztokem hydroxidu sodného v přítomnosti formaldehydu. Přitom probíhají reakce:



Uvolněný amoniak reaguje ihned s formaldehydem na hexamethylenetetraamin, velmi slabou zásadu, která má vzhledem k fenolftaleinu kyselou reakci.



V podstatě se při této titraci neutralizuje H_2SO_4 vázaná na amoniak. Předpokladem je, aby roztok amonné soli byl neutrální na methylčerveně a formaldehyd neutrální na fenolftalein.

Protože se titruje na fenolftalein a prakticky žádný roztok hydroxidu sodného není bez uhličitanu, je nejlepší postupovat metodou srovnávací a stanovit hodnotu NaOH na čistou amonnou sůl. Pak není nutno znát titer roztoku hydroxidu.

Pracovní postup

- na lodičce navažte přesně 2,5000 g analyzovaného vzorku,
- rozpustěte v destilované vodě v kádince na 250 ml,
- převeděte do odměrné baňky 250 ml a doplňte ke značce,
- pokud je roztok kalný, přefiltrujte roztok suchým skládaným filtrem do suché kádinky. První podíl odlijte a z dalšího podílu odpipetujte 25 ml do odměrné baňky (100 ml),
- přidejte 2 kapky methylčerveně a zbarvil-li se roztok červeně, neutralizujte opatrně odměrným roztokem NaOH do žlutého zbarvení,
- přidejte pomocí automatického dávkovače 5 ml 40%ního formaldehydu neutralizovaného NaOH na fenolftalein do slabě růžova,
- zřeďte 100 ml destilované vody,
- přidejte několik kapek fenolftaleinu,
- titrujte hydroxidem sodným o koncentraci $c(\text{NaOH}) = \text{cca } 0,2 \text{ mol.l}^{-1}$, do červeného zbarvení oproti bílému pozadí.

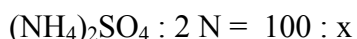
Spotřeba = a ml.

- stejným způsobem se připraví roztok čistého $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ navážením 2,5000 g do odměrné baňky na 250 ml a provede titrace jako při hlavním stanovení.

Spotřeba = b ml roztoku NaOH, $c(\text{NaOH}) = \text{cca } 0,2 \text{ mol.l}^{-1}$.

Výpočet

Obsah dusíku v čistém síranu amonném je:



$$x = \frac{2N \cdot 100}{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 21,2\%N$$

spotřebě b ml pro čistý $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ odpovídá 21,2 % dusíku

spotřebě a ml pro technický síran odpovídá x % dusíku

$$x = \frac{21 \cdot a}{b} \quad [\% \text{ dusíku ve vzorku technického } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$$

C) Stanovení slabých kyselin

Princip

Při titraci slabých kyselin silnou zásadou nastává nápadná změna pH v bodě ekvivalence v rozmezí 7–11. Vhodné indikátory, u kterých nastává barevná změna v této oblasti, jsou např. fenolftalein a thymolftalein.

To platí pro titrace slabých kyselin o disociační konstantě řádu 10^{-6} v roztocích s $c(\text{HA}) > 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. Kyseliny o disociační konstantě řádu 10^{-7} v roztocích s $c(\text{HA}) = 0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ je možno titrovat jen na srovnávací roztok, titrace kyselin ještě slabších a v tomto zředění jsou zatíženy větší chybou.

Kyseliny s disociační konstantou 10^{-10} např. fenol nebo kyselinu boritou můžeme titrovat už jen v koncentraci $c(\text{HA}) > 1 \text{ mol.l}^{-1}$ a to s chybou asi 0,5 %.

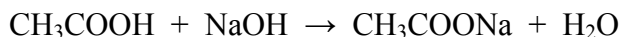
Roztoky NaOH nemají obsahovat uhličitán, protože při přípravě se však nelze vyhnout jeho přítomnosti, je výhodnější stanovit jejich titer na kyselinu šťavelovou bez vypuzování CO_2 nebo použít k titraci $\text{Ba}(\text{OH})_2$, pokud určované kyseliny tvoří s baryem rozpustné soli.

D) Stanovení obsahu kyseliny octové v octu

Princip

Prodejný ocet obsahuje obvykle 8 % kyseliny octové. Při stanovení reaguje kyselina octová s hydroxidem sodným. Protože se jedná o reakci slabé kyseliny se silnou zásadou, použijeme jako indikátor fenolftalein, tj. indikátor měnící zbarvení v zásadité oblasti.

Reakce probíhá podle této rovnice:



Pracovní postup

Připravte si 100 ml zásobního roztoku octa:

- válečkem odměřte 3–4 ml octa,
- na analytických vahách zvažte nejdříve prázdnou váženku, poté váženku s octem, tím zjistíte hmotnost vzorku m ,
- ocet kvantitativně převed'te z váženky do 100 ml odměrné baňky a baňku doplňte destilovanou vodou po rysku a promíchejte,
- připraveným roztokem hydroxidu sodného o známé koncentraci naplňte byretu (tak, aby se dolní meniskus kapaliny dotýkal rysky označené nulou)
- z připraveného vzorku octa odpipetujte 25 ml do titrační baňky,
- přidejte 3 kapky fenolftaleinu,
- titrujte hydroxidem sodným proti bílému pozadí do prvního postřehnutelného červeného zabarvení,
- odečtete spotřebu titračního činidla,
- titraci ještě 2x opakujte,
- vypočítejte průměrnou spotřebu titračního činidla – $V(\text{NaOH})$.

Výpočet

Výpočet výsledku analýzy se provede podle vzorce:

$$w\% = \frac{400 \cdot c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(\text{CH}_3\text{COOH})}{m}$$

kde

$c(\text{NaOH})$ je přesná koncentrace NaOH [mol/l]

$V(\text{NaOH})$ je průměrná spotřeba NaOH [l]

$M_r(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60,02$

m je navážka octa [g]

E) Stanovení kyselosti v různých vzorcích hořčice

Princip

Kyselost je množství kyselých podílů hořčice stanovené titračně a vyjádřené jako kyselina octová. Stanoví se dvěma titračními metodami: vizuální nebo potenciometrickou.

Činidla

NaOH o látkové koncentraci 0,1 mol/l - (příprava a standardizace dle kap. 10.3.3.1. bod B) a kap. 10.3.3.2. bod A) či B) – **POZOR** – návod je pro přípravu NaOH o látkové koncentraci 0,2 mol/l, nutno přepočítat.

Pracovní postup

- vzorek důkladně promíchejte skleněnou tyčinkou a připravte z něj 10%ní suspenzi (tj. 25 g vzorku spláchněte do odměrné baňky na 250 ml a doplňte dest. vodou ke značce),
- tuto suspenzi co nejrychleji zfiltrujte skládaným papírovým filtrem, přičemž první podíl filtrátu odlijte,

- 50 ml zfiltrovaného roztoku hořčice zahřátého na 60 až 70 °C **velmi opatrně** titrujte za stálého míchání hydroxidem sodným na fenolftalein oproti bílému pozadí do zřetelně červeného zbarvení, které trvá alespoň jednu minutu.

Výpočet

Obsah kyseliny octové v procentech (x) se vypočte podle vzorce

$$x = a \cdot 0,06005 \cdot 2,$$

kde

a je spotřeba roztoku NaOH o koncentraci 0,1 mol/l při titraci [ml]

Výsledek se zaokrouhluje na dvě desetinná místa.

Spolehlivost zkoušky

Rozdíl mezi výsledky dvou souběžných stanovení nemá být větší než 0,02%.

F) Stanovení obsahu HCl ve vzorku (F1) a stanovení obsahu H₃BO₃ ve vzorku (F2)

Princip

Kyselina chlorovodíková je silná kyselina. Její množství lze stanovit alkalimetrickou titrací roztokem NaOH na methyloranž.

Kyselina boritá je velmi slabá kyselina, kterou ani do prvního stupně nelze ve vodném prostředí alkalimetricky stanovit. Lze však využít její reakce s vícesytnými alkoholy, např. s glycerolem nebo manitolem. Vytvořená komplexní jednosytná kyselina je asi 1000x silnější než samotná kyselina boritá, jejíž $pK_a = 9,24$, a lze ji titrovat na fenolftalein. Před přidávkou činidla (glycerolu, manitolu) musí být kyselina boritá volná (nesmí se jednat o její sůl). Při stanovení kyseliny borité v přítomnosti kyseliny chlorovodíkové zneutralizujeme nejprve silnou kyselinu na methyloranž do žluta, potom postupujeme jako u volné kyseliny borité.

Chemikálie

Hydroxid sodný o látkové koncentraci 0,2 mol/l, fenolftalein, glycerol zneutralizovaný na fenolftalein, vzorky HCl a H₃BO₃

Pracovní postup (F1)

- odměrnou baňku se vzorkem doplňte vodou po značku, uzavřete a promíchejte
- odpipetujte 25 ml vzorku do titrační baňky, opláchněte její stěny malým množstvím ze stříčky (cca 25 ml) a přidejte 10 kapek methyloranže
- za stálého míchání titrujte odměrným roztokem NaOH v byretě, až se původně červený roztok zbarví žlutě
- zaznamenejte spotřebu odměrného roztoku NaOH na konci titrace - V_{MO}
- proveďte 3 stanovení a spočítejte průměrnou spotřebu

Pracovní postup (F2)

- odpipetujte 25 ml vzorku do titrační baňky, opláchněte její stěny malým množstvím vody ze stříčky (cca 25 ml) a, **aniž byste přidali indikátor!**, přidejte stejné množství NaOH z byrety, jaké jste přidali v úloze F1 při stanovení obsahu HCl v bodě ekvivalence (použijte aritmetický průměr ze třech stanovení)
- do roztoku dále přidejte odměrným válcem 10 ml glycerolu a nakonec 10 kapek fenolftaleinu
- za stálého míchání pokračujte v titraci odměrným roztokem NaOH proti bílému pozadí, až se původně bezbarvý roztok zbarví trvale růžově
- zaznamenejte spotřebu odměrného roztoku NaOH na konci titrace - V_{FT}
- proveďte tři stanovení a spočítejte průměrnou spotřebu

Výpočet

Vypočtete látkovou koncentraci HCl a H_3BO_3 ve vzorku v mol.l^{-1} .

$$c_{HCl} = \frac{c(NaOH) \cdot V_{MO}(NaOH)}{V_{vzorku}}$$

$$c_{H_3BO_3} = \frac{c(NaOH)(V_{FT} - V_{MO})}{V_{vzorku}}$$

G) Stanovení neznámého nerozpustného uhličitanu MCO_3

Princip



Pracovní postup

- do titrační baňky odpipetujte 20 ml odměrného roztoku HCl o látkové koncentraci 0,2 mol/l (příprava viz kap. 10.3.3.1. bod C),
- následně do stejné baňky kvantitativně převedte připravený vzorek jednoduchého uhličitanu a nařeďte destilovanou vodou na cca 30–50 ml,
- přidejte 1 kapku methylované, oranžové, indikátor,
- zahřívejte do rozpuštění uhličitanu,
- po ochlazení titrujte přebytek kyseliny odměrným roztokem NaOH o látkové koncentraci 0,2 mol/l (příprava viz kap. 10.3.3.1. bod B) z červeného do žlutého zbarvení,
- stanovení dvakrát zopakujte pro ověření vašeho prvního výsledku,
- z jednotlivých stanovení vypočítejte relativní molární hmotnosti uhličitanu ve vzorku a podle průměrné hodnoty určete, o který jednoduchý uhličitan se jedná a jaký je jeho mineralogický název.

Výpočet

Látkové množství MCO_3 vypočtete ze vztahu:

$$n(MCO_3) = \frac{[n(HCl) - n(NaOH)]}{2},$$

kde $n(NaOH)$ získáme ze spotřeby odměrného roztoku hydroxidu $v(NaOH)$:

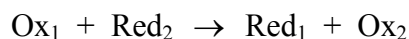
$$n(NaOH) = c(NaOH) \cdot V(NaOH)$$

Relativní molekulová hmotnost je pak:

$$M(MCO_3) = \frac{m(MCO_3)}{n(MCO_3)}$$

9.3.4. Odměrné metody oxidačně - redukční

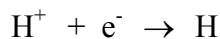
Tyto metody odměrné analýzy jsou založeny na oxidačně redukčních reakcích. Při těchto titracích reaguje vždy látka v oxidovaném stavu s látkou v redukovaném stavu podle schématu:



kde Ox a Red značí oxidované a redukované formy reagujících látek. Oxidačně redukční reakce je pochopitelně spojená s předáváním elektronů mezi reagujícími látkami podle schématu:



Oxidační látka elektrony přijímá, redukční látka elektrony ztrácí. Podle rovnice



je jeden elektron ekvivalentní jednomu atomu vodíku. Výpočet obsahu stanovované složky se provádí podle dříve uvedených vztahů na základě stechiometrických poměrů při reakci.

9.3.4.1. Permanganometrie

Princip

Permanganometrie, v laboratorní praxi někdy zkráceně nazývána „manganometrie“ je způsob odměrného analytického stanovení, který je založen na oxidační schopnosti roztoku $KMnO_4$ v prostředí silné redoxně indiferentní kyseliny. Titrace se nejčastěji provádí v prostředí kyseliny sírové, neboť kyselina chlorovodíková může být částečně oxidována manganistanem draselným na plynný chlór, což manganometrické stanovení ruší. Za těchto podmínek přijímá Mn^{VII} 5 elektronů a redukuje se na Mn^{II} .



Rozsah manganometrického stanovení je dán četnými sloučeninami, které jsou schopny oxidace za výše uvedených podmínek, předpokladem je ovšem kvantitativní a dostatečně rychlý a jednoznačný průběh reakce.

Pro indikaci bodu ekvivalence není třeba zvláštního indikátoru, tu umožňuje vlastní zbarvení manganistanu, ve vyšší koncentraci fialového a zředěním přecházejících do růžova, zatímco Mn^{2+} ve zředěních, s jakými se pracuje při titraci, je prakticky bezbarvý. Ukončení titrace manganistanem je signalizováno zrudněním roztoku, způsobené nepatrným nadbytkem manganistanu.

S barevností koncentrovanějších odměrných roztoků manganistanu je spojena ještě jedna zvláštnost, a sice že při odečítání spotřeby v byretě odečítáme horní meniskus (spodní kvůli intenzivnímu zbarvení činidla nelze odečítat).

A) Příprava odměrného roztoku manganistanu draselného, $c(KMnO_4) = \text{cca } 0,02 \text{ mol.l}^{-1}$

Princip

Poněvadž manganistan je silné oxidovadlo a v koncentrovaných roztocích by nebyl dosti stálý, provádí se titrace s roztoky o koncentraci $c = 0,02 \text{ mol.l}^{-1}$ nebo i zředěnějšími. Vzhledem k jeho reaktivnosti s nahodilými organickými nečistotami (z vody, z nádobí i prachu) a nelze připravit vážením roztok přesné koncentrace. Proto vypočteme potřebné množství, zaokrouhlíme na desetiny, navážíme a připravíme roztok přibližné koncentrace, u něhož stanovíme titr, teprve když delším stáním se ustálí (asi za týden), tj. organické nečistoty vody se zoxidují. Po této době čirý roztok stáhneme, filtrovat možno jen skleněným kelímkem. Pak stanovíme titr.

Výpočet

Množství manganistanu draselného k přípravě 500 ml roztoku o koncentraci $c(KMnO_4) = 0,02 \text{ mol.l}^{-1}$ se vypočte podle vztahu:

$$m = c(KMnO_4) \cdot V \cdot M(KMnO_4) = 0,02 \cdot 0,5 \cdot 158,04 = 1,5804 \text{ g}$$

Pracovní postup

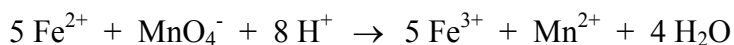
Na technických vahách navážíme přibližně 1,6 g manganistanu draselného a rozpouštíme po částech v kádince a opatrně odléváme do odměrné baňky. Po doplnění ke značce přelijeme do hnědé zásobní lahve se skleněnou zabroušenou zátkou a ponecháme stát. Nikdy při práci s manganistanem nesmíme použít korku nebo gumy, filtračního papíru ani jiných organických látek. Před použitím stanovíme titr odměrného roztoku manganistanu.

- Vzhledem k časové náročnosti tohoto postupu dostáváte roztok již připravený.
- Před použitím stanovíte titr odměrného roztoku manganistanu.

B) Stanovení titru odměrného roztoku manganistanu draselného pomocí Mohrovy soli

Princip

Standardizaci roztoku $KMnO_4$ pomocí Mohrovy soli vystihuje rovnice



Titraci provádíme v kyselém prostředí za přítomnosti kyseliny fosforečné, která váže vznikající ionty Fe^{3+} do bezbarvého komplexu a tím usnadňuje postřehnutí konce titrace.

Pracovní postup

- navažte na analytických vahách diferenčně okolo 0,4–0,5 g Mohrovy soli s přesností na desetiny mg,
- kvantitativně převedte do titrační baňky,
- rozpust'te ve 100 ml destilované vody,
- okyselte přídavkem 10 ml zředěné kyseliny sírové (1:1),
- přidejte 1,5 ml konc. kyseliny fosforečné,
- za stálého míchání titrujte roztokem KMnO_4 o látkové koncentraci cca 0,02 mol/l proti bílému pozadí do trvalého růžového zbarvení,
- standardizační postup proveďte ze tří různých navážek,
- na základě titrační stechiometrie vyplývající z látkové bilance vypočtete koncentraci odměrného roztoku manganistanu.

Výpočet

$$M_r (\text{Mohrovy soli}) = 392,13$$

$$n (\text{Mohrovy soli}) = 5 n (\text{KMnO}_4)$$

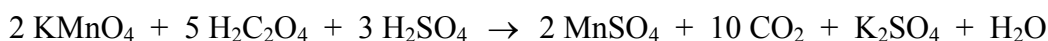
$$m/M_r (\text{Mohrovy soli}) = 5 V (\text{KMnO}_4) \cdot c (\text{KMnO}_4)$$

$$c (\text{KMnO}_4) = m (\text{Mohrovy soli}) / 5 V (\text{KMnO}_4) \cdot M_r (\text{Mohrovy soli})$$

C) Stanovení titru odměrného roztoku manganistanu draselného na kyselinu šťavelovou

Princip

Pro určení titru manganistanu draselného se nejčastěji používá jako standard kyselina šťavelová. Chemismus reakce, která probíhá kvantitativně v prostředí zředěné kyseliny sírové za zvýšené teploty je vyjádřen rovnicí:



Pracovní postup (C1)

- na analytických vahách navažte množství krystalické kyseliny šťavelové $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ odpovídající 25–30 ml roztoku manganistanu draselného o koncentraci $c(\text{KMnO}_4) = 0,02 \text{ mol.l}^{-1}$.

Na příklad pro 25 ml:

$$m = 0,1575 \text{ g H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$$

- navážené množství spláchněte do titrační baňky,
- přidejte 100 ml dest. vody,

- dále přidejte 10 ml zředěné H_2SO_4 (1 : 4),
- zahřejte téměř k varu a titrujte za horka roztokem manganistanu do trvalého, právě postřehnutelného růžového zbarvení. Zpočátku titrace můžeme pozorovat zdlouhavé mizení růžové barvy titrovaného roztoku. Teprve později barevná změna probíhá okamžitě. Je to v důsledku počátečního nedostatku Mn^{2+} iontů, které působí autokatalyticky.

Výpočet titru odměrného roztoku

K titraci bylo naváženo např. množství kyseliny šťavelové odpovídající 25 ml roztoku kyseliny šťavelové o koncentraci $c(H_2C_2O_4) = 0,05 \text{ mol.l}^{-1}$, spotřeba odměrného roztoku manganistanu byla 26,2 ml.

Titř roztoku manganistanu pak bude:

$$26,2 \cdot c(KMnO_4) \cdot \frac{5}{2} = 25 \cdot 0,05$$

$$c(KMnO_4) = \frac{25 \cdot 0,05}{26,2} \cdot \frac{2}{5} = 0,019 \text{ mol.l}^{-1}$$

Protože stanovení je třeba provést několikrát, je výhodnější připravit 250 ml standardního roztoku kyseliny šťavelové o koncentraci $c(H_2C_2O_4) = 0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ (C2).

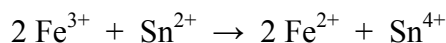
Pracovní postup (C2)

- pro tento roztok navažte 1,5758 g dihydrátu kyseliny šťavelové,
- rozpust'ete za mírného zahřátí ve 100 ml vody,
- převed'te do odměrné baňky a po vytemperování na 20 °C doplňte po rysku a promíchejte,
- z tohoto zásobního roztoku odpipetujte k titraci 25 ml do titrační baňky,
- přidejte 150 ml vody, 10 ml zředěné kyseliny sírové (1 : 4), zahřejte a za horka titrujte manganistanem draselným do prvního trvalého růžového zbarvení,
- titř roztoku manganistanu draselného pak vypočt'ete obdobně jako v předchozím případě.

D) Stanovení železa

Princip

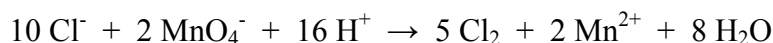
Princip stanovení je stejný jako u standardizace roztoku $KMnO_4$ pomocí Mohrovy soli (viz bod B). Předložené vzorky železnatých solí však obsahují vždy i ionty železité, které musíme před vlastním titračním stanovením zredukovat na Fe^{2+} . Toho dosáhneme přidávkem chloridu cínatého:



Přebytečný chlorid cínatý by rušil při stanovení (rovněž by se oxidoval), a proto jej nakonec zoxidujeme chloridem rtuťnatým, opět přidaným v nadbytku:



Přidané chloridové ionty ruší stanovení, zvláště v kyselých roztocích, kdy jsou manganistanem indukovaně oxidovány na elementární chlor:



Tuto nežádoucí reakci eliminujeme tím, že do titrovaného roztoku přidáváme směs síranu manganatého, kyseliny sírové a kyseliny fosforečné ve formě tzv. Reinhardt-Zimmermannova roztoku (67 g $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 200 ml H_3PO_4 hustoty 1,3 g/ml a 130 ml koncentrované H_2SO_4 v 1000 ml roztoku). Jednotlivé složky tohoto roztoku mají tuto funkci:

- ionty Mn^{2+} působí katalyticky a zabraňují oxidaci Cl^- iontů na chlor,
- kyselina fosforečná váže vznikající železité ionty do bezbarvého komplexu $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)]^+$ ($\log\beta = 9,4$),
- kyselina sírová upravuje pH roztoku na hodnotu vhodnou pro oxidaci iontů Fe^{2+} .

Pracovní postup

- vzorek v 50 ml odměrné baňce doplňte po značku destilovanou vodou a řádně promíchejte,
- do titrační baňky odpipetujte 10 ml vzorku a přidejte kapku 5% SnCl_2 (stačí jedna kapka, neboť ve vzorku jsou přítomny jen stopy Fe^{3+}),
- přebytek SnCl_2 odstraňte přidáním 0,5 ml 10% roztoku HgCl_2 , který vyvolá opalescenci, resp. se vyloučí trocha bílé sraženiny (pokud je sraženina šedá až černá je nutné začít znovu a přidat menší množství SnCl_2).
- poté přidejte válečkem 10 ml Reinhardt-Zimmermannova roztoku,
- zředte destilovanou vodou na vhodný objem
- titrujte standardizovaným odměrným roztokem KMnO_4 do prvního růžového zbarvení.
- titraci proveďte alespoň 3x, průměrnou spotřebu použijte pro výpočet obsahu železa.

Výpočet

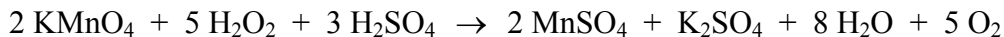
Při výpočtu obsahu železa ve vzorku vycházejte z titrační stechiometrie vyplývající z výše uvedené reakce.

Výsledek udejte v mg Fe^{2+} ve 100 ml roztoku.

Upozornění: Roztoky obsahující rtuť vyléváme do vyhrazené odpadní nádoby.

E) Stanovení účinného kyslíku v peroxidu vodíku

Stanovení je založeno na oxidaci H_2O_2 manganistanem v kyselém prostředí.



Pracovní postup

- peroxid vodíku bývá v roztoku 3–33%ní. Do koncentrace 3%ní můžeme prakticky považovat hustotu H_2O_2 za stejnou jako u vody, tzn. počítat nepipetované ml vzorku za gramy,
- odpipetujte 10 ml vzorku do 100 ml odměrné baňky a za stálého míchání doplňte po rysku a promíchejte,
- z tohoto zředěného roztoku odpipetujte 10 ml do titrační baňky,
- přidejte asi 100 ml vody, 30 ml zřed. H_2SO_4 (1 : 2) a kapku 10%ního MnSO_4
- titrujte manganistanem draselným do slabě růžového zbarvení.

Přídavek Mn^{2+} působí jako katalyzátor, bez něhož by reakce probíhala zdlouhavě. Při práci s roztoky H_2O_2 koncentrovanějšími než 3% musíme vzorky navažovat v čistých váženkách, nesmí však přitom dojít k rozkladu (uvolňování O_2). Podle údaje na láhvi nebo podle výsledků předběžné titrace zředíme vzorek asi na 3%ní roztok a pokračujeme, jak bylo výše uvedeno.

Výpočet

Při výpočtu obsahu peroxidu vodíku ve vzorku vycházíme z titrační stechiometrie. Výsledek se udává v mg H_2O_2 ve 100 ml roztoku nebo hmotnostními % H_2O_2 .

$$m(H_2O_2) = 5/2 \cdot c(KMnO_4) \cdot V(KMnO_4) \cdot M(H_2O_2)$$

1 ml roztoku 0,02 M $KMnO_4$ = 1,701 mg H_2O_2 .

Příklad:

Byla-li na 10 ml zředěného vzorku (1 ml původního) spotřeba 20 ml 0,02M $KMnO_4$, bude obsah H_2O_2 následující:

$$0,001701 \cdot 20 = 0,0340 \text{ g } H_2O_2$$

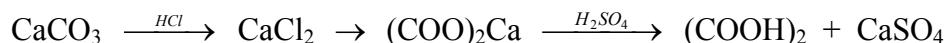
1 ml (=1 g) původního vzorku H_2O_2 obsahuje 0,034 g H_2O_2 \Rightarrow obsah H_2O_2 ve vzorku je tedy 3,40 hmotnostních procent.

F) Stanovení CaO ve vápenci manganometricky

Princip

Tato metoda je příkladem nepřímého stanovení a je proveditelná u kovů, které tvoří nerozpustné šťavelany (Ca, Cd, Co, Cu, Mn, Sr, Zn). Rozpustíme vápenec, vzniklou vápenatou sůl srazíme šťavelanem nebo kyselinou šťavelovou jako šťavelan vápenatý. Ten izolujeme filtrační skleněným nebo porcelánovým kelímkem (filtrační papír je vyloučen, protože by reagoval s $KMnO_4$). Sraženinu promyjeme a rozpustíme ve zředěné H_2SO_4 . Uvolněnou kyselinu šťavelovou titrujeme roztokem $KMnO_4$.

Reakční schéma:



Titrace:



Pracovní postup

- navažte vzorek vápence (0,15–0,2 g) a rozetřete na prášek,
- přidejte v kádince 50 ml zředěné HCl a pod krycím sklem zahřejte k varu,
- když ustalo šumění unikajícího CO_2 , spláchněte skličko a stěny kádinky stříčkou do roztoku,
- za horka přidejte 20 ml šťavelanu amonného a tolik zředěného amoniaku, až je zřetelně cítit,
- když se tekutina nad kapalinou vyčeří, přesvědčte se přídatkem šťavelanu, zda sražení bylo dokonalé,

- ponechte půl hodiny stát na vodní lázni,
- za tepla zfiltrujte filtračním kelímkem,
- sraženinu na filtru i zbytky v kádince dobře promyjte teplou vodou (do vymizení reakce Cl^- - zkouška s AgNO_3 po okyselení HNO_3),
- kelímkem se sraženinou vložte zpět do kádinky, kde ho ponechejte,
- přidejte asi 30 ml vody a 20 ml zředěné H_2SO_4 (1 : 4),
- zahřejte na 70°C ,
- ztitrujte manganistanem do trvale růžového zbarvení.

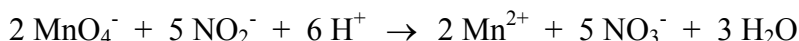
Výpočet

$$1 \text{ ml KMnO}_4 \text{ o koncentraci } 0,02 \text{ mol/l} = \frac{\text{CaO}}{20000} = 0,002804 \text{ g CaO}$$

G) Stanovení dusitanů v solích a uzenářských nakládacích solích manganometricky

Princip

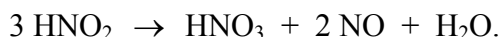
Dusitany se v kyselém prostředí oxidují na dusičnany:



Přímá titrace manganistanem není možná, protože se z okyseleného vzorku uvolňuje kyselina dusitá



která je nestálá a rozkládá se na kyselinu dusičnou



Proto se titrace provádí tak, že do okyseleného roztoku manganistanu se přidává z byrety roztok vzorku až do bodu ekvivalence.

Pracovní postup

- do titrační baňky odměřte pipetou 25 ml odměrného roztoku manganistanu
- přidejte odměrným válečkem 10 ml zředěné kyseliny sírové (1 : 4)
- z byrety přidávejte po kapkách za stálého míchání do titrační baňky roztok zkoumaného vzorku přesně do odbarvení
- přidáním malé kapky manganistanu se musí roztok zbarvit růžově nejméně 15 vteřin, jinak bylo přetitrováno
- stanovení opakujte 3x a z průměrné spotřeby vypočtete obsah dusitanu ve vzorku v g/l.

Výpočet

Při výpočtu obsahu dusitanů ve vzorku vycházíme z titrační stechiometrie vyplývající z rovnice.

$$M_r(\text{NO}_2^-) = 46,006; M_r(\text{NaNO}_2) = 68,995$$

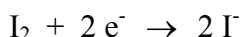
$$c(\text{NO}_2^-) = \frac{5}{2} \cdot \frac{c(\text{MnO}_4^-) \cdot V(\text{MnO}_4^-)}{V(\text{NO}_2^-)} \cdot M(\text{NO}_2^-)$$

9.3.4.2. Jodometrie

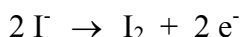
Princip

Pod názvem jodometrie zahrnujeme odměrné metody založené na reaktivnosti jodu. Jsou to:

- a) Reakce oxidimetrické (jodometrické), kdy elementární jod je oxidačním činidlem a mění se po přijetí jednoho elektronu na anion jodidový:



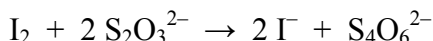
- b) Opačný děj, jodometrie zpětná, oxidace jodidového aniontu na elementární jod. Jodid působí svými anionty jako činidlo redukční a uvolňuje 1 elektron:



- c) Reakce založené na adici jodu, případně i ostatních halogenů, jsou podstatou stanovení jodového čísla. Je to množství jodu (obecně halogenu) ve váhových procentech, které se spotřebuje na přeměnu nenasycené sloučeniny ve sloučeninu nasycenou. Podstatou je zrušení dvojně nebo trojně vazby addicí halogenu. Volný jod lze stanovit jen v neutrálním nebo kyselém roztoku, protože v alkalickém prostředí (např. KOH) reaguje podle rovnic:



Zvláště významná je v jodometrii reakce jodu s thiosíranem sodným ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) ve vodném prostředí, při níž se elementárním jodem thiosíranový anion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ oxiduje v anion tetrathionanový $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ podle rovnice:



Tato reakce probíhá jednoznačně, kvantitativně a rychle. Používá se k titraci jak volného jodu, tak i jodu nějakou reakcí uvolněného a také ke zpětné titraci přebytku jodu. Aby tato reakce probíhala správně, musí být v roztoku dostatek jodidu draselného, jinak by se thiosíran oxidoval až na síran. Druhý požadavek je, aby prostředí bylo mírně kyselé, protože v alkalickém prostředí by se thiosíran oxidoval až na síran.

Thiosíran není základní látkou. Ke standardizaci roztoku thiosíranu lze použít jako základní látku dichroman draselný, který po reakci s KI uvolní jód. Ten titrujeme thiosíranem.

Indikace při jodometrických titracích

Vodný roztok jodu je tmavohnědý a při titraci se mění na bezbarvý anion jodidový, indikuje tedy sám konec reakce, avšak konečný přechod ze žlutého do bezbarvého roztoku je nezřetelný. Této vlastní barevné indikace jodu se využívá jen do přechodu na žluté zbarvení

a dotitrování se provádí za použití specifické modré reakce jodoškrobové, která je o několik řádů citlivější než přechod jodu ze žlutého zbarvení do bezbarvého.

Škrobový indikátor se připravuje v podobě škrobového mazu:

Asi 0,5 g čistého škrobu se rozmíchá ve studené destilované vodě a po kapkách se po tyčince přidává za stálého míchání do 100 ml vroucí destilované vody. Povaří se několik minut. Ponechá se několik hodin ustát, opatrně se slije čirý podíl, který se následně případně přefiltruje přes vatku. Trvanlivost škrobového mazu se prodlouží přidávkem malého množství jodidu nebo chloridu rtuťnatého nebo kapkou rtuti, která se může přidat již při vaření. Někdy se přidává kapka chloroformu. Jodoškrobová reakce musí být čistě modrá, nevhodný je maz, který dává fialové nebo zelenavé zbarvení. Tato reakce selhává za horka a v silně kyselém prostředí, kde dochází k hydrolyze škrobu, vzniklý cukr nereaguje barevně s jodem.

A) Příprava roztoku jodu, $c(I_2) = 0,05 \text{ mol.l}^{-1}$

Vzhledem k pracnosti a časové náročnosti přípravy je odměrný roztok jódu již připraven!

Zásobní roztok jodu uchováváme v lahvi se zabroušenou zátkou v temnu a chladnu. Působením přímého slunečního světla reaguje jod s vodou a vzniká HI, v teple pak sublimuje. Z tohoto důvodu plyne potřeba občasného překontrolování titru. Jodový roztok nesmí přijít do styku s organickými látkami (korek, guma).

B) Příprava roztoku thiosíranu sodného, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,05 \text{ mol.l}^{-1}$

Výpočet

Pro 1 litr roztoku thiosíranu bude třeba navážít:

$$M_r(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 248,18$$

$$m = 0,05 \cdot 248,18 \cdot 1 = 12,41 \text{ g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$$

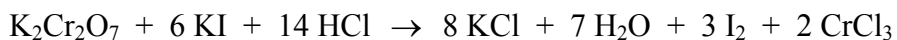
Pracovní postup

- odvažte poněkud více (12,7g) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- rozpust'te v převařené ochlazené destilované vodě, k níž byl přidán asi 1 g NaHCO_3 pro stabilizaci.
- titr stanovte asi po týdenním stání pomocí resublimovaného jodu nebo roztokem dichromanu draselného a občas ověřte znovu.

C) Stanovení titru thiosíranu sodného roztokem dichromanu draselného $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,01 \text{ mol.l}^{-1}$

Princip

Dichroman draselný okyselený kyselinou chlorovodíkovou vylučuje z jodidu draselného ekvivalentní množství jodu, přičemž se dichroman redukuje na chlorid chromitý podle rovnice:



Pracovní postup

- odvažte přesně 2,9419 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a připravte z něho 1000 ml 0,01M roztoku $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,
- v Erlenmayerově baňce rozpusťte v 25 ml destilované vody asi 2 g jodidu draselného,
- okyselte 5 ml HCl (1 : 1),
- přidejte pipetou přesně 30 ml roztoku $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, promíchejte, uzavřete zátkou ovlhčenou roztokem KI (10%ním) a ponechte ve tmě 5 minut,
- pak uvolněte zátku, opláchněte destilovanou vodou do baňky vysublímovaný jod zachycený KI,
- obsah baňky zřeďte přidáním 100 ml vody,
- vyloučený jod titrujte thiosíranem až do slabě žlutého zbarvení,
- dotitrujte opatrně po přidání škrobového mazu ze silně modrého do bezbarvého či slabě nazelenalého zbarvení Cr^{3+} - solí. Kontrola správného dotitrování se může provést přidáním 1 kapky roztoku jodu, má se ukázat znovu modré zbarvení.

Výpočet

Titř roztoku thiosíranu vypočtete ze vzorce:

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{6 \cdot c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}$$

D) Jodometrické stanovení mědi

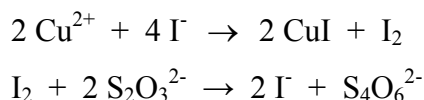
Činidla

1. $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$; roztok NH_4OH (1 : 1); kyselina octová 80%ní; KI p.a. práškový; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ p.a. práškový; škrobový roztok – indikátor.

Pracovní postup

- navažte přesně asi 0,15 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$,
- kvantitativně převed'te do titrační baňky,
- rozpusťte v 50 ml dest. vody,
- za stálého míchání přidejte několik kapek roztoku NH_4OH (1 : 1),
- vzniklou modrou sraženinu v titrační baňce promíchejte a rozpusťte přidávkem 4 ml 80% kys. octové,
- ke směsi přidejte 2 g KI (vážit na předvážkách),
- roztok zřeďte asi na 100 ml,
- uvolněný jod ihned titrujte roztokem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ o látkové koncentraci 0,02 mol/l (příprava viz Bromatometrické stanovení hořčíku, kap. 10.3.4.3. bod B)),
- když je jen slabě žlutý, přidejte 3 ml škrobového roztoku a dotitrujte jej do odbarvení.

Výpočet

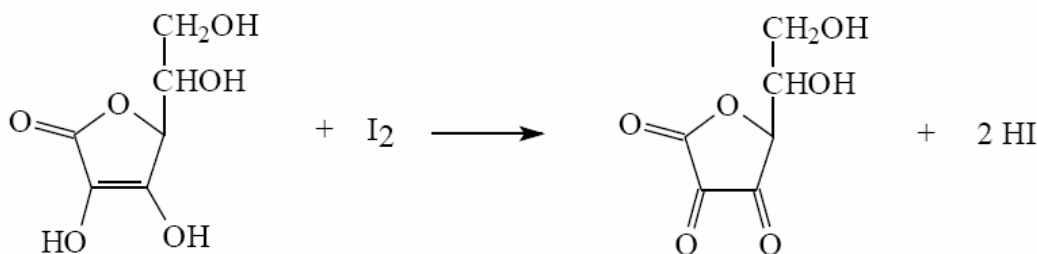


Pozn.: První titrací navážky $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ zjistíme přesnou koncentraci roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (její desetinásobek představuje hodnotu, jež bude použita u bromatometrického stanovení). Při stanovení Cu v kapalném vzorku postupujeme stejně, k analýze pipetujeme 50 ml vzorku. Výsledek vyjádříme v mg Cu/l vzorku.

E) Jodometrické stanovení kyseliny askorbové v tabletě Celaskonu

Princip

Kyselinu askorbovou neboli vitamín C ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) lze v kyselém prostředí stechiometricky oxidovat jódem na kyselinu dehydroaskorbovou ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$), přičemž jedna molekula kyseliny askorbové reaguje právě s jednou molekulou jódu.



Vzorek kys. askorbové můžeme přímo titrovat v kyselém prostředí odměrným roztokem I_2 . Před koncem titrace může tato redoxní reakce probíhat relativně pomalu, proto je nutné v okolí bodu ekvivalence titrovaný roztok opatrně a důkladně promíchávat, a tím prodloužit čas potřebný k reakci. Jako indikátor se při této jodometrické titraci používá roztok škrobu, který svým modrým zabarvením indikuje konec titrace. Při titraci je nutno použít roztok jódu o přesně definované koncentraci.

Činidla

Odměrný roztok I_2 ($c = 0,05 \text{ mol/l}$); H_2SO_4 ($c = 2 \text{ mol/l}$); roztok škrobu jako indikátor; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($c = 0,16 \text{ mol/l}$)

Úkol

1. Stanovte obsah vitamínu C v tabletě Celaskonu
2. Rozhodněte, zda analyzované tablety Celaskonu mají deklarovaný obsah 50, 100, 250, 500 nebo 1000 mg kyseliny L-askorbové.

Pracovní postup

- Stanovte obsah vitamínu C postupně ve 3 tabletách Celaskonu.
- Nejprve vložte každou tabletu (nebo její poměrnou část – dle pokynů vyučujícího) odděleně do 50 ml kádinky s 10 ml dest. vody a ponechte ji rozpadnout se macerací ve vodě,
- poté rozpadlou tabletu i s vodou kvantitativně převed'te do titrační baňky pomocí dest. vody ze stříčky a nezapomeňte vypláchnout 50 ml kádinku, aby byl všechn vzorek dokonale převeden do titrační baňky,
- do titrační baňky přidejte pomocí odměrného válce 5 ml H₂SO₄ (c = 0,05 mol/l) a 3 ml roztoku škrobu jako indikátoru,
- titrujte standardizovaným odm. roztokem jódu až jediná kapka titračního činidla změni zbarvení titrovaného roztoku na modré, popř. hnědé,
- titraci proved'te s každou tabletou Celaskonu a ze získaných spotřeb titračního činidla vypočítejte obsah vitamínu C v mg.

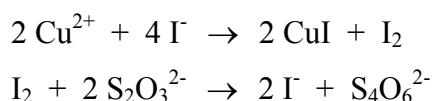
Výpočet

Při výpočtu obsahu vitamínu C ve vzorku vycházíme z titrační stechiometrie.

$$M_r(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 176,12$$

F) Jodometrické stanovení mědi

Princip



Činidla

1. CuSO₄ · 5 H₂O
2. NH₄OH (1:1)
3. Kyselina octová 80%ní
4. KI p.a. práškový
5. Na₂S₂O₃ · 5 H₂O p.a. práškový
6. Škrobový roztok – indikátor

Pracovní postup

- Do titrační baňky navažte přesně asi 0,15 g CuSO₄ · 5 H₂O,
- rozpust'te v 50 ml dest. vody,
- za stálého míchání přidejte několik kapek NH₄OH (1 : 1),
- vzniklou modrou sraženinu v titrační baňce promíchejte a rozpust'te přidavkem 4 ml 80% kys. octové,
- ke směsi přidejte 2 g KI (zváženo na předvážkách),
- roztok zřed'te asi na 100 ml,
- uvolněný jod ihned titrujte roztokem Na₂S₂O₃ (c = 0,02 mol/l, příprava viz Bromátometrické stanovení hořčíku, kap. 10.3.4.3. bod B),
- když je roztok jen slabě žlutý, přidejte 3 ml škrobového roztoku a dotitrujte jej do odbarvení.

Výpočet

$$n(\text{Cu}) : n(\text{I}_2) = 2 : 1$$

$$n(\text{I}_2) : n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 1 : 2$$

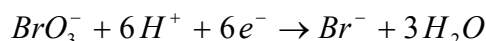
$$\text{Z toho plyne: } n(\text{Cu}) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

Pozn.: První titrací navážky $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ zjistíme přesnou koncentraci roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (její desetinásobek představuje hodnotu, jež bude použita u bromátometrického stanovení). Při stanovení Cu v kapalném vzorku postupujeme stejně, k analýze pipetujeme 50 ml vzorku. Výsledek vyjádříme v mg Cu/l vzorku.

9.3.4.3. Bromátometrie

Princip

Základem bromátometrických metod je reakce bromičnanu v kyselém prostředí



Odměrné roztoky o koncentracích 0,002 až 0,1 mol l⁻¹ jsou stálé a lze je připravit přímo o přesné koncentraci rozpuštěním odváženého množství bromičnanu draselného, protože bromičnan draselný je základní látkou. Titrace se provádějí v roztocích okyselených HCl. Indikace konce titrace je nejčastěji založena na reakci prvního nepatrného přebytku bromičnanu se vzniklým bromidem, při které se uvolňuje brom:



A) Bromátometrické stanovení kyseliny L-askorbové

Princip

Kyselina askorbová je jedním z prvních známých vitamínů. Je dobře rozpustná ve vodě. Obsah vitamínu C v ovoci a zelenině se skladováním zmenšuje.

Bromátometrická stanovení mají své důležité místo zejména v organické analýze. Jsou založena na oxidačním účinku bromičnanu draselného v kyselém prostředí. Titrace se provádějí v roztocích okyselených kyselinou chlorovodíkovou. Za přítomnosti bromidových iontů vzniká volný brom, který oxiduje kyselinu L-askorbovou na kyselinu L-dehydroaskorbovou (viz jodometrické stanovení kap. 10.3.4.2. bod E).



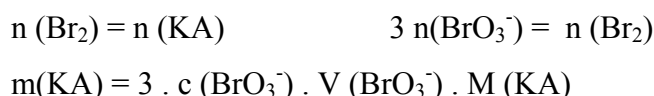
Vizuální indikace bodu ekvivalence se provádí sledováním změny barvy indikátoru indigokarmínu. Po dosažení bodu ekvivalence uvolní nadbytečný bromičnan brom, který převede redukovanou formu indikátoru (modrá barva) ve formu oxidovanou (žlutá barva).

Pracovní postup

- Do titrační baňky vnesete 1 tabletu Celaskonu (nebo množství dle pokynu vyučujícího),
- rozpustíte ji ve 25 ml dest. vody a promíchejte – během míchání se tableta rozpadne, roztok zůstane kalný, neboť tableta obsahuje plnidla, která jsou ve vodě nerozpustná, ale s bromičnanem nereagují,
- směs okyselíte 10 ml zř. HCl (1:4),
- přidejte 10 ml KBr a 1–2 kapky indikátoru,
- titrujte pomocí 0,02 M KBrO₃ až modrá barva indikátoru indigokarmínu přejde do odbarvení,
- stanovení proveďte 3x a ze získaných výsledků vypočtete průměrnou hodnotu,
- výsledek uveďte v mg kyseliny L-askorbové v jedné tabletě.

Výpočet

Stanovovaná složka (kys.L-askorbová (KA), M_r = 176,13) reaguje s bromem v poměru:



B) Bromátometrické stanovení hořčiku

Činidla

1. HCl c = 2 mol/l (50 ml HCl konc. + 250 ml vody)
2. KBrO₃ p.a. práškový
3. KBr p.a. práškový
4. KI p.a. práškový
5. Na₂S₂O₃ práškový
6. Škrobový roztok – indikátor

Pracovní postup

- Sraženinu 8-hydroxychinolinátu hořečnatého (viz Vázkové stanovení hořčiku pomocí 8-hydroxychinolinu, kap. 10.2.2. bod C) rozpustíte vložením kelímku do kádinky na 600 ml s 300 ml HCl (2mol/l),
- kádinku zahřejte,
- po rozpuštění vyjměte kelímek, malým množstvím vody jej opláchněte do roztoku a roztok ochlaďte,
- přisypte 1 g KBr (zváženo na předvážkách) a rozpustíte jej,
- rozpustíte přesně asi 0,2 g KBrO₃ v malém množství vody a tento roztok přilijte do roztoku vzorku,
- po promíchání nechte směs několik minut stát a poté přilijte roztok 3 g KI (zváženo na předvážkách) v malém množství vody,
- titrujte roztokem 0,2 M Na₂S₂O₃ o známé koncentraci do světle žlutého zbarvení,
- pak přidejte škrobový indikátor a dotitrujte do odbarvení.

Pozn.: Roztok Na₂S₂O₃ 0,2 mol/l připravte navážením 5 g Na₂S₂O₃ · 5H₂O (zváženo na předvážkách), rozpustíte a doplňte v odm. baňce na 100 ml. Pro jodometrické stanovení Cu ředíme tento roztok 10x (tj. 10 ml do 100 ml) a při jodometrii Cu též zjistíte jeho přesnou koncentraci.

Výpočet

Z níže uvedené látkové bilance odvodíte vztah pro výpočet hořčíku ve vzorku a toto množství hořčíku v mg/l vypočtete:

$$n(\text{Mg}^{2+}) = 3/4 \cdot n(\text{BrO}_3^-) - 1/8 \cdot n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

9.3.5. Odměrné metody, založené na tvorbě málo rozpustných nebo slabě disociovaných sloučenin

Do této skupiny odměrných stanovení jsou zahrnuty metody, při nichž během titrace vznikají obtížně rozpustné nebo málo disociované sloučeniny. Při uvedených reakcích v bodě ekvivalence prakticky vymizí stanovované ionty z roztoku (tvoří s titračním činidlem sraženinu nebo nepatrně disociovanou sloučeninu).

9.3.5.1. Argentometrie

Princip

Argentometrické metody jsou založeny na tvorbě nepatrně rozpustných halogenidů stříbrných. Do této skupiny patří stanovení iontů chloridových, jodidových, bromidových, kyanidových, rhodanidových a některých dalších dusičnanem stříbrným. Rovněž sem patří některá stanovení iontu Ag^+ .

A) Příprava 250 ml 0,1 M (0,02 M) odměrného roztoku AgNO_3

Výpočet

$$M_r(\text{AgNO}_3) = 169,88$$

$$m = c \cdot V \cdot M$$

$$m = 0,1 (0,02) \cdot 0,25 \cdot 169,88$$

$$m = 4,25 (0,85) \text{ g AgNO}_3$$

Pracovní postup

- Na předvážkách navažte vypočtené množství AgNO_3 ,
- navážku kvantitativně převedte do 250 ml odměrné baňky, doplňte dest. vodou po rysku, uzavřete a důkladně promíchejte.

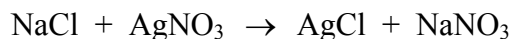
Pozn. Tento roztok dostáváte z časových důvodů již připravený.

Pozn. Roztok AgNO_3 musí být přechováván za nepřístupu světla, resp. v tmavé láhvi, protože světlo podporuje redukci Ag^+ na kovové Ag, které se pak vylučuje jako šedý povlak na stěnách nádoby.

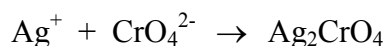
B) Standardizace roztoku AgNO₃ o látkové koncentraci 0,1 mol/l (0,02 mol/l) dle Mohra

Princip

Dusičnan stříbrný čistoty p.a. téměř splňuje požadavky kladené na základní látku. Tam, kde nejsou požadovány zvláště přesné výsledky, lze při výpočtu koncentrace roztoku vycházet z navážky AgNO₃ (vážíme tedy na analytických vahách). Pro přesná stanovení je nutné roztok standardizovat pomocí NaCl dle rovnice:



Jako indikátor se přidává K₂CrO₄, který tvoří s nadbytečným činidlem červenohnědou sraženinu chromanu stříbrného:



Protože chlorid stříbrný je méně rozpustný než chroman stříbrný, vylučuje se při titraci nejprve bílá sraženina AgCl a teprve v okamžiku vytitrování iontů Cl⁻ (tj. v bodě ekvivalence) se začne tvořit červenohnědá sraženina Ag₂CrO₄. Titrace se musí provádět ve slabě kyselém prostředí, aby nevznikal dichroman stříbrný, který je rozpustný, tj. při pH 6,5 - 10,5.

Výpočet

$$M_r(\text{NaCl}) = 58,44$$

$$m = c \cdot V \cdot M$$

$$m = 0,1 \text{ (0,02)} \cdot 0,25 \cdot 58,44$$

$$m = 1,461 \text{ (0,29225)} \text{ g NaCl}$$

Pracovní postup

- připravte roztok NaCl o koncentraci 0,1 (0,02) mol.l⁻¹.
- diferenčně navažte s přesností na desetiny mg vypočtené množství vysušeného NaCl,
- navážku kvantitativně převed'te do 250 ml odměrné baňky, rozpust'te, dopl'te po značku a promíchejte.
- promíchejte připravený roztok AgNO₃
- do titrační baňky odpipetujte 20 ml roztoku vzorku,
- zředit dest. vodou asi na 50 ml,
- přidejte 1 ml 5%ního roztoku K₂CrO₄
- a titrujte odměrným roztokem AgNO₃ do prvního postřehnutelného červenohnědého zbarvení sraženiny.
- titraci proved'te 3x a vypoč'tete průměrnou spotřebu
- vypoč'tete přesnou koncentraci AgNO₃ na čtyři desetinná místa

C) Stanovení chloridů ve vzorku dle Mohra

Princip (viz B)

Pracovní postup

- do titrační baňky odpipetujte 50 ml roztoku vzorku,
- zřed'te dest. vodou asi na 100 ml,
- přidejte 1 ml 5%ního roztoku K_2CrO_4
- titrujte odměrným roztokem $AgNO_3$ do prvního postřehnutelného červenohnědého zbarvení sraženiny.
- titraci proveďte 3x a vypočtete průměrnou spotřebu
- z titrační stechiometrie vyplývající z výše uvedené rovnice vypočítejte množství Cl^- ve vzorku v g/l.

9.3.5.2. Merkurimerie

Odměrná stanovení merkurimetrická jsou vesměs založena na schopnosti rtuťnatých iontů tvořit s halogenidovými a některými jinými ionty sloučeniny, které jsou velmi dobře rozpustné ve vodě, avšak jsou nepatrně disociovány. Při titraci v bodě ekvivalence dochází téměř k úplnému vymizení stanovovaných iontů z roztoku. Odměrným činidlem je roztok dusičnanu rtuťnatého, jako indikátoru se obvykle používá nitroprussidu sodného nebo difenylkarbazonu.

Pozn. Sloučeniny rtuti jsou vysoce toxické. Veškeré odpady obsahující rtuť je nutné vylévat do speciálních nádob.

A) Stanovení chloridových iontů za použití difenylkarbazonu jako indikátoru

Princip

Stanovení se provádí roztokem dusičnanu rtuťnatého v kyselém prostředí. Jako indikátoru se používá difenylkarbazonu, který v bodě ekvivalence vytváří s Hg^{2+} ionty fialové zbarvení.

Činidla

Bromfenolová modř: 0,2 g barviva se rozpustí ve 100 ml 95%ního alkoholu.

Difenylkarbazon: 0,15 g difenylkarbazonu se rozpustí ve 100 ml 95%ního alkoholu.

Pracovní postup

- Ke 100 ml vzorku, odpipetovaného do titrační baňky, přidejte 2 kapky roztoku bromfenolové modři,
- po kapkách přidávejte kyselinu dusičnou (1 : 2) do žlutého zbarvení roztoku a pak ještě jednu kapku navíc,
- potom přidejte 1 ml roztoku difenylkarbazonu,
- titrujte roztokem dusičnanu rtuťnatého do modrofialového zbarvení.

Titř roztoku $Hg(NO_3)_2$ stanovte stejným způsobem.

Použití bromfenolové modři pro správné stanovení pH roztoku není bezpodmínečně nutné. Difenylykarbazon je v zásaditém prostředí oranžový, v kyselém bezbarvý. Je-li tedy vzorek po přidání difenylykarbazonu zbarven oranžově, přidá se po kapkách kyselina dusičná do odbarvení indikátoru a pak ještě 2 kapky navíc. Dále se titruje, jak bylo uvedeno výše.

Výpočet

Pro výpočet platí, že 1 ml roztoku $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $c(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = 0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ odpovídá 3,546 mg Cl^- .

9.3.6. Komplexometrie

Komplexometrií se rozumí skupina odměrných stanovení, ve kterých se využívá schopnosti některých aminopolykarboxylových kyselin tvořit s některými kationty komplexy, které jsou sice ve vodě rozpustné, ale jsou velmi málo disociované. Jednou z nejužívanějších sloučenin používaných k chelatometrickým stanovením je disodná sůl kyseliny ethylendiamintetraoctové nazývaná komplexon, nebo chelaton III.

Při reakcích kationtů s chelatonem se uvolňují protony, a protože stálost komplexů chelatonu s ionty závisí na kyselosti (pH), je třeba tyto titrace provádět při definovaném a stabilizovaném pH roztoku. Toto zajistí tzv. tlumivé roztoky (pufr), jejichž úkolem je udržet kyselost titrovaného roztoku během titrace na předepsané hodnotě.

Provedení chelatometrické titrace tedy spočívá v tom, že se k roztoku vzorku přidává z byrety roztok Chelatonu III o známé koncentraci. Bod ekvivalence (okamžik, kdy jsou právě všechny kationty v roztoku převedeny do komplexu), se zjišťuje pomocí komplexometrických (metalochromních) indikátorů. Tyto indikátory vytvářejí se stanovovanými kationty rovněž komplexy, které jsou však méně stabilní než komplexy těchto kationtů s Chelatonem III a jsou též jinak zbarveny než volný indikátor.

Na počátku titrace je tedy v roztoku přítomna směs stanovovaných iontů, pufru a malého množství barevného komplexu některého ze stanovovaných kationtů s indikátorem. V průběhu titrace přidávaný Chelaton III vytváří postupně komplex s volnými kationty (v pořadí podle stability) a nakonec vytěsňuje i kation z jeho komplexu s indikátorem. Roztok přitom změní barvu z barvy charakteristické pro komplex indikátoru s tímto kovem na barvu volného indikátoru a tato změna barvy roztoku detekuje konec.

Chelatometrické indikátory

Nejužívanějšími indikátory jsou **eriochromová čern T** (sodná sůl kyseliny (1 - hydroxy - naftylazo) - 6 - nitro - 4 - sulfonové) a **murexid** (amonná sůl kyseliny purpurové). Eriochromová čern T tvoří s Ca^{2+} a Mg^{2+} červené komplexy, zatímco murexid tvoří komplex pouze s Ca^{2+} .

Při titraci roztoku obsahujícího Ca^{2+} a Mg^{2+} ionty odměrným roztokem Chelatonu III v přítomnosti eriochromové černi T jako indikátoru a při pH v rozmezí 6–11 dojde v bodě

ekvivalence, tzn., kdy jsou právě všechny přítomné ionty Ca^{2+} a Mg^{2+} vázány v komplexu s Chelatonem III, ke změně barvy titrovaného roztoku z *vínově červené do jasně modré barvy*.

Jestliže probíhá titrace téhož roztoku Ca^{2+} a Mg^{2+} iontů Chelatonem III s použitím murexidu jako indikátoru, dojde v okamžiku, kdy zreagují všechny Ca^{2+} ionty s Chelatonem III ke změně barvy titrovaného roztoku z *červenooranžové do modrofialové*. Spotřeba Chelatonu III při této titraci pak odpovídá pouze obsahu Ca^{2+} ve vzorku. Z rozdílu spotřeb Chelatonu III při obou titracích je pak možné vypočítat obsah hořčíku ve vzorku.

A) Komplexometrické stanovení vápníku

Princip

Vápník se stanovuje titrací roztokem Chelatonu III v alkalickém prostředí za použití murexidu jako indikátoru. Murexid tvoří s vápníkem v silně alkalickém prostředí červenooranžový komplex, který je však méně stabilní než komplex vápníku s Chelatonem III. Při titraci reaguje Chelaton III s vápníkem a z komplexu se uvolňuje anion murexidu, který má v silně alkalickém prostředí modrofialové zbarvení. Bod ekvivalence se projeví přechodem barvy indikátoru z červenooranžové do modrofialové.

Činidla

- Roztok Chelatonu III*: Na analytických vahách se naváží přesně 13,270 g Chelatonu III, navážka se rozpustí ve vodě a doplní do 1000 ml ($c_{\text{Chelaton}} = 0,03565 \text{ mol.l}^{-1}$). 1 ml tohoto roztoku odpovídá 1,43 mg Ca. **Tento roztok dostáváte již připravený.**
- Murexid*: 1 váhový díl murexidu se rozetře na porcelánové misce s 50 váhovými díly chloridu sodného. **Tento indikátor dostáváte již připravený.**
- Hydroxid sodný*, $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol.l}^{-1}$, 40 g NaOH se rozpustí ve vodě a doplní do 1000 ml. **Tento roztok dostáváte již připravený.**

Pracovní postup

- do titrační baňky odpipetujte 50 ml roztoku vzorku,
- přidejte 5 ml roztoku NaOH ($c = 1 \text{ mol.l}^{-1}$) a 50 ml destilované vody, roztok musí mít pH 12, o čemž se přesvědčte pH papírkem,
- k roztoku přidejte na špičku lžičky malé množství murexidu,
- titrujte roztokem Chelatonu III do barevného přechodu indikátoru z červenooranžové do modrofialové.

Výpočet

Obsah vápníku $k(\text{Ca}^{2+})$ v mg.l^{-1} vypočtete ze vztahu:

$$k(\text{Ca}^{2+}) = V \cdot 1,43 \cdot 20$$

kde

V je spotřeba Chelatonu III při titraci v ml.

Při stanovení Ca v pevném vzorku se jeho obsah v % vypočte podle vzorce:

$$\frac{V \cdot 0,00143 \cdot L}{m \cdot P}$$

kde

V je spotřeba Chelatonu III [ml]

L je objem baňky se zásobním roztokem [ml]

m je navážka vzorku [g]

P je množství roztoku pipetovaného ke stanovení [ml].

B) Komplexometrické stanovení hořčíku

Princip

Hořčík se stanovuje titrací roztokem Chelatonu III v dobře tlumeném roztoku při pH 10. Jako indikátoru se používá eriochromové černi T, která tvoří s hořčíkem při uvedeném pH vínově červený komplex, který je méně pevný než komplex Chelatonu s hořčíkem. Vytitrování hořečnatých iontů je indikováno změnou barvy indikátoru z vínově červené do jasně modré barvy.

Činidla

- Roztok Chelatonu III*, viz stanovení vápníku. 1 ml tohoto roztoku odpovídá 0,867 mg Mg.
- Tlumivý roztok*: 8,92 g NH₄Cl se rozpustí v destilované vodě, přidá se 62 ml konc. amoniaku a doplní se na 1000 ml. Roztok má mít pH 10, o čemž se přesvědčíme pH papírkem. **Tento roztok dostáváte již připravený.**
- Eriochromová čern T*: 1 váhový díl eriochromové černi se rozetře na misce s 50 váhovými díly NaCl. **Tento indikátor dostáváte již připravený.**

Pracovní postup

- Do kádinky nebo titrační baňky odpipetujte 50 ml vzorku,
- přidejte 5 ml tlumivého roztoku a 50 ml destilované vody a indikátorovým papírkem zkontrolujte pH,
- pak přidejte malé množství eriochromové černi,
- titrujte roztokem Chelatonu III do barevné změny indikátoru z vínově červené do jasně modré.

Výpočet

Obsah hořčíku $k(\text{Mg}^{2+})$ v mg.l^{-1} vypočtete ze vztahu:

$$k(\text{Mg}^{2+}) = V \cdot 0,867 \cdot 20$$

kde

V je spotřeba Chelatonu III při titraci [ml].

Při stanovení Mg v pevném vzorku se jeho obsah vypočte ze vzorce:

$$\frac{V \cdot 0,000867 \cdot L}{m \cdot P}$$

kde

V je spotřeba Chelatonu III [ml]

L je obsah baňky se zásobním roztokem [ml]

m je navážka vzorku [g]

P je množství vzorku pipetovaného ke stanovení [ml].

C) Stanovení vápníku a hořčíku vedle sebe

Princip

Je-li ve vzorku přítomen vápník i hořčík, titruje se na murexid pouze vápník, zatímco na eriochromovou čerň vápník i hořčík.

Pracovní postup

Stanovení se provádí stejným způsobem, jak je uvedeno u Ca a Mg.

Výpočet

$$\text{Ca:} \quad k_{\text{Ca}} = a \cdot 1,43 \cdot 20 \quad [\text{mg.l}^{-1} \text{ Ca}]$$

$$\text{Mg:} \quad k_{\text{Mg}} = (b - a) \cdot 0,867 \cdot 20 \quad [\text{mg.l}^{-1} \text{ Mg}]$$

kde

a je spotřeba Chelatonu na murexid [ml]

b je spotřeba Chelatonu na eriochromovou čerň [ml].

D) Stanovení celkové tvrdosti vody

Princip

Jednou ze základních vlastností pitné vody je její tvrdost, udávající celkový obsah vápníku a hořčíku. Podle chování při vaření je rozlišována tvrdost přechodná (uhličitanová), tvrdost stálá a tvrdost celková.

- přechodná tvrdost vody je způsobena hydrogenuhčitany vápníku a hořčíku, které se varem rozkládají na příslušné nerozpustné uhčitany
- stálá tvrdost je způsobena především sírany a chloridy vápenatým a hořečnatým, které se varem nemění a jejich obsah ve vodě je i po zahřátí stálý.
- celková tvrdost vody je pak dána součtem obou tvrdostí předchozích.

Pro hodnocení tvrdosti vody je používána dlouhodobě ustálená stupnice: velmi měkká – měkká – středně tvrdá – tvrdá – velmi tvrdá.

Základní jednotkou tvrdosti vody je mmol/l (milimoly v litru). Existuje však i několik dalších jednotek, od kterých se dnes již upouští: německé, francouzské, anglické stupně.

Přepočít: 1 mmol/l = 5,6°něm (°DH, °dH)

V těchto jednotkách tvrdost obvykle uvádějí výrobci pracích prostředků.

Meze tvrdosti vody

Pitná voda	mmol/l	°dH	°F
velmi tvrdá	> 3,76	> 21,01	> 37,51
tvrdá	2,51–3,75	14,01–21	25,01–37,5
středně tvrdá	1,26–2,5	7,01–14	12,51–25
měkká	0,7–1,25	3,9–7	7–12,5
velmi měkká	< 0,5	< 2,8	< 5

Pracovní postup

Ke stanovení celkové tvrdosti vody se používá titrace Chelatonem III, kterým se titrují vápník i hořčík. Titrace se provádí podle stejného postupu, jak je uvedeno u stanovení hořčíku.

Výpočet

Při pipetování 100 ml vody k titraci je tvrdost (ve °dH.) rovna dvojnásobku titrační spotřeby.

Lze také vycházet z titrační stechiometrie:

$$n_{CHIII} = n_{Ca, Mg}$$

$$c_{CHIII} \cdot V_{CHIII} = c_{Ca, Mg} \cdot V_{vz}$$

$$c_{Ca, Mg} = \frac{c_{CHIII} \cdot V_{CHIII}}{V_{vz}}$$

kde

c_{CHIII} je koncentrace Chelatonu III v mol.l⁻¹

V_{CHIII} je spotřeba Chelatonu III v bodě ekvivalence v litrech

V_{vz} je objem vzorku v litrech

E) Nepřímé chelatometrické stanovení železa

Princip

Nepřímé chelatometrické stanovení železitých iontů je založeno na přidání dostatečného nadbytku standardního roztoku Chelatonu III, který utvoří s ionty Fe^{3+} komplex. Při vhodném pH (5–6) se nadbytek nezreagovaného Chelatonu III titruje odměrným roztokem dusičnanu zinečnatého na xylenovou oranž. Barevný přechod v bodě ekvivalence je ze žluté barvy do oranžové až světle červené.

Činidla

- Roztok Chelatonu III* o koncentraci $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$. **Tento roztok dostáváte již připravený.**
- Roztok $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$* o koncentraci $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$. **Tento roztok dostáváte již připravený.**
- Xylenolová oranž* rozetřená s KNO_3 (1:100). **Tento indikátor dostáváte již připravený.**
- urotropin* (hexamethylentetraamin)

Pracovní postup

- Do titrační baňky napipetujte 10 ml vzorku s obsahem Fe^{3+} a přidejte odměrným válcem 50 ml dest. vody,
- pipetou přidejte 20 ml roztoku Chelatonu III,
- přidejte 2 lžičky pevného urotropinu, čímž upravíte pH na hodnotu 5–6,
- po úplném rozpuštění urotropinu přidejte na špičku lžičky xylenolové oranže,
- titrujte odměrným roztokem dusičnanu zinečnatého ze žluté do červené barvy,
- titraci proveďte 3x,
- vypočítejte obsah Fe^{3+} v analyzovaném vzorku v mg/l.

Výpočet

Obsah Fe^{3+} v mg/l:

$$\frac{c_{\text{CHIII}} \cdot V_{\text{CHIII}} - c_{\text{Zn}^{2+}} \cdot V_{\text{Zn}^{2+}}}{V_{\text{vz}}} \cdot M(\text{Fe}) \cdot 1000$$

kde

c_{CHIII} je koncentrace Chelatonu III v mol.l^{-1}

V_{CHIII} je spotřeba Chelatonu III v bodě ekvivalence v litrech

V_{vz} je objem vzorku v litrech

$c_{\text{Zn}^{2+}}$ je koncentrace odměrného roztoku $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ v mol.l^{-1}

$V_{\text{Zn}^{2+}}$ je spotřeba $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ v litrech

9.4. Instrumentální metody

9.4.1. Potenciometrie

Potenciometrie je elektrochemická metoda, která využívá pro stanovení koncentrace sledované látky měření elektromotorického napětí elektrochemických článků, které nejsou proudově zatěžovány (článkem protéká prakticky nulový proud).

Je-li aktivita stanovované složky určována přímo z hodnoty elektromotorického napětí článku, jedná se o *přímou potenciometrii* (např. měření pH). Změny napětí článku v závislosti na přídatku titračního činidla využívá *potenciometrická titrace*. Grafickým záznamem titrace s potenciometrickou indikací je titrační křivka, což je závislost elektromotorického napětí článku na objemu přidaného titračního činidla.

Elektrochemické články používané při potenciometrických metodách se skládají ze dvou elektrod: elektrody měrné (indikační), jejíž potenciál je závislý na koncentraci stanovované látky a elektrody referentní, jejíž potenciál je za daných podmínek konstantní. Jako referentní elektrody se používá např. elektroda chloridostříbrná, chloridortuťná (kalomelová) a merkurosulfátová. Měrnými elektrodami jsou pak většinou elektrody z kovu, jehož ionty jsou obsaženy v měřeném roztoku, nebo iontově selektivní elektrody membránové, z nichž nejznámější je elektroda skleněná.

9.4.1.1. Přímá potenciometrie - stanovení pH skleněnou elektrodou

Princip

Skleněná elektroda je svou podstatou membránová iontově selektivní elektroda. Je tvořena tenkou skleněnou membránou (nejčastěji kulovitěho tvaru), zhotovenou ze speciálního sodno-vápenatého skla. Elektroda je naplněna tlumičem o konstantním pH, do kterého je ponořena vnitřní referentní elektroda, označovaná také jako svodná elektroda. Nejčastěji se k tomuto účelu používá elektroda chloridostříbrná. Ve vodných roztocích dochází k hydrolyze skleněné membrány a k iontové výměně vodíkových iontů ze skla s vodíkovými ionty z roztoku.

Protože potenciál skleněné elektrody je výsledkem iontové výměnné reakce, není měření skleněnou elektrodou ovlivňováno přítomností oxidačně-redukčních soustav, iontů těžkých kovů, a některých organických rozpouštědel. Nevýhodou skleněné elektrody je její křehkost a vysoký odpor (řádově $M\Omega$), což vyžaduje použití měřicích přístrojů s vysokou vstupní impedancí.

Pomůcky

Přístroj pro měření pH, pH papírky, kalibrační pufrы, laboratorní stojan, laboratorní misky, kádinky, magnetické míchadlo, stříčka.

Pracovní postup

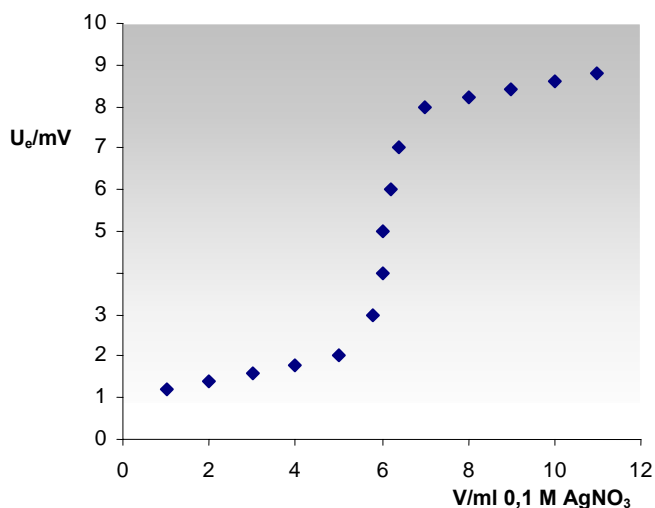
- Pečlivě prostudujte postup měření přiložený k úloze (předá vyučující),
- dbejte na to, že skleněná elektroda nesmí oschnout. Proto ji vždy po vyjmutí z měřeného roztoku opláchněte stříčkou a ponořte do destilované vody,

- u měřeného roztoku nejdříve zjistíte univerzálním pH-papírkem přibližnou hodnotu pH,
- na začátku měření je nutné pH metr nakalibrovat. Většinou se postupuje podle **Návodu uváděného v příbalové příručce pH metru**. Aby byla kalibrace přesná, potřebujete dva **kalibrační roztoky** (pufrů). Podle možností kalibrujte přístroj tak, aby rozsah kalibrace přesahoval náš měřicí rozsah – dle pokynů vyučujícího,
- během měření nedržte ani přístroj, ani vlastní elektrodu v rukou (tím zamezíte potenciálovým výkyvům mezi elektrodou a přístrojem). Elektrody nechte upevněné v laboratorních stojanech,
- měřicí elektrodu ponořte do roztoku až po referenční otvor (vždy dobře viditelný), aby měřila správně,
- roztok, který měříte, by měl mít teplotu okolního vzduchu. Pouze v případě, kdy pH metr obsahuje i teplotní sondu, je možné pracovat s roztoky o různých teplotách. (Teplota má vliv na změřené pH - hodnota pH stejného roztoku je jiná při 25 °C než při 75 °C. Pouze při hodnotách pH kolem 7 je tento vliv zanedbatelný.),
- vzorek nebo pufr před vlastním měřením řádně promíchejte. Při použití míchadla dávejte pozor, aby během míchání nedošlo k poškození elektrody. Míchání roztoku během měření ovlivňuje změřenou hodnotu pH. Analyzovaný vzorek proto mícháme stejně jako roztoky kalibrační,
- během měření se elektroda nesmí dotýkat stěny ani dna nádoby, došlo by ke zkreslení hodnoty pH,
- naměřené hodnoty pH měřených vzorků zapište přehledně do tabulky.

9.4.1.2. Potenciometrická titrace

Potenciometrická titrace je založena na sledování potenciálu elektrody v průběhu titrace. Je objektivní metodou zjišťování bodu ekvivalence při titraci měřením závislosti potenciálu indikační elektrody na objemu nebo koncentraci titračního činidla.

Potenciál vhodné elektrody, ponořené do roztoku, je závislý na koncentraci stanovovaných iontů. Během titrace tak, jak se mění koncentrace těchto iontů v roztoku, mění se také potenciál indikační elektrody a tedy i U_e článku. Sledujeme-li změnu U_e během titrace, vidíme, že změna potenciálu, způsobená přidávkou objemové jednotky titračního činidla (zlomek), vzrůstá až k bodu ekvivalence, kdy má maximální hodnotu a pak opět klesá. Toho se používá při potenciometrických titracích, kde se ke zjištění bodu ekvivalence místo barevných indikátorů využívá sledování změn U_e během titrace. Vyneseme-li do grafu závislost potenciálu indikační elektrody (nebo U_e) na objemu titračního činidla, získáme titrační křivku tvaru sigmoidního (viz obr. 23). Poloha inflexního bodu křivky vůči ose objemu udává spotřebu titračního činidla při dosažení bodu ekvivalence. Určení bodu ekvivalence z naměřených hodnot lze provést graficky nebo výpočtem.



Obr. 23 - Titrační křivka potenciometrické titrace Cl⁻ iontů

A) Stanovení chloridů potenciometrickou titrací

Princip

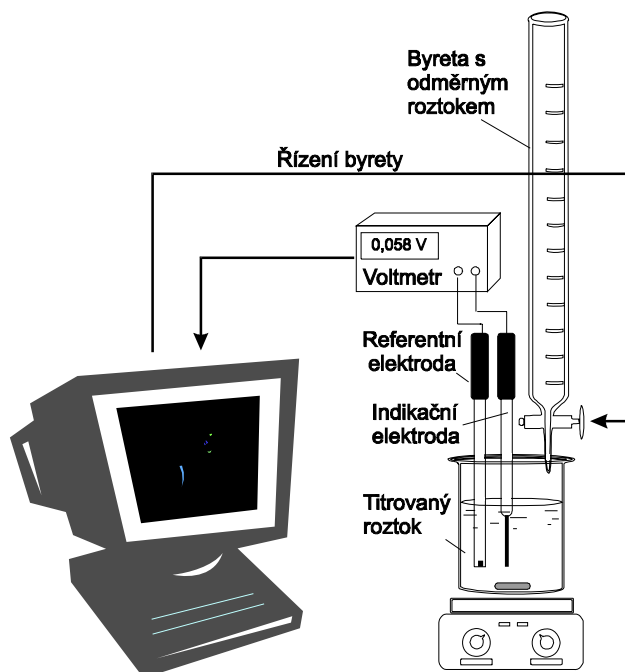
Jedná se o argentometrické stanovení, titračním činidlem je roztok dusičnanu stříbrného dle reakce:



V bodě ekvivalence titrační křivky platí $n(\text{Ag}^+) = n(\text{Cl}^-)$. Měřicím článkem je celoskleněná stříbrná kombinovaná elektroda s dvojitým kapalinovým spojem v referentní části. Měření U_e se provádí pomocí potenciometru (viz obr. 24 a návod u přístroje). Bod ekvivalence se projeví náhlým vzrůstem U_e .

Pracovní postup

- Do kádinky o obsahu 250 ml odpipetujte 50 ml vzorku,
- zřed'te dest. vodou asi na 100 ml,
- do roztoku ponořte kombinovanou elektrodu,
- zapněte přístroj dle návodu k obsluze nebo dle pokynů vyučujícího,
- nejdříve proved'te **orientační titraci** - z byrety přidávejte zpočátku po 2 ml 0,1 M roztoku AgNO₃ a po každém přidavku roztokem zamíchejte a po malé chvíli změřte U_e a hodnoty zapisujte. Změny U_e , vyvolané stejnými přidavky titračního činidla jsou zpočátku titrace malé,
- jakmile zpozorujete, že se změny U_e zvětšují, začněte přidávat titrační roztok po 1 ml, pak po 0,5 ml.



Obr. 24 - Experimentální sestava pro provádění titrací s potenciometrickou indikací (manuální nebo počítačem řízená titrace).

- po dosažení bodu ekvivalence se změny U_e postupně zmenšují a proto přidávejte titrační roztok opět po větších objemech.
- když vidíte, že změny jsou již nepatrné, titraci ukončete.
- **touto orientační titrací jste zjistili přibližně bod ekvivalence.**
- titraci pak **opakujte** se stejným objemem vzorku,
- přitom postupujte takto: z byrety přidejte 4x po 0,5 ml 0,1 M roztoku AgNO_3 , poté přidávejte po 0,2 ml až asi 1 ml za bod ekvivalence.
- přidejte poté ještě několikrát po 0,5 ml a titraci ukončete.
- výsledky sestavte do tabulky, podle příkladu, uvedeného v tabulce II.

Tabulka V - Příklad potenciometrické titrace

V/ml AgNO_3	U_e/mV	Přírůstek		$\Delta^2\text{mV}$	$\frac{\Delta mV}{\Delta V}$
		ΔV	ΔmV		
0,0	51	5,0	5		1,0
5,0	56	5,0	5		1,0
10,0	61	3,0	4		1,3
13,0	65	3,0	8		2,7
16,0	73	2,0	9		4,5
18,0	82	0,5	4		8,0
18,5	86	0,5	4		8,0
19,0	90	0,5	9		18,0
19,5	99	0,2	7		35,0

V/ml AgNO ₃	U _e /mV	Přírůstek		Δ ² mV	$\frac{\Delta mV}{\Delta V}$
		ΔV	ΔmV		
19,7	106	0,2	13	+6	65,0
19,9	119	0,2	28	+15	140,0
20,1	147	0,2	14	-14	70,0
20,3	161	0,7	16		21,4
21,0	177	2,0	14		7,0
23,0	191				

Vyhodnocení a výpočet

Určení spotřeby titračního roztoku dusičnanu stříbrného v bodě ekvivalence:

- a) **Řešení grafické:** Z naměřených hodnot se sestrojí křivka závislosti U_e na mililitrech AgNO₃. Kolmice, spuštěná z inflexního bodu křivky na osu objemu, přímo udává počet ml titračního činidla v bodě ekvivalence.
- b) **Řešení numerické:** Toto řešení je přesnější a provádí se podle rovnice:

$$V_{ekv} = V^+ + \Delta V \cdot \frac{\Delta^2 mV^+}{\Delta^2 mV^+ + |\Delta^2 mV^-|}$$

kde

V_{ekv} - objem titračního činidla v bodě ekvivalence

V⁺ - poslední objem, kdy ještě hodnota Δ²mV byla kladná

ΔV - objem přídavek titračního činidla

Δ²mV⁺ - poslední kladná hodnota Δ²mV

Δ²mV⁻ - první záporná hodnota Δ²mV

Při použití tohoto vzorce je nezbytné, aby přídatky titračního činidla v okolí bodu ekvivalence byly stejné.

V našem případě vypočteme bod ekvivalence dosazením následujících hodnot:

$$V_{ekv} = 19,90 + 0,2 \cdot \frac{15}{15 + 14} = 20,04 \text{ ml}$$

Výpočet koncentrace chloridových iontů ve vzorku se provede podle vztahu

$$1 \text{ ml } 0,1 \text{ M roztoku AgNO}_3 = 0,1 \text{ mmol Cl}^- = 3,5 \text{ mg Cl}^-$$

9.4.2. Konduktometrie

Princip

Konduktometrické analytické metody jsou založeny na měření vodivosti roztoků a sledování jejich změn v průběhu titrace. V mnoha případech lze konduktometrii použít i ke zjišťování bodů ekvivalence při titracích.

Elektrická vodivost G (jednotka S = siemens) je převrácenou hodnotou odporu R a je přímo úměrná, dle Ohmova zákona, proudu I, který protéká vodičem. Vedení proudu v roztocích umožňuje pohyb elektricky nabitých částic (iontů) rozpuštěných elektrolytů. Vodivost roztoku bude tak záviset na náboji a pohyblivosti iontů, počtu iontů a tedy koncentraci elektrolytu. Vodivost roztoku závisí na délce a průřezu vodiče, což jsou parametry určené geometrií vodivostní nádoby.

Měrný článek v konduktometrii představují vodivostní elektrody či vodivostní nádoby (viz obr. 25), na kterých jsou platinové elektrody o ploše cca 1 cm² a vzdálené asi 1 cm zabudovány v otevřené trubici (ponorné elektrody), nebo přímo ve stěně nádoby.

Odpor R je přímo úměrný délce vodiče (vzdálenosti elektrod v elektrolytu) a nepřímo úměrný plošnému kolmému průřezu vodiče (v případě elektrolytu plošné velikosti elektrod):

$$R = \rho \cdot l / S$$

kde R ... odpor (Ω - "omega", Ohm)

ρ ... měrný odpor ("ró", $\Omega \cdot \text{cm}$)

l ... délka vodiče - vzdálenost elektrod (cm)

S ... průřez vodiče - plošná velikost elektrod (cm²)

Protože použitá konduktometrická nádoba má pevné rozměry, je pro ni poměr l/S konstantní a nejspíše jej lze zjistit měřením roztoku vhodného standardu.

Vodivost G je převrácená hodnota odporu

$$G = 1/R \quad (1/\Omega \text{ neboli Siemens})$$

Pro vodivost v roztocích platí vztah analogický:

$$G = \kappa \cdot \frac{S}{l}$$

kde

κ je měrná vodivost [$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$] neboli [$\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$]

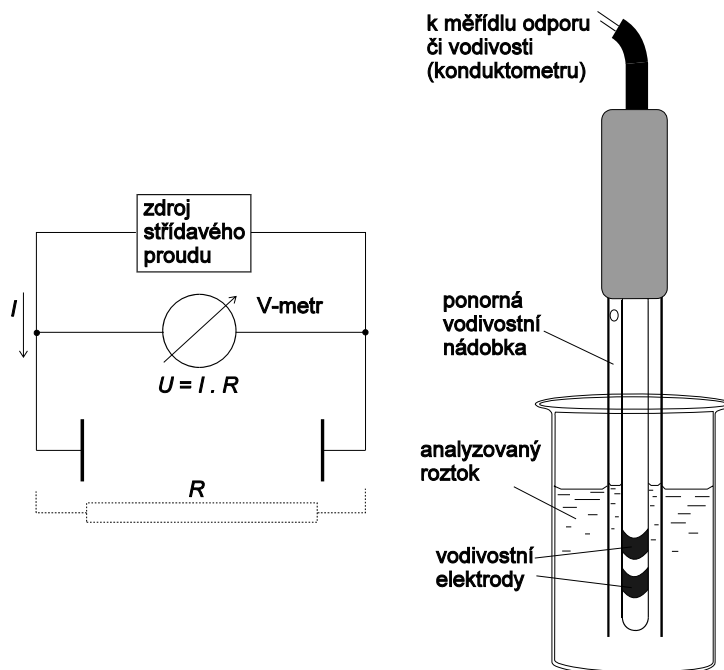
Měrná vodivost je funkcí koncentrace iontů v roztoku, platí tedy, že:

$$\kappa = G \cdot \frac{l}{S}$$

Jelikož geometrie měřicí nádoby je při měření neměnná, poměr l/S je konstantní. Odtud

$$\kappa = G \cdot k \quad \text{resp.} \quad G = \frac{\kappa}{k}$$

Připravíme-li roztok o známé měrné vodivosti (κ) a změříme-li konduktometrem hodnotu jeho vodivosti (G), můžeme vypočítat tzv. odporovou konstantu k vodivostní nádoby. Při měření vzorků o neznámé hodnotě tuto konstantu použijeme.



Obr. 25 - Schéma konduktometrického měření

A) Stanovení odporové konstanty vodivostní nádoby

Ke stanovení odporové konstanty se použije roztok chloridu draselného, $c(\text{KCl}) = 0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ (0,7455 g KCl se rozpustí v destilované vodě a doplní v odměrné baňce na 1000 ml). Tento roztok má při 20 °C měrnou vodivost $\kappa = 127,8 \cdot 10^{-5} \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Kádinku, kterou budeme používat k měření, nejprve dokonale opláchneme destilovanou vodou, pak několikrát roztokem chloridu draselného a pak do ní nalijeme tolik roztoku, aby jeho hladina sahala asi 15 mm nad horní okraj elektrod. Do roztoku ponoříme elektrody a roztok vytemperujeme na 20 °C. Pak se změří vodivost G a odporová konstanta nádoby se vypočte ze vzorce:

$$k = \frac{\kappa}{G} = \frac{127,8 \cdot 10^{-5}}{G}$$

Měření vodivosti se pak provádí za přesně stejných podmínek, jako stanovení odporové kapacity nádoby.

A) Stanovení obsahu solí (odparku) ve vodě

Princip

Protože vodivost roztoku je závislá na koncentraci rozpuštěných solí, lze pomocí konduktometrického měření zjistit přibližný obsah solí rozpuštěných ve vodě. Závislost měrné vodivosti vody na koncentraci solí ve vodě byla empiricky zjištěna.

Pracovní postup

- Nádobku, ve které provádíte měření, naplňte zkoumanou vodou tak, aby její hladina byla asi 15 mm nad horním okrajem elektrod,
- ponořte do roztoku elektrody a vytemperujte na 20 °C,
- podle návodu k obsluze nebo dle pokynů vyučujícího změřte vodivost, případně odpor roztoku.

Výpočet

Z naměřené hodnoty vypočteme měrnou vodivost podle vztahu.

$$\kappa = G \cdot k$$

Obsah solí v mg.l^{-1} vody získáme vynásobením měrné vodivosti empirickým faktorem $7,5 \cdot 10^5$.

$$\varphi \text{ solí} = \kappa \cdot 7,5 \cdot 10^5 \quad \text{mg.l}^{-1}$$

kde κ je měrná vodivost [S.cm^{-1}]

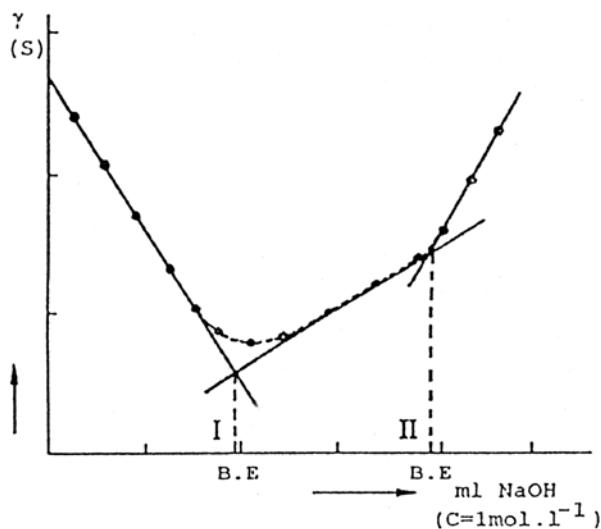
9.4.2.1. Konduktometrická titrace

Při titraci se mění vodivost roztoku lineárně. *Před* a *za* bodem ekvivalence mají přímky odlišné směrnice, takže se v bodě ekvivalence protínají. Průsečík obou přímek promítnut na osu úseček udává objem titračního činidla v bodě ekvivalence.

A) Stanovení titru roztoku NaOH ($c = 1 \text{ mol.l}^{-1}$) kyselinou šťavelovou

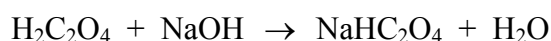
Princip

Titrační křivka bude mít tvar, znázorněný na obr. 26. Protože kyselina šťavelová je dvojsytná kyselina, má křivka dva zlomy, odpovídající titraci do prvního a druhého stupně. Přímkové části titrační křivky prodloužíme, až se protnou a z průsečíku spustíme kolmice na osu spotřeby titračního činidla. Hodnoty na této ose, odpovídající zlomům na titrační křivce udávají spotřeby roztoku NaOH, potřebné k dosažení bodů ekvivalence.



Obr. 26 - Titrační křivka konduktometrické titrace kyseliny šťavelové hydroxidem sodným

Pro výpočet titru se použije spotřeba při neutralizaci do prvního stupně, tedy k prvnímu zlomu na křivce. Reakce mezi kyselinou šťavelovou a hydroxidem sodným při titraci do prvního stupně probíhá podle rovnice:



Pracovní postup

- Vypočtete hmotnost NaOH, kterou potřebujete pro přípravu 100 ml roztoku NaOH o látkové koncentraci 1 mol/l,
- navažte potřebné množství NaOH, převed'te do malé kádinky, za míchání rozpust'te, převed'te do odměrné baňky o obsahu 100 ml, doplňte dest. vodou po rysku a po vytemperování promíchejte,
- navažte přesně kolem 0,25–0,30 g kyseliny šťavelové,
- spláchněte dest. vodou do kádinky obsahu asi 400 ml,
- zřed'te dest. vodou asi na 200–250 ml,
- přidejte 3 kapky fenolftaleinu jako indikátoru a do roztoku vložte vodivostní elektrodu,
- podle návodu k obsluze nebo dle pokynů vyučujícího změřte vodivost roztoku,
- z byrety o obsahu 10 ml přidávejte po **0,2 ml** roztok 1M roztoku NaOH do roztoku kyseliny šťavelové (v kádince) a po každém přidavku změřte vodivost roztoku. Titrace je ukončena tehdy, dojde-li k prudkému vzrůstu vodivosti,
- naměřené hodnoty запиšte přehledně do tabulky,
- zjištěné hodnoty vodivosti vyneste do grafu v závislosti na mililitrech titračního činidla.

Výpočet

Z rovnice vyplývá, že 1 mol NaOH je tedy ekvivalentní 1 molu $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Titr odměrného roztoku hydroxidu sodného se pak vypočte podle vztahu:

$$c_{NaOH} = \frac{m}{V_{NaOH} \cdot 0,126} \quad (mol \cdot l^{-1})$$

kde

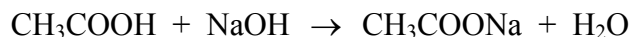
m je navážka $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ [g]

V je spotřeba titračního roztoku NaOH [ml]

B) Stanovení obsahu kyseliny octové v octu

Princip

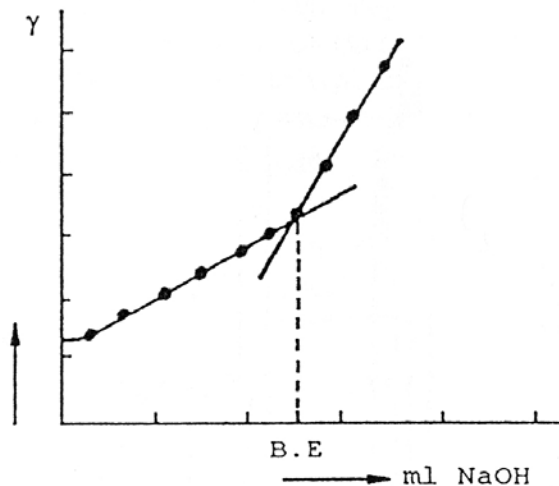
Při titraci octové kyseliny hydroxidem sodným probíhá reakce:



Vodivost roztoku zpočátku klesá, neboť H^+ ionty z disociovaného podílu kyseliny jsou nahrazovány méně vodivými ionty Na^+ odměrného činidla. Teprve v dalším průběhu neutralizace převládne vliv vznikající soli a vodivost stoupá až do bodu ekvivalence. Po dosažení bodu ekvivalence se dále vodivost výrazněji zvyšuje nárůstem koncentrace velmi pohyblivých nadbytečných OH^- iontů (obr. 27).

Pracovní postup

- Při stanovení kyseliny octové v octu předpokládejte, že je v něm 8% CH_3COOH .
- Do zvážené váženky odměřte odměrným válečkem 5 ml octa,
- zvažte jej a převed'te do kádinky o obsahu 150 ml,
- přidejte cca 50 ml dest. vody a 3 kapky fenolftaleínu jako indikátoru,
- z byrety o obsahu 10 ml přidávejte po **0,2 ml** titrační roztok NaOH,
- titrujte za stálého míchání roztoku na elektromagnetické míchačce,
- podle návodu k obsluze nebo dle pokynů vyučujícího měřte průběžně vodivost roztoku. Titrace je ukončena tehdy, dojde-li k prudkému vzrůstu vodivosti,
- naměřené hodnoty zapisujte přehledně do tabulky.
- titrační křivku sestrojte obdobným způsobem jako u stanovení titru roztoku NaOH a ze zjištěné spotřeby vypočtete procentický obsah kyseliny octové v octu.



Obr. 27 - Titrační křivka konduktometrické titrace kyseliny octové hydroxidem sodným

Výpočet

Pro výpočet procentického obsahu kyseliny octové ve vzorku octa platí vztah:

$$h\text{mot. \% } CH_3COOH = \frac{V \cdot c \cdot 60,05}{10 \cdot m}$$

kde

V je spotřeba titračního roztoku NaOH [ml]

c je titr titračního roztoku NaOH [mol/l]

m je navážka octa k titraci [g]

9.4.3. Spektrofotometrie

Princip

Základem kvantitativní fotometrické analýzy je měření světla pohlcovaného (absorbovaného) roztokem. Při průchodu roztokem je část světla roztokem absorbována a část jím prochází. Množství absorbovaného světla je závislé na tloušťce vrstvy roztoku a intenzitě zabarvení, přičemž intenzita zabarvení roztoku je úměrná koncentraci roztoku. Vztah mezi intenzitou původního a propuštěného světla se zřetelem na koncentraci absorbující látky v roztoku a na tloušťce vrstvy vyjadřuje zákon Lambertův-Beerův, podle kterého je absorbance přímo úměrná koncentraci látky a tloušťce vrstvy roztoku.

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot c$$

kde

A_λ je absorbance roztoku při vlnové délce λ

ε_λ je molární absorpční koeficient barevného produktu [$m^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$]

l je optická dráha paprsku, tedy tloušťka kyvety [cm]

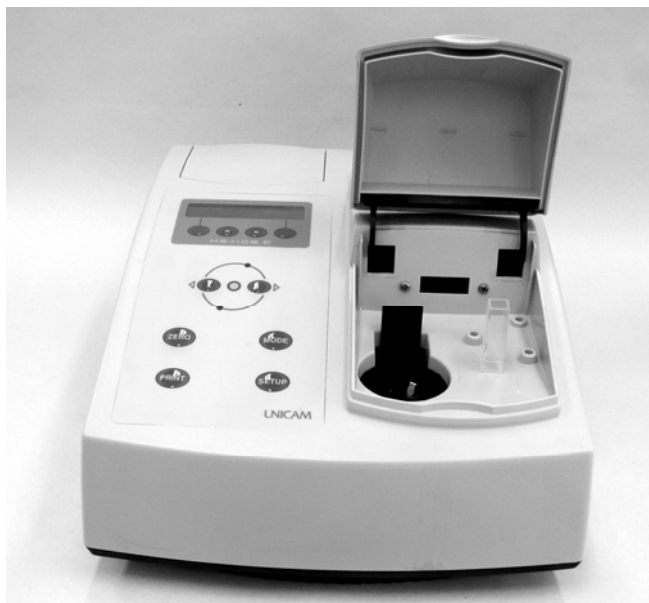
c je látková koncentrace analytu [mol l^{-1}].

Poněvadž hodnotu molárního absorpčního koeficientu v Lambertově-Beerově zákoně neznáme, neboť ta závisí na konkrétních experimentálních podmínkách, používáme k vyhodnocení při spektrofotometrických stanoveních *metodu kalibrační přímky*.

Při *metodě kalibrační přímky* připravíme několik roztoků barevného komplexu standardu o různé koncentraci. Změříme absorbance těchto roztoků. Při vlnové délce maxima vyneseme kalibrační přímku, tedy lineární závislost absorbance roztoku na koncentraci analytu v tomto roztoku.

$$A = a + b \cdot c$$

Kalibrační závislost proložíme přímkou a zjistíme koeficienty kalibrační přímky a a b . Stejným způsobem změříme absorbance vzorků. Dosazením hodnoty absorbancí do regresní rovnice zjistíme koncentraci analytu ve vzorku.



Obr. 28 - Spektrofotometr

A) Stanovení Fe^{3+} rhodanidem

Princip

Ionty Fe^{3+} dávají s ionty rhodanidovými intenzivně zbarvené červené roztoky, obsahující komplexní anion hexathiokyanatoželezitanový $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$.

Pracovní postup

Příprava kalibračních roztoků:

- Připravte zásobní roztok Mohrovy soli pro přípravu kalibračních roztoků,
- navažte na analytických vahách 0,3544 g Mohrovy soli, převed'te do 500 ml odměrné baňky, přidejte cca 100 ml dest. vody, poté roztok okysel'te 12 ml HCl (1 : 1) a roztok doplňte dest. vodou po rysku a promíchejte,
- z tohoto zásobního roztoku připravte 6 standardních roztoků pro kalibrační řadu o koncentracích 0,5; 1; 3; 5; 7 a 10 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$,
- do 100 ml odměrných baněk odpipetujte po 0,5; 1; 3; 5; 7 a 10 ml zásobního roztoku,
- přidejte v následujícím pořadí: 5 ml konc. HCl (z dávkovače v digestoři), dále tolik kapek 0,02 M roztoku KMnO_4 až budou mít roztoky růžové zbarvení a 5 ml 10%ního roztoku rhodanidu,

- baňky doplňte po rysku destilovanou vodou a důkladně promíchejte. Takto máte připravenou sadu kalibračních roztoků,

Příprava slepého vzorku, neznámého vzorku:

- **s kalibračními vzorky současně připravujte stejným způsobem slepý vzorek (blank) = destilovaná voda s činidly a vlastní neznámý vzorek (přidělený nebo vodu z vodovodu).**
- do odměrné baňky o obsahu 100 ml odpipetujte 50 ml neznámého vzorku,
- dále postupujte stejným způsobem jako při přípravě kalibračních roztoků.

Vlastní měření:

- Všechny roztoky postupně proměřujte v kyvetě při 480 nm na spektrofotometru (obr. 28) dle návodu k obsluze přístroje nebo dle pokynů vyučujícího,
- naměřené hodnoty sestavte přehledně do tabulky,
- sestrojte kalibrační křivku vynesemím závislosti absorbance na koncentraci,
- z hodnot naměřených na fotometru odečtete na kalibrační křivce obsah Fe v neznámém vzorku v mg.l^{-1} .

B) Stanovení dusičnanů ve vzorku vody metodou fotometrickou

Princip

Dusičnany ve vzorku vody nitrují kyselinu salicylovou v prostředí koncentrované kyseliny sírové. Sodné soli vzniklých nitroderivátů jsou žlutě zbarveny. Intenzita zbarvení je úměrná obsahu dusičnanů ve vzorku.

Rozsah měření

Metoda je vhodná ke stanovení dusičnanů od 0,5 do 20 mg.l^{-1}

Činidla

Salicylan sodný 1% roztok

1 g salicylanu sodného se rozpustí ve 100 ml demineralizované vody. Roztok se připravuje vždy v den užití.

Koncentrovaná kyselina sírová.

Hydroxid sodný 30% roztok.

Dusičnan draselný - základní roztok o koncentraci dusičnanů 100 mg.l^{-1} .

Pracovní postup

Obsah dusičnanů ve vzorku stanovte metodou kalibrační křivky.

Příprava kalibračních roztoků:

- připravte standardní roztok dusičnanu draselného (100 mg.l^{-1}), tj. odvažte 0,1613 g KNO_3 p.a., rozpustíte v malém množství demineralizované vody, převed'te do odm. baňky 1000 ml. (1 ml tohoto roztoku obsahuje 0,1 mg NO_3^-),

- připravte kalibrační řadu o konc. 1, 5, 9, 13, 17 mg.l⁻¹ NO₃⁻ do 100 ml odměrných baněk, tj. odpipetujte 1, 5, 9, 13, 17 ml standardu do 100 ml odměrných baněk a doplňte destilovanou vodou po rysku,
- takto máte připravenou řadu kalibračních roztoků.

Příprava slepého vzorku, neznámého vzorku a kalibračních roztoků k měření.

- **s kalibračními vzorky současně připravujte slepý vzorek (blank) = destilovaná voda s činidly a vlastní neznámý vzorek (přidělený nebo vodu z vodovodu) níže uvedeným postupem.**
- 10 ml vzorku (kalibrační vzorky, neznámý vzorek a blank) odpipetujte do odpařovací misky (celkem 7 odpařovacích misek),
- přidejte 0,2 ml roztoku NaOH do slabě alkalické reakce (kontrola pH papírkem),
- pak přidejte 1 ml roztoku salicylanu sodného a směs odpařte na vodní lázni právě do sucha,
- k ještě horkému odparu přidejte opatrně 1 ml kyseliny sírové a krouživým pohybem misky dokonale smyjte zaschlé vrstvy ze stěn do roztoku a kyselinu nechte působit 2 až 3 minuty,
- po ochlazení směsi přidejte cca 20 ml demineralizované vody a 7 ml roztoku hydroxidu sodného,
- obsah odpařovací misky krouživým pohybem dokonale promíchejte a pak kvantitativně převedte do 50 ml odměrné baňky, kterou doplňte demineralizovanou vodou po rysku a promíchejte,
- absorpenci žlutě zbarveného roztoku změřte v 1 cm kyvetě na při vlnové délce 415 nm. Zbarvení je stálé několik hodin,
- vytvořte kalibrační křivku pro fotometrické stanovení dusičnanů v rozmezí koncentrací 1 až 20 mg.l⁻¹ a stanovte koncentraci dusičnanů v neznámém vzorku.

9.4.4. Polarimetrie

Polarimetrie je optická analytická metoda, založená na schopnosti některých látek stáčet rovinu polarizovaného světla. Látky se schopností stáčet rovinu polarizovaného záření nazýváme sloučeninami opticky aktivními.

Optická aktivita

Optická aktivita je jedna z nejdůležitějších a nejznámějších vlastností látek, která bezprostředně souvisí se strukturou molekul. Mohou existovat dva druhy molekul, z nichž jeden je zrcadlovým obrazem druhého – tzv. optické antipody, které se liší podle směru polarizovaného světla na pravotočivé a levotočivé.

Úhel stočení roviny polarizovaného světla α závisí nejen na charakteru látky, na vlnové délce světla a na teplotě, ale také na množství opticky aktivních částic, se kterými se paprsek polarizovaného záření setká, tedy na tloušťce vrstvy a na složení roztoku (koncentraci).

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^t \cdot l \cdot c$$

kde

c - složení roztoku [g/cm³]

$[\alpha]_{\lambda}^t$ - měrná (specifická) otáčivost

l - tloušťka vrstvy [dm]

Specifická otáčivost $[\alpha]_{\lambda}^t$

Optickou aktivitu látek měříme na polarimetrech. Abychom mohli porovnávat optickou aktivitu různých látek, byl zaveden pojem specifická otáčivost, označovaná obvykle symbolem alfa. U pevných látek je specifická otáčivost úhel, o který se otočí rovina polarizovaného světla při průchodu destičkou o tloušťce 1 mm při dané teplotě a vlnové délce použitého světla. U roztoků je alfa definována jako úhel, o který se otočí rovina polarizovaného světla při průchodu roztokem o koncentraci 1 g na 1 ml při tloušťce vrstvy 100 mm a dané teplotě a vlnové délce.



Obr. 29 - Kruhový polarimetr s kyvetou

Při měření specifické otáčivosti se zpravidla užívá monochromatické světlo sodíkové výbojky, tzv. sodíkového dubletu označovaného D o vlnové délce 589,3 nm. Teplota měření je zpravidla 20 °C. Specifickou otáčivost pak značíme $[\alpha]_D^{20}$.

Složení roztoku v g/100 cm³ vypočítáme podle vztahu:

$$[\alpha]_{\lambda}^{20} = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c}$$

kde

- l délka polarimetrické trubice v dm (= tloušťka vrstvy)
- c koncentrace roztoku v g/100 cm³
- α naměřená hodnota úhlu optické otáčivosti ve stupních
- $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ specifická otáčivost při 20 °C a světle o vlnové délce λ (tabulková hodnota)

9.4.4.1. Práce s kruhovým polarimetrem (obr. 29)

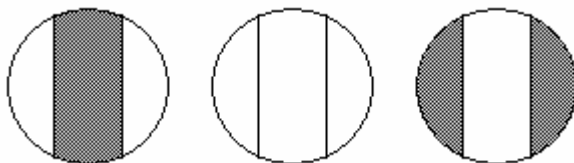
- a) **Osvětlení** polarimetru se provádí monochromatickým světlem sodíkové lampy
- b) **Kruhová stupnice** má rozsah 180° (0° = 180°), číslování je po deseti stupních. Nonius proti stupnici je dělen na 20 úseků, které odpovídají 19ti dílům stupnice.
Čtení na stupnici: Hodnota úhlu se určí pomocí nonia takto: nejmenší dílek hlavní stupnice polarimetru je 1°, nonius je rozdělen na 20 dílků: 10 velkých, které jsou ryskou rozděleny

ještě na polovinu, tzn., že tento polarimetr je schopen změřit úhel s rozlišením maximálně $0,05^\circ$. Nejprve se úhel odečte na celý stupeň – nejbližší nižší dílek proti nule na noniu – a potom se zjistí, která ryska na noniu se kryje s ryskou na hlavní stupnici, a tím je udán počet desetin stupně, který se ještě přičte k primárně zjištěné hodnotě úhlu.

c) Indikace optické rovnováhy (obr. 30)

V zorném poli okuláru kruhového polarimetru uvidíte kruhové pole se svislým pruhem. Polarimetr se nastavuje na takzvané vyrovnání polostínu, tzn. obě poloviny zorného pole i svislý pruh jsou stejně „šedivé“ a svislý pruh zcela vymizí.

Zorné pole pozorujeme dalekohledem, zaostření obrazu umožňují lupy umístěné po stranách okuláru.



Obr. 30 - Detail třídílného zorného pole polarimetru během měření.

d) Příprava aparatury

Zapněte sodíkovou výbojku a nechte ji asi 10 minut zářit pro ustálení intenzity světelného toku.

e) Plnění polarizační trubice

Při manipulaci s trubicí dbáme, aby nedošlo k jejímu pádu a rozbití. Polarizační trubice je na obou koncích uzavíratelná kruhovými skleněnými destičkami, upevněnými šroubovými hlavicemi, v nichž je gumové těsnění. Trubice musí být před naplněním pečlivě vyčištěna nebo vypláchnuta měřeným roztokem. Totéž se týká i uzavíracích hlavic. Zvláště pečlivě vyčistíme a vyleštíme uzavírací sklička. Dbejte na to, aby se sklička nepoškrabala. Trubicí na jednom konci uzavřete, aby skličko právě pevně dosedlo. Přílišným utážením může ve skle docházet k polarizaci, která zatíží vlastní měření chybou. Trubicí opatrně naplňte vzorkem (nalévejte z kádinky, trubicí držte za hlavici a vyhněte se dotyku trubice dlaní, který by ohřál vzorek). Trubicí zcela naplňte, až má kapalina vypouklý povrch (meniskus). Nechte uniknout případné vzduchové bubliny a ze strany směrem vzhůru nasuňte přes otvor skličko (ve vodorovné poloze). Skličko se nesmí svrchu zvlhčit a nesmí se pod něj dostat vzduch. Skličko pak upevněte uzavírací hlavicí. Pohledem proti světlu se přesvědčte, zda v trubicí není vzduchová bublina (uzavření trubice by bylo nutno zopakovat). Uzavírací sklička dobře osušte hadříkem či buničinou.

f) Měření polarizace roztoku vzorku

Při měření vložte do přístroje polarimetrickou trubicí naplněnou vzorkem, přístroj uzavřete a znovu zaostřete okulárem dalekohledu. Pomocí ovládacího šroubu analyzátoru nastavte polohu optické rovnováhy. Měření každého vzorku proveďte nejméně 3x a z naměřených hodnot vypočtete aritmetický průměr.

Polarimetrické přístroje

a) Sacharimetr

Sacharimetry jsou opatřeny empirickou stupnicí Ventzkeovou, která má 100 dílků, ($100^\circ V$). Sto stupňů Ventzkeho je úhel, o který se otočí rovina polarizovaného světla při průchodu roztokem, obsahujícím 26,026 g sacharózy ve 100 ml, při tloušťce vrstvy 200 mm. Stupnice

sacharimetru je lineární, nonius má 10 dílků na 9 dílků stupnice. Přepočet stupňů Ventzkeho na stupně kruhové se provádí podle přímé úměry, kde 100°V odpovídá 34,69 stupňům kruhovým („geometrickým“). Jestliže k analýze použijeme roztok, obsahující 26,026 g sacharózy na 100 ml a použijeme 200 mm polarizační trubice, udává údaj na Ventzkeho stupnici přímo hodnotu 100°V. Při stanovování látek, jejichž rotační disperze je stejná, jako rotační disperze křemene (na příklad sacharózy, glukózy), můžeme pracovat s polychromatickým světlem a jako světelného zdroje použít žárovky. Jestliže použijeme sodíkového světla, pracuje sacharimetr jako polarimetr, Ventzkeho stupně se přepočtou na kruhové podle výše zmíněné úměry.

b) Polarimetr kruhový

Stupnice polarimetru je dělena ve stupních kruhových.

A) Stanovení specifické otáčivosti glukózy

Princip

Pro specifickou otáčivost platí Biotův vztah pro roztoky:

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot \varphi}$$

kde

t = 20 °C,

λ = D čára,

α = úhel otočení na stupnici kruhového polarimetru [°],

l = délka trubice [dm],

φ = koncentrace [g · 100 ml⁻¹].

Pracovní postup

- Připravte roztok 5 g glukózy v 35–40 ml vody,
- k odstranění birotace vyhřejte na vodní lázni na 80 °C,
- po ochlazení převed'te kvantitativně do odměrné baňky o obsahu 50 ml a doplňte ke značce vodou,
- po naplnění polarizační trubice o délce 2 dm zjistěte úhel otočení α,
- dosad'te do výše uvedeného vzorce a vypoč'tete specifickou otáčivost glukózy.

B) Stanovení obsahu sacharózy ve vzorku ovocné šťávy

Pracovní postup

- ze vzorku ovocné šťávy pipetujte 50 ml vzorku do 100 ml odměrné baňky,
- kalný roztok vyčeřte 4 ml zásaditého octanu olovnatého a doplňte při 20 °C dest. vodou ke značce,
- roztok zfiltrujte,

- filtrátem naplňte 2 dm trubici a vložte do polarimetru a odečtěte úhel otáčení. (podrobnější informace najdete v návodu k obsluze polarimetru).

Výpočet

Při výpočtu nezapomeňte, že vzorek je ředěný v poměru 1:1.

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^{20} \cdot c \cdot l \qquad c = \frac{\alpha}{[\alpha]_{\lambda}^{20} \cdot l} \qquad [\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}]$$

kde

α = úhel otočení ve stupních kruhových

$[\alpha]_{\lambda}^{20}$ specifická otáčivost při 20 °C a záření o vlnové délce $\lambda = 589,3$ nm

c = hmotnostní koncentrace v $\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$

l = délka polarizační trubice v dm

$[\alpha]_{\lambda}^{20}$ (sacharóza) = 66,53

C) Stanovení sacharózy – v hořké čokoládě

Princip

Stanovuje se metodou dle Finckeho. Spočívá v přímém polarimetrování 10%ního roztoku vzorku.

Pracovní postup

- Do 100 ml odměrné baňky odvažte 10 g nastrohaného vzorku s přesností 0,01 g,
- přidejte 70 ml horké vody,
- míchejte do rozpuštění,
- obsah vyčerte 6 ml zásaditého octanu olovnatého,
- po temperaci doplňte po značku vodou,
- po promíchání směs zfiltrujte,
- první podíl filtrátu odlijte a dalším naplňte kyvetu polarimetru jako při měření glukózy a odečtěte úhel otáčení.

Výpočet

Vypočtěte koncentraci dle vztahu uvedeného v úloze B).

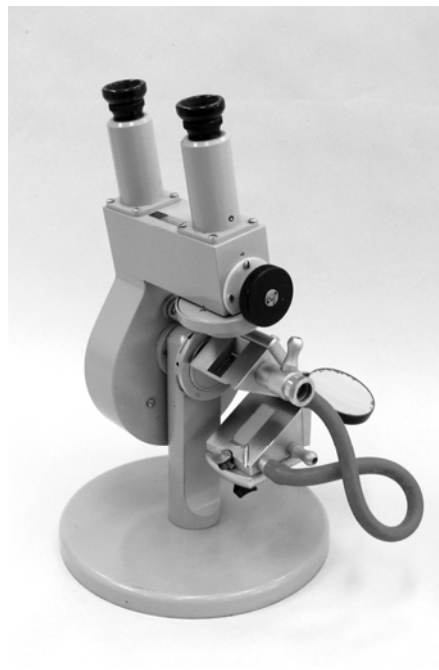
9.4.5. Refraktometrie

Refraktometrická stanovení jsou založena na měření indexu lomu, a na závislosti této veličiny na charakteru měřené látky, případně na její koncentraci. Refraktometricky lze identifikovat chemická individua, určovat čistotu látek a koncentraci roztoků.

Využití:

- v potravinářství při určování zralosti ovoce, výrobě sirupů, džemů a kompotů
- v cukrovarnictví
- ve vinařství
- k ověřování čistoty látek
- k určování koncentrace roztoků

K měření se používají refraktometry – Abbeův refraktometr (viz obr. 31)



Obr. 31 - Refraktometr

A) Stanovení obsahu sacharózy v potravinářských vzorcích

Princip

Index lomu je charakteristickou veličinou látky. U roztoků je jeho hodnota závislá na koncentraci rozpuštěné látky. Tato závislost je v širokém rozmezí lineární. Na základě změřeného indexu lomu proto můžeme určit koncentraci rozpuštěné látky.

Měření provádíme tak, že nejdříve určíme index lomu roztoků sacharózy o známé koncentraci. Z naměřených hodnot sestojíme kalibrační křivku, ze které pak odečítáme koncentrace neznámých roztoků na základě indexu lomu.

Index lomu se měří pomocí refraktometrů. Měření je většinou založeno na stanovení hodnoty tzv. mezního neboli kritického úhlu.

Při nastavení do polohy odpovídající meznímu úhlu se v dalekohledu (pravém okuláru) objeví rozhraní mezi světlem a stínem, které nastavíme do průsečíku obou vláken nitkového kříže. V této poloze nastavení je možno odečíst v odečítací lupě (levém okuláru) přímo index lomu. Čte se hodnota pro první tři desetinná místa a odhaduje se čtvrté místo.

Pracovní postup

Příprava kalibrační křivky

- připravte si postupně 20 g roztoku (na předvážkách) s obsahem 3, 6, 9, 12, 15 a 18 hmot %

- sacharosy,
- na plochu měrného hranolu naneste několik kapek měřené kapaliny, která se přiklopením druhého, tzv. osvětlovacího hranolu rovnoměrně rozprostře v tenké vrstvě po celé ploše hranolu,
- zrcátko refraktometru natočte tak, aby světlo dopadalo do spodního okénka hranolového bloku a hranolový blok natočte pomocí šroubu tak, aby světelné rozhraní bylo umístěno v průsečíku nitkového kříže,
- pomocí odečítací lupy pak přímo odečtete index lomu těchto připravených roztoků,
- z naměřených hodnot sestrojte graf závislosti indexu lomu na procentickém obsahu sacharosy v roztoku,
- dle bodů 2.–4. změřte indexy lomu neznámých vzorků
- obsah sacharosy ve vzorcích z kalibrační přímky zjistíte odečtením jejich koncentrace na ose x (více Metoda kalibrační přímky kap. 10.4.3.).

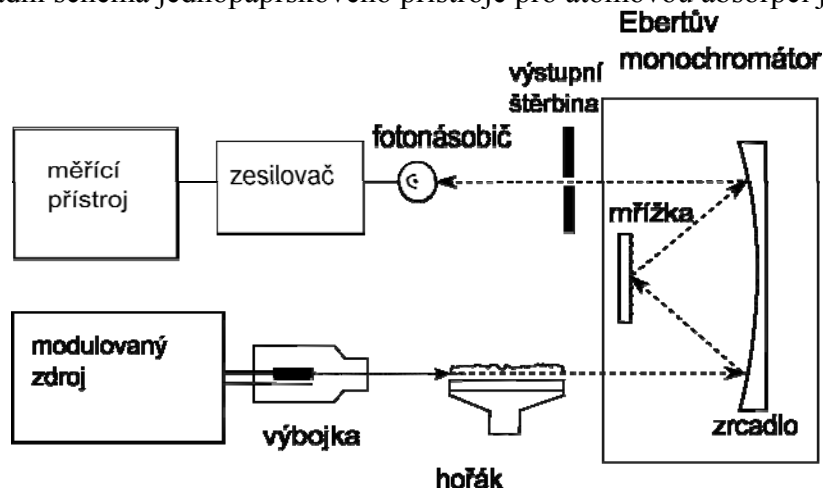
Čištění přístroje

- Čištění hranolu po měření proveďte po odklopení osvětlovacího hranolu omytím obou hranolů chomáčkem vaty a opláchnutím stříčkou do podstavené misky. Osušte plochy filtračním papírem a nakonec otřete buničinou. Mastné hranoly otírejte vatou namočenou v mýdlové vodě. Hranoly po měření tuků a olejů čistěte vatou namočenou do etheru nebo petroletheru.

9.4.6. Atomová absorpční spektrofotometrie

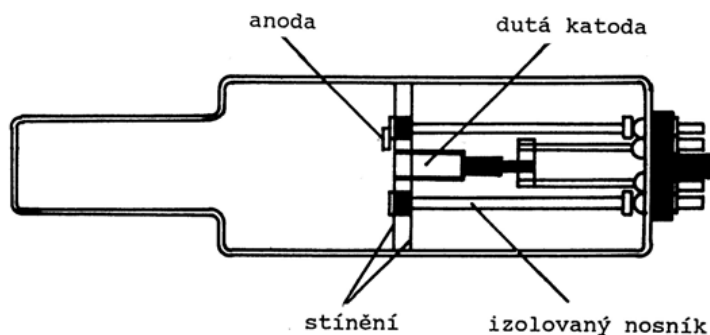
Princip

Atomová absorpční spektrofotometrie (AAS) je spektrální analytická metoda, jejímž principem je měření úbytku záření, který je způsobován excitací volných atomů stanovovaného prvku. Základní schéma jednopaprskového přístroje pro atomovou absorpci je uvedeno na obr 32.



Obr. 32 - Schéma jednopaprskového přístroje pro atomovou absorpci

Primárním zdrojem záření je obvykle výbojka s dutou katodou – viz obr. 33.



Obr. 33 - Výbojka s dutou katodou

Válcová katoda je vyrobena ze spektrálně čistého kovu, výbojka je plněna zředěným inertním plynem (Ne nebo Ar). Po zavedení vysokého napětí na elektrody výbojka vyzařuje z dutiny katody paprsky s charakteristickými vlnovými délkami pro stanovovaný prvek – většina rezonančních čar je v UV oblasti spektra, od 190 nm až po oblast konce viditelného záření 800 nm. Paprsek prochází plamenem štěrbinového hořáku; do plamene (obvykle směs vzduch – acetylen, s teplotou cca 2300 °C) je zmlžován jemný aerosol vzorku. V plameni dochází k atomizaci vzorku, volné atomy pohlcují část záření z výbojky a dochází tím k jejich excitaci. Záření je v důsledku toho zeslabeno, a to úměrně koncentraci příslušných atomů ve vzorku. Zeslabený paprsek prochází přes mřížkový monochromátor, který izoluje rezonanční čáru stanovovaného prvku a dopadá na detektor – obvykle citlivý fotonásobič, který převádí intenzitu záření na elektrický signál. Ten je dále počítačově zpracován a vyhodnocen – výsledkem jsou hodnoty absorbance, nebo častěji po kalibraci přístroje standardními roztoky o známých koncentracích přímo hodnoty koncentrace stanovovaného prvku v měřeném vzorku.

A) Stanovení vápníku a hořčíku v pitné vodě metodou atomové absorpční spektrofotometrie

Pomůcky a chemikálie

Čistá vzorkovnice – skleněná či plastová lahvička o objemu 100–150 ml
 Odměrná baňka 100 ml
 Automatická pipeta 1000 µl
 Kyselina dusičná p.a.
 Koncentrovaný vodný kalibrační roztok vápníku (1,000 g/l)
 Koncentrovaný vodný kalibrační roztok hořčíku (1,000 g/l)
 Deionizovaná voda

Pracovní postup

Odběr vzorku

Vzorkovnici naplňte téměř po okraj pitnou vodou, můžete použít vlastní vzorek z domácího vodovodu či studny. Vzorek musí být čirý, mírný zákal však nevadí. Přírodní

povrchové vody se před měřením filtrují, zpravidla filtry ze skleněných vláken. Větší nerozpuštěné částice a především koloidy mohou ucpat kapiláru zmlžovače spektrofotometru. Vzorek okyselte 1 ml konc. HNO_3 a dobře promíchejte.

Příprava směšného standardu

- do 100 ml odměrné baňky odpipetujte 2 ml konc. kalibračního roztoku Ca,
- po vypláchnutí špičky deionizovanou vodou přidejte 1 ml kalibr. roztoku Mg,
- okyselte 1 ml konc. HNO_3 , doplňte deion. vodou po rysku a dobře promíchejte,
- tak jste připravili standardní kalibrační roztok o koncentraci 20 mg/l Ca a 10 mg/l Mg,
- dle návodu k obsluze atomového absorpčního spektrofotometru a dle pokynů vyučujícího změřte kalibrační roztoky a vzorky a vyvoďte příslušné závěry.

10. ZÁKLADY NÁZVOSLOVÍ ANORGANICKÉ CHEMIE

Chemické názvosloví (nomenklatura) patří k základním formám chemického vyjadřování. Zabývá se stanovením a formulací pravidel, podle nichž se tvoří názvy a vzorce chemických látek. Základním smyslem názvosloví je univerzální, jednotný a přesně použitelný systém, který umožní komunikaci v oboru chemie. Pravidla chemického názvosloví zaštiťuje Mezinárodní unie pro čistou a aplikovanou chemii - IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry).

10.1. Prvky

10.1.1. Názvy prvků a jejich symboly

Chemické prvky jsou látky složené z atomů o stejném protonovém čísle. Každému prvku přísluší určitý název a od něho odvozený symbol (značka).

Názvy prvků a symboly jsou uvedeny v příloze v tabulce č. VI.

10.1.2. Názvy skupin a podskupin prvků

Pro některé skupiny prvků se používají skupinové názvy:

Alkalické kovy: Li, Na, K, Rb, Cs, Fr

Kovy alkalických zemin: Ca, Sr, Ba, Ra

Chalkogeny: O, S, Se, Te, Po

Halogeny: F, Cl, Br, I

Vzácné plyny: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

Prvky vzácných zemin: Sc, Y, La, Ce až Lu

Lanthanoidy: prvky s atomovými čísly 58–71 (Ce - Lu) v jejich atomech se zaplňují elektrony orbitály 4 f

Aktinoidy: prvky s atomovými čísly 90–103 (Th - Lr), bez ohledu na to, u kterého z těchto prvků se začíná zaplňovat orbital 5 f

Transurany: prvky následující v periodické soustavě za uranem

Přechodné prvky: prvky, jejichž atomy vstupují do vazebných situací prostřednictvím d-orbitalů

10.1.3. Označení hmotového čísla, atomového čísla, počtu atomů, náboje iontu a ostatní údaje u značek prvků

Hmotové číslo, atomové číslo, počet atomů v molekule a náboj iontů se vyjadřuje číselnými indexy umístěnými u symbolu prvku.

Indexy u symbolu prvku

Index vlevo nahoře	hmotové číslo
Index vlevo dole	atomové číslo
Index vpravo dole	počet atomů
Index vpravo nahoře	náboj iontu (kladné nebo záporné znaménko iontového náboje se píše za číselným indexem)

Příklad: ${}_{16}^{32}\text{S}_2^{2-}$

představuje disulfidový anion se dvěma zápornými náboji, který je tvořen dvěma atomy síry s atomovým číslem 16 a hmotovým číslem 32.

10.1.4. Oxidační číslo

Oxidační číslo prvku je základním pojmem, na kterém je vybudováno české názvosloví anorganické chemie.

Oxidační číslo prvku v jakémkoliv chemickém stavu je počet elektrických nábojů, který by byl přítomen na atomu prvku, kdybychom elektrony v každé vazbě vycházející z tohoto atomu přidělili elektronegativnějšímu atomu.

K označení oxidačních čísel prvků se používají římské číslice, které se ve vzorcích píší u symbolu prvku vpravo nahoře, u kladného oxidačního čísla se znaménko + nepíše.

U názvů anorganických sloučenin se oxidační číslo vyjadřuje následujícími koncovkami:

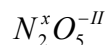
KLADNÉ OXIDAČNÍ ČÍSLO	ZAKONČENÍ U KATIONTŮ	ZAKONČENÍ U ANIONTŮ (DLE OXIDAČNÍHO Č. ZÁKLADNÍHO PRVKU)
I	- ný	- nan
II	- natý	- natan
III	- itý	- itan
IV	- ičitý	- ičitan
V	- ičný, - ečný	- ičnan, - ečnan
VI	- ový	- an
VII	- istý	- istan
VIII	- ičelý	- ičelan

Oxidační číslo prvku se určí z vzorce sloučeniny na základě toho, že součet hodnot oxidačních čísel všech prvků ve vzorci se musí rovnat nule. Při jeho určování se používají tato pravidla:

- Volné prvky (atomy i molekuly) mají oxidační číslo 0.
- Fluor** má vždy oxidační číslo -I.
- Alkalické kovy a kovy alkalických zemin mají oxidační čísla rovna číslu skupiny.
- Vodík** má ve všech sloučeninách oxidační číslo +I, př. H^+Cl^{-1} , s výjimkou kovových hydridů – pravidlo c), kde je jeho oxidační číslo -I, př. Na^+H^{-1} .
- Kyslík** má ve všech sloučeninách oxidační číslo -II, př. H_2O^{-II} , s výjimkou pravidel b), c) a V peroxidech má oxidační číslo -I, př. $H_2O_2^{-I}$ (další výjimky: hyperoxydy O_2^- , ozonidy O_3^- a sloučeniny kyslíku s fluorem F^{-I}).
- Kovy** mají ve sloučeninách kladná oxidační čísla s výjimkou některých komplexních sloučenin.
- Maximální kladné oxidační číslo prvku nemůže být vyšší, než je číslo skupiny periodické soustavy, do které je zařazen s výjimkou některých přechodných kovů (Cu, Ag, Au).
- Součet oxidačních čísel atomů ve sloučeninách je roven 0; v iontu je roven náboji iontu.

Příklad 1

Určete oxidační číslo dusíku v N_2O_5 .



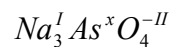
$$5 \cdot (-2) + 2x = 0$$

$$x = 5$$

Oxidační číslo dusíku v N_2O_5 je V.

Příklad 2

Určete oxidační číslo arsenu ve sloučenině Na_3AsO_4 .



$$3 \cdot 1 + 1 \cdot x + 4 \cdot (-2) = 0$$

$$x = 5$$

Oxidační číslo arsenu je V.

Úkoly:

- 1) Určete oxidační číslo dusíku ve sloučeninách: NH_3 , N_2O , NaNO_2 , KNO_3 , NO_2 .
- 2) Určete oxidační číslo fosforu v H_2PO_4^- , P_2O_5 , manganu v MnO_2 , KMnO_4 , K_2MnO_4 .
- 3) Určete oxidační číslo molybdenu v MoS_3 , K_2MoO_4 , síry v H_2S , Na_2SO_4 , Na_2SO_3 .

10.2. Vzorce a názvy sloučenin

10.2.1. Vzorce sloučenin

- a) *Stechiometrický (empirický) vzorec* vyjadřuje stechiometrické složení sloučeniny. Je tvořen odpovídajícími symboly prvků sestavenými tak, aby nejjednodušším způsobem určoval složení sloučeniny. Počet sloučených atomů se ve stechiometrických vzorcích vyznačuje indexovou číslicí dole za symbolem prvku (číslice 1 se neuvádí). Určitý známý počet atomů nebo atomových skupin se označuje indexem n ($n = 2, 3, 4, \dots$), neznámý počet indexem x .

Příklad: NaCl , H_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Chceme-li zdůraznit, že jde o stechiometrický vzorec, uvádíme jej ve složených závorkách.

Příklad: $\{\text{NH}_2\}$, $\{\text{AlCl}_3\}$, $\{\text{SiO}_2\}$.

- b) *Molekulový vzorec* vyjadřuje nejen stechiometrické složení látky, ale i její relativní molekulovou hmotnost. Užívá se ho u látek tvořených diskrétními molekulami, tj. částicemi složenými z konečného a vždy stejného počtu sloučených atomů.

Příklady

Stechiometrický vzorec	Molekulový vzorec
H_2O	H_2O
HO	H_2O_2
NH_2	N_2H_4
SCl	S_2Cl_2

- c) *Funkční (racionální) vzorec* vyjadřuje i charakteristická atomová seskupení, tj. funkční skupiny, jako jsou složené ionty, atomové skupiny apod.

Funkční skupiny je možno pro přehlednost uvádět ve vzorcích v kulatých závorkách.

Příklady:

Stechiometrický vzorec	Funkční vzorec	Funkční skupiny
H_2NO	NH_4NP_2	NH_4^+ , NO_2^-
$\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$	NH_4NO_3	NH_4^+ , NO_3^-
CaH_2O_2	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Ca^{2+} , OH^-

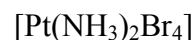
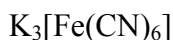
Ve složitějších molekulách se funkční skupiny oddělují pro přehlednost tečkou, po případě vazebnou čárkou, nebo se uvádějí v kulatých závorkách.

Příklady:

$\text{H}_2\text{N.NH}_2$	$\text{H}_2\text{N-NH}_2$	$(\text{NH}_2)_2$
---------------------------	---------------------------	-------------------

Chceme-li zdůraznit, že funkční skupina nebo molekula je komplex, uvádíme ji v hranatých závorkách.

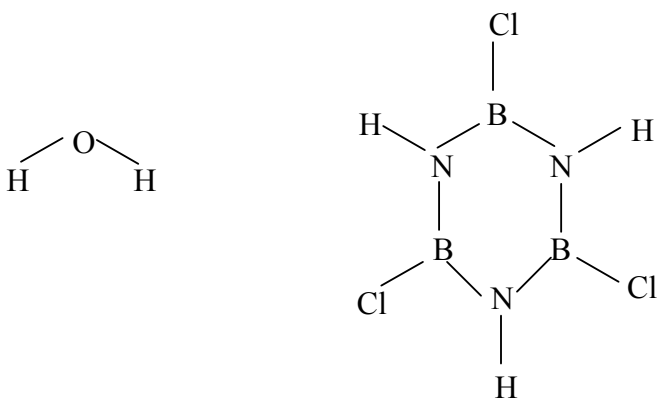
Příklady:



d) *Strukturní (konstituční) vzorec* udává pořadí navzájem sloučených atomů, zpravidla však nezobrazuje jejich prostorové uspořádání.

Pomocí strukturních elektronových vzorců vyjadřujeme graficky pokud možno nejvhodnější způsob uspořádání valenčních elektronů (elektronovou konfiguraci) v atomu, iontu nebo molekule.

Příklady:



e) U binárních a odpovídajících ternárních, kvaternárních atd. sloučenin nekovů se v souhlasu s ustálenou praxí nekovy uvádějí v pořadí:

Rn, Xe, Kr, B, Si, C, Sb, As, P, N, H, Te, Se, S, At, I, Br, Cl, O, F

Např.: XeF₂, NH₃, H₂S, S₂Cl₂, Cl₂O, OF₂.

Jestliže se však jedná o vyjádření charakteru sloučeniny a struktury sloučeniny, je možná odchylka od tohoto pravidla.

Např.: S₄N₄.

U sloučenin obsahujících tři nebo více prvků má pořadí jejich symbolů obecně souhlasit s tím, jak jsou atomy těchto prvků skutečně vázány v molekule nebo iontu. *Např.:*

HOCN (kyselina kyanatá), HONC (kyselina fulminová),
(SCN)⁻, nikoliv (CNS)⁻.

Vzorce kyselin nejsou v souladu s těmito pravidly. Vodík se v nich umísťuje vždy jako první.

10.2.2. Racionální názvy anorganických sloučenin

10.2.2.1. Hlavní zásady názvosloví

1. České anorganické chemické názvosloví je *podvojně*.
2. Názvy velké většiny anorganických sloučenin jsou složeny z podstatného a přídavného jména:
 - *podstatné jméno* udává druh chemické sloučeniny (anion) a je odvozeno od jména její elektronegativní součásti (oxid, hydroxid, kyselina, sulfid, fluorid, fosforečnan, karbid atd.).
 - *přídavné jméno* udává název kationtu nebo elektropozitivní část sloučeniny a má zakončení vyjadřující její oxidační číslo.
3. V názvu stojí nejprve podstatné jméno (název elektronegativní složky sloučeniny), potom přídavné jméno (název elektropozitivní složky sloučeniny), např. chlorid draselný KCl, síran hořečnatý MgSO₄. Ve vzorci je tomu naopak - nejprve kation potom anion.
4. Je-li elektronegativní část tvořena atomy jediného prvku kromě sloučenin vodíku s nekovy, její název se tvoří připojením koncovky *-id* bez ohledu na jeho velikost (oxid, bromid, hydrid, chlorid, nitrid, fosfid, selenid atd.).
5. Pokud je elektronegativní část tvořena atomy více než jednoho prvku, lze atom jednoho z těchto prvků označit za základní (centrální), název elektronegativní části se pak vytvoří ze základu názvu centrálního atomu a ze zakončení podle příslušného oxidačního čísla (dusičnan, chlornan, atp.).
6. Pro víceatomové skupiny se užívá pravidel názvosloví koordinačních sloučenin (viz dále bod M).
7. Název elektropozitivní složky se uvádí v genitivu v těchto případech: v názvech tzv. nevalenčních sloučenin, sloučenin s atomovými skupinami se zakončením *-yl* a některých koordinačních sloučenin.

Příklady

FeP fosfid železa
(H₃O)⁺(ClO₄)⁻ chloristan oxonia

v názvech těchto sloučenin vodíku a kyslíku:

H₂O₂ peroxid vodíku
OF₂ fluorid kyslíku

8. Názvy se obvykle skládají z několika částí – mohou být jednoslovné nebo i víceslovné, jednotlivá slova názvu jsou tvořena – ze základu názvu, předpon a přípon (zakončení). Předpony mohou být názvoslovné – k vyjádření přítomnosti nějakého atomu nebo skupiny, *číslovkové* – k vyjádření počtu daných jednotek, strukturní – vyjadřují informace o struktuře molekuly, numerické – u organických látek označují polohu atomů, skupin, vazeb. Zakončení potom vyjadřují druh látky nebo oxidační číslo.
9. Přídavná jména charakterizující elektropozitivní součást sloučeniny má zakončení, které vyjadřuje jeho oxidační číslo.

JEDNODUCHÉ ČÍSLOVKOVÉ PŘEDPONY

č.	předpona	č.	předpona
1	mono	9	dodeka
2	di	10	nonadeka
3	tri	11	ikosa
4	tetra	12	dodeka
5	penta	19	nonadeka
6	hexa	20	ikosa
7	hepta	1/2	hemi
8	okta	3/2	seskvi

NÁSOBNÉ PŘEDPONY

2x	bis	6x	hexakis
3x	tris	7x	heptakis
4x	tetrakis	8x	oktakis
5x	pentakis	9x	nonakis

10.2.2.2. Názvosloví iontů a atomových skupin

A. Kationty

a) **jednoduché**: názvy jsou tvořené od názvu prvku použitím příslušné valenční koncovky

Na^+ kation sodný

Fe^{3+} kation železitý

b) **komplexní kationty**: viz názvosloví komplexů

c) **kationty vznikající adicí protonu**: sloučenina prvku s vodíkem - zakončení –onium (kation.....-onia),

H_3O^+ kation oxonia; PH_4^+ kation fosfonia; výjimka NH_4^+ amonný kation.

B. Jednoatomové a víceatomové anionty

Názvy sloučenin vznikají kombinací názvu kationtu s názvem aniontu, který je tvořen koncovkou –id (až na výjimky). Je třeba si zapamatovat názvy aniontů včetně jejich náboje, nebo u jednotlivých aniontů odvodit velikost záporného náboje podle postavení prvku v tabulce.

H^-

hydrid

F^- , Cl^- , Br^- , I^-

fluorid, chlorid, bromid, jodid

O^{-II} , S^{-II} , Se^{-II} , Te^{-II}

oxid, sulfid, selenid, tellurid

N^{-III} , P^{-III} , As^{-III} , Sb^{-III}

nitrid, fosfid, arsenid, antimonid

C^{-IV} , Si^{-IV}

karbid, silicid

OH^-	hydroxid	NH_2^-	amid
O_2^{2-}	peroxid	NH^{2-}	imid
O_2^-	hyperoxid	CN^-	kyanid
O_3^-	ozonid	OCN^-	kyanatan
HS^-	hydrogensulfid	SCN^-	thiokyanatan
S_2^{2-}	disulfid	I_3^-	trijodid
N_3^-	azid	C_2^{2-}	acetylid

C. Anionty kyslíkatých kyselin

Název tvoří podstatné jméno s odpovídající valenční koncovkou a v nejednoznačných případech s uvedením, náboje aniontu; nebo se použije přípona *-ový* k názvu aniontu.

ClO^-	chlornan nebo chlornanový anion	CO_3^{2-}	uhličitan
ClO_4^-	chloristan	SO_4^{2-}	síran
NO_2^-	dusitan		

D. Oxidy

Název oxidu se skládá z podstatného jména *oxid* a přídavného jména se zakončením příslušného oxidačního čísla, přičemž oxidační číslo oxidu je -II.

Indexy u jednotlivých prvků, označující jejich počet, lze s výhodou stanovit pomocí tzv. *křížového pravidla*. Podle něho oxidační číslo elektro pozitivní částice určuje počet částic elektronegativních a naopak. Indexy se uvádí ve vykráceném stavu, číslo 1 se neuvádí.



Další oxidy: Cu_2O – oxid měďný, CrO_3 – oxid chromový, Cl_2O_7 – oxid chloristý, XeO_4 – oxid xenoničelý.

E. Sloučeniny vodíku s nekovy

U sloučenin nekovů VI. a VII. skupiny se používá název složený z názvu prvku, samohlásky „o“ a slova „vodík“:

HCl, HF	chlorovodík, fluorovodík
H_2S , H_2Te	sulfan, tellan

U 13.–16. skupiny je název sloučeniny tvořen od kmene latinského názvu prvku s příponou **-an**:

B_2H_6	diboran
SiH_4	silan
PH_3	fosfan
H_2S , H_2S_2 , H_2Se	sulfan, disulfan, selan

Výjimky jsou H_2O – voda, NH_3 – amoniak, N_2H_4 – hydrazin.

F. Kyseliny

Názvy kyslíkatých kyselin (oxokyselin) jsou složeny z podstatného jména kyselina a z přídavného jména, kde je valenční koncovkou respektováno kladné oxidační číslo centrálního atomu, řeckou číslovkovou předponou spolu s předponou – hydrogen – počet vodíkových atomů. U isopolykyselin je nutné uvést řeckou číslovkovou předponou počet atomů centrálního prvku

HBrO	kyselina bromná	H ₃ BO ₃	kyselina trihydrogenboritá
H ₂ CO ₃	kyselina uhličitá	HClO ₂	kyselina chloritá
H ₃ PO ₄	kyselina trihydrogenfosforečná		
H ₄ SiO ₄	kyselina tetrahydrogenkřemičitá		
HI ₃ O ₈	kyselina trijodičná		
H ₂ Cr ₂ O ₇	kyselina dichromová		

Některé kyseliny mají triviální nebo odlišně tvořené názvy.

Př. HOCN – kyselina kyanatá, HNCO – kyselina isokyanatá, HONC – kyselina fulminová, H₂S_nO₆ kyselina polythionová (n = 3, 4, ...), (např. H₂S₂O₆ – kyselina dithionová).

Přehled zakončení přídavných jmen u názvů kyselin a solí

Oxidy	Kyseliny	Soli
-ný	-ná	-nan
-natý	-natá	-natan
-itý	-itá	-itan
-ičitý	-ičitá	-ičitan
-ičný, -ečný	-ičná, -ečná	-ičnan, -ečnan
-ový	-ová	-an
-istý	-istá	-istan
-ičelý	-ičelá	-ičelan

Peroxokyseliny

Předpona peroxo v názvu kyseliny vyznačuje záměnu –O– peroxoskupinou –O–O– v molekule kyseliny. Počet peroxoskupin v molekule se vyznačuje číslovkovou předponou. Počet koordinovaných atomů kyslíku vyjadřujeme pouze v případě, že by mohlo dojít k nejasnostem.

NO(OOH)	kyselina peroxodusitá
NO ₂ (OOH)	kyselina peroxodusičná
CO(OOH) ₂	kyselina diperoxouhličitá
H ₄ P ₂ O ₈	kyselina peroxodifosforečná
H ₃ PO ₅	kyselina peroxofosforečná
H ₂ SO ₅	kyselina peroxosírová
H ₂ S ₂ O ₈	kyselina peroxodisírová

Thiokyseliny

Kyseliny odvozené od kyslíkatých kyselin záměnou kyslíku sulfidickou sírou se nazývají **thiokyseliny**. Jejich názvy se tvoří připojením předpony thio k názvu kyseliny. V případě, že je

v molekule nahrazeno sírou více kyslíkových atomů, vyznačíme jejich počet číslovkovou předponou. Počet atomů kyslíku vyznačujeme pouze v případě, že by mohlo dojít k nejasnostem nebo záměně:

$H_2S_2O_3$	kyselina thiosírová
HSCN	kyselina thiokyanatá
$H_3PO_2S_2$	kyselina dithiofosforečná
H_3AsS_4	kyselina tetrathioarseničná
H_4SnS_4	kyselina tetrathiocínčitá

G. Funkční deriváty kyselin

Funkční deriváty kyselin jsou sloučeniny formálně odvozené od kyselin náhradou všech skupin –OH a někdy též atomů kyslíku jinými skupinami.

Halogenidy kyselin se tvoří použitím názvů odpovídajících atomových skupin. Název atomové skupiny používáme v genitivu. Počet halogenidových aniontů je v případě potřeby vyznačen číslovkovou předponou.

- v jejich názvu se používá přípona *-yl*.

CO^{II}	karbonyl	UO_2^{II}	uranyl
$NO^{I,II}$	nitrosyl	ClO^I	chlorosyl
NO_2^I	nitryl	ClO_2^I	chloryl
$PO^{I,III}$	fosforyl	ClO_3^I	perchloryl
SO^{II}	thionyl		
SO_2^{II}	sulfuryl		

$SOCl_2$	chlorid thionylu
SO_2Cl_2	chlorid sulfurylu
$(UO_2)_2SO_4$	síran uranylu (1+)
UO_2SO_4	síran uranylu (2+)
$COCl_2$	chlorid karbonylu
$CrO_2 SO_4$	síran chromylu

H. Soli

Jednoduché soli kyslíkatých kyselin se tvoří podle pravidel uvedených u kyselin (odst. F). Atomy vodíku ve sloučenině, které je možno nahradit kationty kovů, se často nazývají „kyselé vodíky“. Soli obsahující takovéto vodíky mají skupinový název kyselé soli. Přítomnost „kyselého vodíku“ v soli se v jejím názvu vyjádří zařazením předpony hydrogen- před název aniontu. Počet takovýchto atomů vodíku v aniontu se vyjádří odpovídající řeckou číslovkovou předponou.

$NaHCO_3$	hydrogenuhličitan sodný
LiH_2PO_4	dihydrogenfosforečnan lithný
KHS	hydrogensulfid draselný

I. Podvojně a potrojně soli

O podvojných či potrojných solích hovoříme tehdy, obsahují-li dva nebo tři druhy kationtů. Ty se v názvu i ve vzorci uvádějí ve stejném pořadí, a to v pořadí rostoucích oxidačních čísel kationtů, při stejném oxidačním čísle v abecedním pořadí symbolů prvků. Hydrogen – vodík se uvádí až u aniontu. Víceatomové kationty (např. amonný) se uvádějí jako poslední ve skupině kationtů stejného oxidačního čísla; atom vodíku se uvádí jako poslední v dané skupině kationtů stejného náboje. V názvu se kationty oddělují pomlčkou. Anionty se uvádějí v abecedním pořadí symbolů nekovových prvků. Názvy jednotlivých kationtů a aniontů se oddělují pomlčkami. Pořadí v názvu je určeno pořadím ve vzorci.

J. Smíšené soli

Smíšené soli obsahují alespoň dva druhy aniontů, které se v názvu i ve vzorci uvádějí v abecedním pořadí symbolů prvků, nebo centrálních atomů. Protože oxidy O^{II} a hydroxidy OH^- lze rovněž pokládat za anionty, tvoří se obdobně rovněž názvy oxid- a hydroxid- solí.

$KAl(SO_4)_2$	síran draselno-hlinitý
$NaNH_4HPO_4$	hydrogenfosforečnan sodno-amonný
$Ca_5F(PO_4)_3$	fluorid-tris(fosforečnan) pentavápenatý
$Cu_3(CO_3)_2F_2$	bis(uhličitan)-difluorid triměďnatý
$Na_6ClF(SO_4)_2$	chlorid-fluorid-bis(síran) hexasodný
$CdCl(OH)$	chlorid-hydroxid kademnatý
$BiCl(O)$	chlorid-oxid bismutitý
$AlO(OH)$	oxid-hydroxid hlinitý
$MnO(OH)_2$	oxid-dihydroxid manganičitý

K. Hydráty solí

V hydrátech solí vystihujeme počet molekul krystalové vody jednoduchou řeckou číslovkou a název soli se pak převede do 2. pádu.

$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	heptahdrát síranu zinečnatého
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	dekahdrát uhličitanu sodného
$CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$	hemihdrát síranu vápenatého

L. Thiosloučeniny

Názvosloví thiosolí je obdobné jako u thiokyselin.

Na_2SO_4	síran sodný	$Na_2S_2O_3$	thiosíran sodný
$BaCO_3$	uhličitan barnatý	$BaCS_3$	trithiouhličitan barnatý

M. Koordinační sloučeniny (komplexy)

Koordinační neboli komplexními sloučeninami jsou sloučeniny, v nichž jsou k atomu či iontu M vázány další atomy nebo atomové skupiny L tak, že jejich počet převyšuje oxidační číslo atomu.

Pro formulaci názvoslovných pravidel se používá základních pojmů, které mají následující význam. Atom či ion M – *centrální či středový atom či ion*. Atomy vázané k M jsou atomy donorové či koordinující. Částice L obsahující jeden nebo několik donorových atomů nebo vázaná k M jako celek bez možnosti specifikace donorového či donorových atomů se nazývá *ligand*. Centrální atom M je charakterizován koordinačním číslem. Koordinační číslo odpovídá počtu kovalentních vazeb, kterými se centrální atom váže s ligandy v koordinační sféře. Částice s jedním donorovým atomem se nazývá *jednovazný či jednodonorový ligand*. Obsahuje-li ligand více donorových atomů, pak se označuje jako *více vazný či polydonorový*. Chelátový ligand je ligand vázaný k jednomu a témuž centrálnímu atomu či iontu dvěma či více donorovými atomy. Koordinační sloučenina obsahující chelátový ligand se nazývá *chelát*.

Můstkový ligand se váže k více než jednomu centrálnímu atomu nebo iontu. Koordinační sloučenina s větším počtem centrálních atomů nebo iontů, spojených můstkovým nebo můstkovými ligandy se nazývá *vícejaderný (polycentrický či polynukleární) komplex*. Počet centrálních atomů nebo iontů v takovéto koordinační částici označujeme jako *dvojjaderný, trojjaderný atd. komplex*.

Celek, tvořený jedním nebo několika centrálními atomy nebo ionty spolu s vázanými ligandy se nazývá koordinační částice. Komplexní sloučenina může obsahovat buď komplexní anion, nebo komplexní kation, může obsahovat komplexní kation i komplexní anion současně, nebo může být elektroneutrální molekulou.

Názvosloví koordinačních sloučenin je **podvojně**. Při tvorbě názvu koordinační sloučeniny se řídíme těmito pravidly:

1. Podstatným jménem označujeme název jednoduchého aniontu a přídavným jménem název koordinační částice, např. chlorid hexaamminkobaltitý $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. U sloučeniny, která má *komplexní anion a jednoduchý kation*, je podstatným jménem název komplexní částice a přídavným jménem název jednoduchého kationtu, např. tetrahydridohlinitan lithný $\text{Li}[\text{AlH}_4]$. Obsahuje-li koordinační sloučenina *komplexní anion i komplexní kation*, je podstatné jméno aniontu i přídavné jméno kationtu odvozeno od názvů koordinačních částic, např. tetrachloroplatnatan tetraamminplatnatý $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$. V názvu elektroneutrální koordinační sloučeniny je přídavným jménem název vlastní koordinační částice a podstatným jménem název „komplex“, např. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ komplex triammin-trichlorokobaltitý, resp. triammin-trichlorokobaltitý komplex.

2. V sumárních a funkčních vzorcích koordinačních částic se centrální atom uvádí na prvním místě a za ním následují symboly ligandů. Vzorec koordinační částice se dává do hranaté závorky.

3. Náboj koordinační částice se rovná součtu oxidačních čísel centrálních atomů a nábojů ligandů a v názvu sloučeniny může být označen znaménkem.

4. Název koordinační částice je jednoslovný a skládá se z názvu ligandů a z názvu centrálního atomu. Počet ligandů, který se váže na centrální atom, se vyjadřuje jednoduchými číslovkovými předponami. K vyznačení počtu složitějších ligandů a v případech, kde by mohlo dojít při užití jednoduchých číslovkových předpon k nejasnostem, se používá číslovkových předpon násobných. Název ligandu, jemuž předchází násobná číslovková předpona, se dává do

závorky. Je-li třeba ve vzorci použít závorek různého druhu, používají se v komplexní částici zpravidla v pořadí [{ () }]. Strukturních předpon se užívá obvyklým způsobem.

5. Centrální atom je charakterizován kromě koordinačního čísla i oxidačním číslem. Kladné oxidační číslo centrálního atomu se vyjadřuje názvoslovným zakončením příslušného oxidačního čísla. Nulové oxidační číslo žádné zakončení nemá a používá se buď v nominativu, nebo v genitivu. Má-li centrální atom záporné oxidační číslo, má jeho název zakončení *-id*.

$K_3[Fe(CN)_6]$ hexakynoželezitan draselný
 $K_4[Ni(CN)_4]$ tetrakyanonikl (4-) tetradraselný nebo tetradraselná sůl tetrakyanoniklu (4-)
 $[Co_2(CO)_8]$ oktakarboxyldikobalt nebo oktakarboxyl dikobaltu
 $Na_2[Fe(CO)_4]$ tetrakarboxylferrid (2-) sodný
 $Na[Co(CO)_4]$ tetrakarboxylkobaltid (1-) sodný

6. Ve vzorcích i v názvech koordinačních částic se ligandy uvádějí v abecedním pořadí, aniž se bere zřetel na jejich počet; číslovkové předpony v názvech ligandů se však berou v úvahu pouze tehdy, jsou-li součástí názvu ligandu a nemají pouze číselný význam. Např. ligand s názvem „diammin“ je řazen podle a, ale ligand s názvem „dimethylamin“ je řazen podle d.

7. Obsahuje-li koordinační částice několik různých ligandů, oddělují se jejich názvy pomlčkou. Poslední ligand se od názvu centrálního atomu již pomlčkou neodděluje. Vyskytují-li se v názvu písemné symboly prvků, řecká písmena či strukturní předpony, oddělují se rovněž pomlčkou.

$[Co(NH_3)_5(H_2O)]Cl_3$ chlorid pentaammin-aquakobaltitý
 $K[Au(CN)_4]$ tetrakyanozlatitan (1-) draselný
 $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ chlorid *cis*-tetraammin-dichlorokobaltitý

Názvy ligandů

Názvy **aniontových ligandů** odvozených od aniontů oxokyselin se tvoří od mezinárodního označení solí připojením zakončení *-o*.

<i>symbol</i>	<i>ion</i>	<i>ligand</i>
SO_4^{2-}	síran	sulfato
SO_3^{2-}	siřičitan	sulfito
$S_2O_3^{2-}$	thiosíran	thiosulfato
CO_3^{2-}	uhličitan	karbonato
NO_3^-	dusičnan	nitrato
$H_2PO_4^-$	dihydrogenfosforečnan	dihydrogenfosfato

Názvy organických aniontových ligandů se tvoří obdobně.

<i>symbol</i>	<i>ion</i>	<i>ligand</i>
CH_3COO^-	octan	acetato
$(CH_3)_2N^-$	dimethylamid	dimethylamido
CH_3CONH^-	acetamid	acetamido

Řada názvů aniontových ligandů jsou většinou zkrácenými názvy odpovídajících aniontů solí se zakončením –o.

<i>Symbol</i>	<i>ion</i>	<i>ligand</i>	<i>symbol</i>	<i>ion</i>	<i>ligand</i>
F ⁻	fluorid	fluoro	Cl ⁻	chlorid	chloro
S ²⁻	sulfid	thio	Br ⁻	bromid	bromo
S ₂ ²⁻	disulfid	disulfido	I ⁻	jodid	jodo
HS ⁻	hydrogensulfid	merkpto	O ²⁻	oxid	oxo
CN ⁻	kyanid	kyano	OH ⁻	hydroxid	hydroxo
SCN ⁻	thiokyanatan	thiokyanato	H ⁻	hydrid	hydrido
O ₂ ²⁻	peroxid	peroxo			

V některých případech se odlišný způsob vazby ligandu vyznačuje jeho odlišným názvem, např. thiokyanato (–SCN) a isokyanato (–NCS), nitro (–NO₂) a nitrito (–ONO). Není-li informace o struktuře k dispozici, užívá se názvů thiokyanato a nitrito.

Názvy **neutrálních a kationtových ligandů** se používají bez názvoslovných zakončení. Neutrální ligandy s výjimkou ligandů aqua H₂O, ammin NH₃, nitrosyl NO a karbonyl CO se v názvech dávají do závorek.

K ₃ [Co(NO ₂) ₆]	hexanitritokobaltitan draselný
[Co(NH ₃) ₅ (N ₃)]SO ₄	síran pentaammin-azidokobaltitý
K[Au(OH) ₄]	tetrahydroxozlatitan draselný
Na[Au(S ₂ S)]	disulfido-thiozlatitan sodný
[Cr(H ₂ O) ₆]Cl ₃	chlorid hexaaquachromitý
[Co(NH ₃) ₆]Cl(SO ₄)	chlorid-síran hexaamminkobaltitý
Na ₂ [Fe(CN) ₅ (NO)]	pentakyano-nitrosylželezitan (2–) sodný
Na[Co(CO) ₄]	tetrakarbonylkobaltid (1–) sodný
[CoCl ₃ (NH ₃) ₃]	komplex trichloro-triamminkobaltitý

Úkoly:

- Napište vzorce oxidů: manganatého, molybdenového, olovičitého, dusitého, chromového, arsenitého, chloritého, barnatého, boritého, antimoničného, titaničitého, draselného, rtuťnatého, wolframového.
- Napište vzorce kyselin: chloristé, bromovodíkové, jodné, trihydrogenarseničné, dihydrogenkřemičité, dusité, kyanovodíkové, manganisté, kyanaté, thiokyanaté, trihydrogenborité, chromové, fluorovodíkové.
- Napište vzorce solí: síran hlinitý, chlorid vápenatý, chlorečnan sodný, fosforečnan vápenatý, hydrogen síran hořečnatý, sulfid antimoničný, fluorid hlinitý, hydrogenfosforečnan hořečnatý, trithiuhličitan draselný.
- Napište názvy sloučenin: KHCO₃, Mg(HSO₄)₂, Ca(ClO)₂, FePO₄, HClO, HNO₃, H₂SO₃, H₄SiO₄, Na₃AsO₄, Cr₂(SO₄)₃, Mg₃N₂, As₂S₅, Al(OH)₃, LiH, H₂Se, AsH₃, Sb₂O₃, MnO₂, HIO₃.
- Napište vzorce koordinačních sloučenin: hexakyanoželezitan tridraselný, chlorid pentaammin-aquakobaltitý, tetrahydridohlinitan lithný, tetrachloroplatnatan tetraamminplatnatý, chlorid-síran hexaamminkobaltitý, pentakyano-karbonylželeznatan tridraselný, síran pentaamminchromitý, tetrakarbonylnikl.

11. VÝPOČTY V ANORGANICKÉ CHEMII

11.1. Chemické veličiny

V této části je podán přehled nejdůležitějších fyzikálně chemických veličin, běžně používaných v chemické praxi.

Protonové (atomové) číslo Z

- značí počet protonů v jádře atomů daného prvku
- udává počet elektronů v elektroneutralním stavu atomu
- udává pořadové číslo a postavení prvku v Mendělejevově periodické soustavě prvků

Protonové číslo zapisujeme vlevo dole u značky prvku ${}_Z X$, např.: ${}_6 C$

Neutronové číslo N

- značí počet neutronů v jádře atomu

Nukleonové (hmotnostní) číslo A

- udává počet protonů a neutronů (nukleonů) v jádře atomu
- Nukleonové číslo zapisujeme vlevo nahoře u značky prvku ${}^A X$, např. ${}^{12} C$
Pro výpočet nukleonového čísla platí : $A = Z + N$

Nuklid

- látka složená ze zcela totožných atomů se shodným protonovým i nukleonovým číslem

Izotopy

- nuklidy, které mají shodná protonová čísla, ale rozdílná nukleonová čísla
- mají stejné chemické vlastnosti, ale odlišné fyzikální vlastnosti

Prvek

- látka složená z atomů se shodným protonovým číslem

Monoizotopické prvky

- prvky tvořené pouze jedním druhem nuklidu, např. beryllium, fluor, sodík, hliník

Polyizotopické prvky

- prvky složené z více druhů nuklidů, např. kyslík tvoří tři izotopy ${}^{16}_8 O, {}^{17}_8 O, {}^{18}_8 O$.

A) Látkové množství

Množství dvou či více látek lze porovnávat na základě látkového množství $[n]$. Látkové množství je základní veličina soustavy SI se základní jednotkou mol.

Mol je definován jako látkové množství soustavy, která obsahuje právě tolik elementárních částic (atomů, molekul, iontů, elektronů aj.), jako je atomů v 0,012 kg nuklidu uhlíku ${}^{12} C$.

Tento počet je číselně vyjádřen Avogadrovou konstantou N_A , která má podle posledních měření hodnotu $N_A = 6,022045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Při výpočtech užíváme zaokrouhlenou hodnotu $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Veličiny vztažené na jednotkové látkové množství se označují jako molární a veličiny vztažené na jednotkové množství hmotnosti označujeme jako měrné.

Pozn.

Důležitý je správný zápis látkového množství atomů a molekul (2 mol N = 1 mol N₂). Je nutné rovněž rozlišovat zápisy $n(N)$ a $n(N_2)$ – první vyjadřuje látkové množství atomů dusíku, druhý látkové množství molekul dusíku!

B) Molární hmotnost [M]

- vyjadřuje hmotnost látkového množství 1 molu základních entit. Jednotkou je $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

$$M = \frac{m}{n}$$

Pro správný výpočet je nutné přesně specifikovat, o jakou elementární entitu se jedná a zapsat ji do závorky M(X).

Příklad:

Molární hmotnost dusíku je označení nepřesné. Je třeba označit molární hmotnost atomu dusíku $M(N) = 14 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ nebo molární hmotnost molekuly dusíku $M(N_2) = 28 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Při běžných výpočtech je možné používat dílčí jednotky $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

C) Molární objem [V_m]

- vyjadřuje objem, který zaujímá jeden mol dané látky za stanovených teplotních a tlakových podmínek. Jednotkou je $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. V laboratorní chemii je častěji používána dílčí jednotka $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$V_m = \frac{V}{n}$$

[V_m⁰] je objem jednoho molu ideálního plynu za normálních podmínek, tj. tlaku $p^0 = 101\,325 \text{ Pa}$ a teploty $T^0 = 273,15 \text{ K}$.

Číselná hodnota tohoto objemu je $V_m^0 = 22,41 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Molární objem ideálního plynu za laboratorních podmínek pak je: $24,05 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Avogadrova konstanta N_A [mol^{-1}] je dána podílem počtu částic látky N a látkového množství n.

$$N_A = \frac{N}{n}$$

kde

N - počet částic dané látky

n - látkové množství v molech.

D) Hustota [ρ]

- udává hmotnost jednoho m^3 látky v kg. Hlavní jednotkou je $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Hustota [ρ^0] je hustota dané látky za normálních podmínek - tlaku p^0 a teplotě T^0 . Standardní hustoty nejběžnějších srovnávacích látek - pro kapaliny $\rho^0(\text{voda}) = 1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a pro plyny $\rho^0(\text{vzduch}) = 1,292 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Molární hmotnost vzduchu za normálních podmínek je $28,964\cdot 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Objemy plynů v příkladech, pokud není uvedeno jinak, jsou uváděny vždy za normálních podmínek (st.p.), tj. tlaku 101 325 Pa a teploty 273,15 K.

Pozn.

Spojícím článkem pro výpočet jednotlivých veličin je látkové množství n . Z látkového množství lze vypočítat hmotnost, objem, počet částic (s využitím molární hmotnosti, molárního objemu a Avogadrovy konstanty):

$$n = \frac{m}{M} = \frac{V}{V_m} = \frac{N}{N_A}$$

Postup výpočtu lze volit pomocí uvedených algebraických vzorců nebo logickou úvahou pomocí úměry a trojčlenky:

1 mol látky X molární hmotnost $M(X)$

1 mol látky X molární objem $V_m(X) = 22,41 \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$

1 mol látky X počet částic $N_A(X) = 6,022\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

11.2. Chemické vzorce

11.2.1. Určení empirického vzorce sloučeniny

Častým problémem řešeným v chemických laboratořích je analýza neznámého vzorku. V prvním kroku se provádí kvalitativní analýza, kterou se zjistí prvky přítomné v neznámé sloučenině. V druhém kroku je na řadě kvantitativní analýza, pomocí níž se určuje relativní zastoupení prvků ve sloučenině, tzv. empirický vzorec.

Empirický vzorec vyjadřuje nejjednodušší celistvý poměr jednotlivých atomů zastoupených ve vzorci látky. Tento vzorec vůbec nepřihlíží ke struktuře sloučenin. V případě stechiometrických sloučenin nazýváme empirický vzorec též vzorcem stechiometrickým.

Je-li známa i molární hmotnost sloučeniny lze stanovit i molekulový vzorec, který udává skutečný počet atomů v jedné molekule.

Sloučenina tvořená z prvků A, B, C má empirický vzorec vyjádřený obecně $A_xB_yC_z$, kde x, y, z jsou stechiometrické bezrozměrné koeficienty určující počet jednotlivých prvků ve sloučenině. Protože poměr počtu atomů a poměr počtu molů atomů je shodný, lze vyjádřit poměr

koeficientů jako poměr látkového množství (molárních zlomků) jednotlivých prvků ve sloučenině:

$$x : y : z = n_A : n_B : n_C = x_A : x_B : x_C$$

Dosadíme-li za látkové množství poměr hmotnosti a molární hmotnosti, lze psát:

$$x : y : z = \frac{m}{M(A)} = \frac{m}{M(B)} = \frac{m}{M(C)}$$

Složení sloučeniny $A_xB_yC_z$ je často též určeno hmotnostními zlomky jednotlivých složek w_A , w_B , w_C . Z definice hmotnostního zlomku vyplývá, že lze poměr hmotností $m_A : m_B : m_C$ v předešlém vztahu nahradit poměrem hmotnostních zlomků nebo poměrem procentických zastoupení:

$$x : y : z = \frac{w}{M(A)} = \frac{w}{M(B)} = \frac{w}{M(C)}$$

$$x : y : z = \frac{\%A}{A_r(A)} = \frac{\%B}{A_r(B)} = \frac{\%C}{A_r(C)}$$

Po formální stránce je lepší molární hmotnosti nahradit relativními atomovými či pro skupiny atomů molekulovými hmotnostmi (A_r).

Protože empirický vzorec udává nejjednodušší poměr atomů, vydělíme členy na pravé straně rovnice nejmenším z nich. Výsledek podle potřeby ještě upravíme rozšířením tak, aby všechny členy poměru nabyly hodnot celých malých čísel.

Pozn.

Častá a zbytečná chyba vznikne, když se namísto $M_r(O) = 16$ chybně dosazuje $M_r(O_2) = 32$. Je nutné si uvědomit, že empirický vzorec udává poměr počtu atomů, nikoliv poměr počtu molekul!

Příklad 1:

Určete empirický vzorec sloučeniny, která obsahuje 52,94% Al a 47,08% O.

$$A_r(\text{Al}) = 26,98$$

$$A_r(\text{O}) = 16,00$$

Vzorec sloučeniny bude Al_xO_y . Použitím výše uvedeného vztahu získáme úměru:

$$x : y = \frac{52,94}{26,98} : \frac{47,08}{16,00}$$

$$x : y = 1,961 : 2,943$$

Vydělením obou čísel menším z nich získáme:

$$x : y = \frac{1,961}{1,961} : \frac{2,943}{1,961} = 1 : 1,5$$

Po vynásobení dvěma:

$$x : y = 2 : 3$$

Vzorec sloučeniny bude Al_2O_3 .

Příklad 2:

Určete empirický vzorec sloučeniny, která obsahuje 25,45% Cu, 12,84% S, 25,63% O, 36,08% H_2O .

$A_r(\text{Cu}) = 63,54$; $A_r(\text{S}) = 32,07$; $A_r(\text{O}) = 16,00$; $A_r(\text{H}_2\text{O}) = 18,02$.

Vzorec sloučeniny bude $\text{Cu}_x\text{S}_y\text{O}_z \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

$$x : y : z : n = \frac{25,45}{63,54} : \frac{12,84}{32,07} : \frac{25,63}{16,00} : \frac{36,08}{18,02}$$

$$x : y : z : n = 0,40 : 0,40 : 1,60 : 2,00$$

Po vydělení pravé strany úměry nejnižším členem získáme:

$$x : y : z : n = 1 : 1 : 4 : 5$$

Vzorec sloučeniny bude $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

Příklad 3:

Chemickou analýzou kaolinitu bylo zjištěno procentické složení: 39,50% Al_2O_3 , 46,52% SiO_2 , 13,95% H_2O . Jaký je empirický vzorec tohoto minerálu?

Vzorce minerálů jsou obvykle uváděny v oxidové formě dále uvedeným způsobem.

Vzorec kaolinitu bude $x \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y \text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

Poměrné zastoupení jednotlivých oxidů a vody vypočteme obvyklým způsobem:

$$x : y : n = \frac{39,5}{101,96} : \frac{46,52}{60,08} : \frac{13,95}{18,02}$$

$$x : y : n = 0,387 : 0,774 : 0,774$$

$$x : y : n = 1 : 2 : 2$$

Vzorec kaolinitu bude $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

V praxi nejčastější příklad výpočtu empirického a molekulového vzorce je takový, kdy složení není zadáno, např. v %, ale jejich množství se musí zjistit např. ze spalných produktů. Postup výpočtu si vysvětlíme na příkladě v přírodě nejčastěji rozšířených sloučenin tvořených prvky C, H a O.

Přesné množství vzorku (m) je spáleno v proudu O_2 , přičemž se C a H oxidují na CO_2 a H_2O , které jsou zachyceny v příslušných absorbérech. Z přírůstku hmotnosti absorbérů lze určit hmotnost spálením vzorku vzniklého CO_2 a H_2O . Těmto hmotnostem odpovídají příslušná

množství C a H, $m(\text{C})$ a $m(\text{H})$ v původním vzorku. Hmotnost ve vzorku se určí dopočtením do navážky látky:

$$m(\text{O}) = m - [m(\text{C}) + m(\text{H})]$$

S pomocí molárních hmotností lze tato množství prvků převést na látková množství a z nich pak vypočítat empirický vzorec.

Příklad 4:

Úplným spálením 0,2 g organické látky vzniklo za standardních podmínek 320 cm³ oxidu uhličitého a 0,257 g vody. Určete:

A) empirický vzorec

B) molekulový vzorec, jestliže 1 l uhlovodíku má hmotnost 1,25 g.

Řešení:

Nejprve vypočteme látkové množství CO₂, které spalováním vzniklo:

$$n(\text{CO}_2) = \frac{V^0(\text{CO}_2)}{V_m^0(\text{CO}_2)} = \frac{320 \cdot 10^{-3}}{22,41} = 0,01428 \text{ mol CO}_2$$

Protože 1 mol CO₂ odpovídá 1 molu C, platí pro látkové množství uhlíku v původním vzorku:

$$n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) = 0,01428 \text{ mol C}$$

Z látkového množství uhlíku určíme hmotnost C v původním vzorku:

$$m(\text{C}) = n(\text{C}) \cdot M(\text{C}) = 0,01428 \cdot 12 = 0,17135 \text{ g C}$$

Stejným způsobem postupujeme u vody tak, že určíme látkové množství vody vzniklé při spalování a odpovídající látkové množství a hmotnost vodíku v původním vzorku:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,257}{18} = 0,01428 \text{ mol H}_2\text{O}$$

$$n(\text{H}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 2 : 1$$

$$n(\text{H}) = 2 \cdot n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 0,01428 = 0,0285 \text{ mol H}$$

$$m(\text{H}) = n(\text{H}) \cdot M(\text{H}) = 0,0285 \cdot 1 = 0,0285 \text{ g H}$$

Dále určíme hmotnost kyslíku v původním vzorku a následně látkové množství:

$$m(\text{O}) = m - [m(\text{C}) + m(\text{H})] = 0,2 - (0,17135 + 0,0285)$$

$$m(\text{O}) = 0 \text{ g}$$

Vzorec hledané sloučeniny je C_xH_y a platí:

$$x : y = n(\text{C}) : n(\text{H})$$

$$x : y = 0,01428 : 0,0285$$

$$x : y = 1 : 2$$

Empirický vzorec sloučeniny je {CH₂}, molekulový bude (CH₂)_n.

K určení *molekulového vzorce* potřebujeme znát molární hmotnost. Zadání příkladů k výpočtu molekulového vzorce mohou být různě modifikována. Jednou z možností je nepřímé zadání M, např. pomocí hmotnosti daného objemu sloučeniny za standardních podmínek, tedy pomocí hustoty.

Mol plynné látky zaujímá za standardních podmínek vždy objem $V_m^0 = 22,41$ l a pro molární hmotnost sloučeniny tedy platí:

$$M(\text{sloučeniny}) = \frac{m}{n} = \frac{m}{\frac{V^0}{V_m^0}} = \frac{m \cdot V_m^0}{V^0} = \frac{1,25 \cdot 22,41}{1} = 28,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{sloučeniny})/M(\text{CH}_2) = \frac{28,01}{14} = 2$$

Je tedy třeba koeficienty z empirického vzorce sloučeniny vynásobit dvěma. Molekulový vzorec sloučeniny je C_2H_4 .

Úkoly:

1. Odvoďte empirický vzorec sloučeniny, která obsahuje 63,65%N a 36,35%O.
2. Odvoďte empirický vzorec sloučeniny, která obsahuje 43,4% Na, 11,3% C a 43,3% O.
3. Odvoďte empirický vzorec sloučeniny, která obsahuje 14,24% Fe, 7,14% N, 2,06% H, 16,35% S, 32,52% O a 27,56% H_2O .
4. Odvoďte empirický vzorec sloučeniny, která obsahuje 21,6% Na, 33,31% Cl, 45,09% O.
5. Odvoďte empirický vzorec sloučeniny, která obsahuje 24,45% Na, 14,94% Si, 60,61% F.
6. Určete empirický vzorec sloučeniny, která obsahuje 27,93% Fe, 24,06% S a 48,01% O.
7. Určete empirický vzorec sloučeniny, která obsahuje 32,38% Na, 0,71% H, 21,82% P, 45,09% O.
8. Určete empirický vzorec sloučeniny, která obsahuje 43,64% P, 56,36% O.
9. Určete empirický vzorec sloučeniny, která obsahuje 24,74% K, 34,76% Mn, 40,50% O.
10. Určete empirický vzorec sloučeniny, která obsahuje 12,06% Na, 11,35% B, 29,36% O a 47,23% H_2O .
11. Určete empirický vzorec sloučeniny, která obsahuje 42,46% K, 15,16% Fe, 19,56% C a 22,82% N.
12. Chemickou analýzou bylo zjištěno, že látka má toto složení: 70,43% Pb, 10,53% P, 19,04% O. Určete její empirický vzorec.
13. Minerál karnalit obsahuje 14,08% K, 8,75% Mg a 38,88% H_2O . Určete jeho empirický vzorec.
14. Určete vzorec minerálu, jehož analýza udává složení: 16,92% K_2O , 64,75% SiO_2 , 18,32% Al_2O_3 .
15. Určete vzorec minerálu, který obsahuje: 14,4% Ca, 20,2% Si, 19,4% Al, 46,0% O.
16. Spálením 1 g organické sloučeniny vzniklo 1,5 g CO_2 a 0,6135 g H_2O . Určete empirický vzorec látky a molekulový vzorec, zaujímá-li 40 mg této látky objem 15 ml.
17. Spálením 3,72 g sloučeniny tvořené C, H, S vzniklo 2,688 l CO_2 a 1,344 l SO_2 za st. p. Určete empirický vzorec a molekulový vzorec, jestliže 10 l této látky má hmotnost 27,68 g.
18. Spálením 0,5 g sloučeniny tvořené Si a H vzniklo 0,9665 g SiO_2 ,
Určete: a) empirický vzorec sloučeniny
b) molekulový vzorec, jestliže 10 g této látky zaujímá za st. p. objem 3,605 l.

11.2.2. Výpočty podle empirického vzorce

Je-li znám empirický vzorec sloučeniny, je možné vypočítat při znalosti relativních atomových hmotností jednotlivých prvků jejich procentický obsah ve sloučenině. Principiálně zcela totožný je výpočet zastoupení složek v soustavě pomocí hmotnostního zlomku.

Možnosti výpočtu:

1. úvahou – úměrou (trojčlenkou)
2. pomocí hmot. %: Hmotnostní % látky A ve směsi A + B + C... + Z je podíl hmotnosti A ku celkové hmotnosti směsi A + B + C... + Z násobený stem, tj.

$$\text{hmot. \% A} = \frac{m_A}{m_A + m_B + m_C + \dots + m_Z} \cdot 100$$

3. pomocí hmot. zlomku

$$w_A = \frac{m_A}{m_A + m_B + m_C + \dots + m_Z} = \frac{m_A}{\sum_{i=A}^Z m_i}$$

4. obecný vztah pro výpočet hmot. % prvku A ve sloučenině obecného vzorce $A_xB_yC_z$:

$$\text{hmot. \% A} = \frac{x \cdot M_A}{x \cdot M_A + y \cdot M_B + z \cdot M_C} \cdot 100 = \frac{x \cdot M_A}{M_{A_xB_yC_z}} \cdot 100$$

Příklad 1:

Jaký je procentický obsah Na, S a O v síranu sodném?

Nejdříve se vypočte relativní molekulová hmotnost (M_r) síranu sodného, která se rovná součtu relativních atomových hmotností jednotlivých prvků.

A) Řešení úměrou

1 molekula Na_2SO_4 obsahuje:

2 atomy Na	tj. $2 \times 22,991 = 45,982$
1 atom S	tj. $1 \times 32,066 = 32,066$
4 atomy O	tj. $4 \times 16,000 = 64,000$
relativní hmotnost Na_2SO_4	$= 142,048$

Při výpočtu se relativní molekulová hmotnost uvede jako 100 % a pomocí přímé úměry se pak vypočte procentický obsah jednotlivých složek v molekule.

$$\begin{array}{l} \text{Obsah Na:} \quad 142,08 \dots\dots\dots 100 \% \\ \quad \quad \quad 45,982 \dots\dots\dots x_1 \% \\ \quad \quad \quad \frac{x_1}{100} = \frac{45,982}{142,08} \\ \quad \quad \quad x_1 = 32,37 \% \text{ Na} \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \text{Obsah S:} \quad 142,08 \dots\dots\dots 100 \% \\
 \quad \quad \quad 32,066 \dots\dots\dots x_2 \% \\
 \quad \quad \quad \frac{x_2}{100} = \frac{32,066}{142,08} \\
 \quad \quad \quad x_2 = 22,57\% \text{ S}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \text{Obsah O:} \quad 142,08 \dots\dots\dots 100 \% \\
 \quad \quad \quad 64,000 \dots\dots\dots x_3 \% \\
 \quad \quad \quad \frac{x_3}{100} = \frac{64,000}{142,08} \\
 \quad \quad \quad x_3 = 45,04 \% \text{ O}
 \end{array}$$

B) Pomocí hmotnostního procenta

1 mol Na_2SO_4 (tj. 142,08 g Na_2SO_4) je tvořen 2 moly Na (2.22,991 g Na), 1 molem S (1 . 32,066 g S) a 4 moly O (4 . 16,000 g O).

$$\text{hmot. \% Na} = \frac{2 \cdot M_{\text{Na}}}{2 \cdot M_{\text{Na}} + 1 \cdot M_{\text{S}} + 4 \cdot M_{\text{O}}} \cdot 100 = \frac{2 \cdot 22,991}{2 \cdot 22,991 + 1 \cdot 32,066 + 4 \cdot 16,000} \cdot 100 = 32,37 \% \text{ Na}$$

$$\text{hmot. \% S} = \frac{1 \cdot 32,066}{142,08} \cdot 100 = 22,57 \% \text{ S}$$

$$\text{hmot. \% O} = \frac{4 \cdot 16,000}{142,08} \cdot 100 = 45,04 \% \text{ O}$$

Součet $x_1 + x_2 + x_3 + \dots x_n$ se musí rovnat 100.

Příklad 2:

Určete procentický obsah K, H, P a O v dihydrogenfosforečnanu draselném (KH_2PO_4).

$$A_r(\text{K}) = 39,10 \quad A_r(\text{H}) = 1,008 \quad A_r(\text{P}) = 30,975 \quad A_r(\text{O}) = 16,000$$

$$M_r(\text{K}_2\text{HPO}_4) = 136,09$$

$$\begin{array}{l}
 \text{Obsah K:} \quad 136,09 \dots\dots\dots 100 \% \\
 \quad \quad \quad 39,10 \dots\dots\dots x_1 \% \\
 \quad \quad \quad \frac{x_1}{100} = \frac{39,10}{136,091} \\
 \quad \quad \quad x_1 = 28,73 \% \text{ K}
 \end{array}$$

$$\text{Obsah H: hmot. \% H} = \frac{2 \cdot 1,008}{136,09} \cdot 100 = 1,48 \% \text{ H}$$

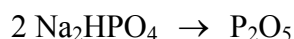
$$\text{Obsah P: hmot. \% P} = \frac{1 \cdot 30,975}{136,091} \cdot 100 = 22,76 \% \text{ P}$$

$$\text{Obsah O: hmot. \% O} = \frac{4 \cdot 16,000}{136,091} \cdot 100 = 47,03 \% \text{ O}$$

Příklad 3:

Kolik % P_2O_5 je obsaženo v Na_2HPO_4 ?

$M_r(P_2O_5) = 141,950$; $M_r(Na_2HPO_4) = 141,985$



Ze 2 molů Na_2HPO_4 , jež mají hmotnost $2 \cdot 141,985 = 283,970$ g, vznikne 1 mol P_2O_5 , tj. 141,950 g.

$$283,970 \dots\dots\dots 100 \%$$

$$\underline{141,950 \dots\dots\dots x_1 \%}$$

$$\frac{x_1}{100} = \frac{141,950}{283,970}$$

$$x_1 = 49,99 \% P_2O_5$$

V Na_2HPO_4 je obsaženo 49,99 % P_2O_5 .

Příklad 4:

Jaký je procentický obsah iontů SO_4^{2-} v síranu barnatém?

$M_r(BaSO_4) = 233,43$

$M_r(SO_4^{2-}) = 96,066$

$$233,43 \dots\dots\dots 100 \%$$

$$\underline{96,066 \dots\dots\dots x \%}$$

$$\frac{x}{100} = \frac{96,066}{233,43}$$

$$x = 41,15 \% SO_4^{2-}$$

Síran barnatý obsahuje 41,15 % iontů SO_4^{2-} .

Příklad 5:

Vypočtete procentický obsah MgO a SiO_2 v křemičitanu hořečnatém ($MgSiO_3$).

$M_r(MgSiO_3) = 100,39$

$M_r(MgO) = 40,31$

$M_r(SiO_2) = 60,09$



$$\text{hmot. \% MgO} = \frac{1 \cdot 40,31}{100,39} \cdot 100 = 40,15 \%$$

$$\text{hmot. \% SiO}_2 = \frac{1 \cdot 60,09}{100,39} \cdot 100 = 59,85 \%$$

Složení křemičitanu hořečnatého je 40,15 % MgO a 59,85 % SiO_2 .

Příklad 6:

Vypočtete, kolik g K, C a O je obsaženo v 56 g uhličitanu draselného.

$A_r(\text{K}) = 39,10$, $A_r(\text{C}) = 12,00$ $A_r(\text{O}) = 16,000$

$M_r(\text{K}_2\text{CO}_3) = 138,20$

A) Řešení úměrou

Obsah K: $138,20 \text{ g K}_2\text{CO}_3 \dots\dots\dots 78,20 \text{ g K}$
 $56,00 \text{ g K}_2\text{CO}_3 \dots\dots\dots x \text{ g K}$

$$x = \frac{56,00 \cdot 78,20}{138,20} = 31,68 \text{ g K}$$

Obsah C: $\frac{56,00 \cdot 12,000}{138,20} = 4,86 \text{ g C}$

Obsah P: $\frac{56,00 \cdot 48,00}{138,20} = 19,45 \text{ g O}$

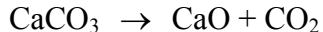
V 56 g uhličitanu draselného je obsaženo 31,68 g K, 4,86 g C a 19,45 g O.

Příklad 7:

Kolik g oxidu vápenatého je obsaženo ve 140 g CaCO_3 ?

$M_r(\text{CaCO}_3) = 100,09$

$M_r(\text{CaO}) = 56,08$



$100,09 \text{ g CaCO}_3 \dots\dots\dots 56,08 \text{ g CaO}$
 $140,00 \text{ g CaCO}_3 \dots\dots\dots x \text{ g CaO}$

$$x = \frac{56,08 \cdot 140,00}{100,09} = 78,44 \text{ g CaO}$$

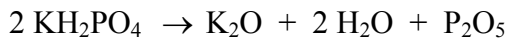
140 g uhličitanu vápenatého obsahuje 78,44 g CaO.

Příklad 8:

Vypočtete, kolik g oxidu fosforečného je obsaženo v 50 g dihydrogenfosforečnanu draselného.

$M_r(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 136,13$

$M_r(\text{P}_2\text{O}_5) = 142,03$



$2 \cdot 136,13 \text{ g KH}_2\text{PO}_4 \dots\dots\dots 142,03 \text{ g P}_2\text{O}_5$
 $50 \text{ g KH}_2\text{PO}_4 \dots\dots\dots x \text{ g P}_2\text{O}_5$

$$x = \frac{142,03 \cdot 50,00}{272,26} = 26,08 \text{ g P}_2\text{O}_5$$

V 50 g dihydrogenfosforečnanu draselného je obsaženo 26,08 g P_2O_5 .

Úkoly:

19. Vypočtete procentické obsahy prvků v síranu železitém.
20. Vypočtete procentické obsahy prvků v chloridu barnatém.
21. Kolik procent kyslíku obsahuje dusičnan sodný?
22. Kolik procent železa obsahuje oxid železitý?
23. Jaký je procentický obsah vápníku, uhlíku a kyslíku v uhličitanu vápenatém?
24. Jaký je procentický obsah SO_4^{2-} v síranu hlinitém?
25. Kolik procent iontu PO_4^{3-} obsahuje fosforečnan vápenatý?
26. Kolik procent Fe_2O_3 obsahuje hydroxid železitý?
27. Kolik procent Na_2O je v uhličitanu sodném?
28. Kolik procent CaO je obsaženo v uhličitanu vápenatém?
29. Kolik g krystalové vody obsahuje 10 g kamence amonno – hlinitého – $[\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}]$?
30. Kolik g vodíku, platiny a chloru je obsaženo ve 100 g kyseliny hexachloroplaticité – H_2PtCl_6 ?
31. Kolik g oxidu sírového obsahuje 15 g síranu draselného?
32. Kolik g oxidu draselného je obsaženo ve 190 g hydrogenuhličitanu draselného?
33. Kolik g chloridu draselného je třeba navážít, aby navážený KCl obsahoval 36 g K?

11.3. Chemické rovnice

K popisu průběhu chemických reakcí slouží chemické rovnice.

Chemické rovnice informují, které látky do chemické reakce vstupují a které látky v průběhu reakce vznikají. Zároveň udávají reakční stechiometrii, tj. v jakém poměru počtu atomů, molekul nebo iontů a tím i v jakém poměru látkových množství výchozích látek a produktů reakce probíhá.

Takovéto informace nám dávají pouze rovnice, které jsou řádně vyčíslené. Vyčíslování rovnic je různě náročné a závisí např. na počtu reaktantů na tom, jde-li o reakci oxidačně - redukční či nikoli, je-li reakce zapsána jako molekulová či iontová, atd.

Konečným cílem vyčíslování chemických rovnic je splnění těchto podmínek:

1. Počty atomů všech zúčastněných prvků na obou stranách jakékoli rovnice musí být shodné.
2. V případě iontové rovnice musí být navíc na obou stranách stejný počet nábojů iontů.
3. V případě oxidačně - redukční rovnice musí být též vyvážena bilance předávaných elektronů – počet elektronů přijatých oxidovadlem při jeho redukci musí být roven počtu elektronů odevzdaných redukovadlem při jeho oxidaci.

11.3.1. Rovnice bez oxidačně - redukční změny

A) Úplné rovnice

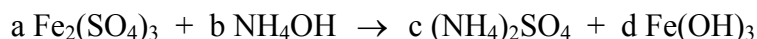
V rovnicích molekulových se uvádějí vzorce sloučenin, zúčastňujících se reakce, v molekulové formě. Používá se vzorců empirických, racionálních a v některých případech i vzorců strukturních.

Vyčíslování rovnic, zejména pokud nejde o reakce redoxní, zahájíme postupným bilancováním jednotlivých prvků. Nejprve zvolíme pro některou sloučeninu v rovnici stechiometrický koeficient a koeficienty ostatních sloučenin se pokusíme dopočítat bilancí. Ukáže-li se, že byl zvolen nevhodný koeficient, zvolíme koeficient jiný (např. použijeme násobek původně zvoleného koeficientu nebo zvolíme výchozí koeficient pro jinou sloučeninu atd.). Na závěr vyčíslování rovnice, která většinou končí bilancováním atomů vodíku a kontrolou atomů kyslíku, upravíme stechiometrické koeficienty na jednoduché poměry celých čísel.

Pro vyčíslování rovnic reakcí, které nejsou redoxní, se někdy doporučuje vypočítávat koeficienty pomocí soustavy rovnic o více neznámých podle následujícího schématu.

Příklad 1:

Sestavte rovnici reakce síranu železitého s hydroxidem amonným. Vzniká málo rozpustný hydroxid železitý a síran amonný.



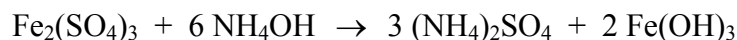
kde a, b, c, d označují koeficienty rovnice. Pro jejich určení si můžeme sestavit následující matematické rovnice:

$$\begin{array}{ll} \text{pro Fe}^{3+} & 2 a = d \\ \text{pro SO}_4^{2-} & 3 a = c \\ \text{pro NH}_4^+ & b = 2 c \\ \text{pro OH}^- & b = 3 d \end{array}$$

Řešením získáme:

$$\begin{array}{l} b = 6 a \\ c = 3 a \\ d = 2 a \end{array}$$

Položíme-li a = 1, dostaneme b = 6, c = 3, d = 2 a rovnice bude mít tvar:



B) Rovnice iontové

Reakce iontových sloučenin můžeme vyjádřit také ve formě iontových rovnic. Těchto rovnic používáme pro zdůraznění průběhu reakce, kdy ze dvou iontů vzniká sloučenina málo disociovaná nebo málo rozpustná. Určení koeficientů iontových rovnic se provádí stejným způsobem jako u rovnic molekulových.

Příklad 2:

Vyjádríte reakci mezi síranem železitým a hydroxidem amonným iontovou rovnicí. Při reakci vzniká nepatrně rozpustný hydroxid železitý a síran amonný. Hydroxid železitý je ve sraženině v molekulové formě a koncentrace Fe^{3+} a OH^- iontů v roztoku je nepatrná, ostatní sloučeniny, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i NH_4OH jsou vesměs dobře disociovány. Tuto skutečnost vyjádříme v rovnici tak, že vzorec hydroxidu železitého píšeme v molekulové formě, ostatní sloučeniny jako disociované:



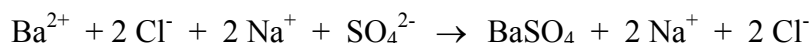
Ionty, které se objevují na obou stranách rovnice, se obvykle uvádějí tak, že rovnice bude mít tvar:



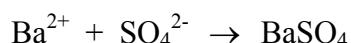
Tato rovnice vyjadřuje skutečnost, že setkají-li se v roztoku ionty Fe^{3+} a ionty OH^- , vzniká vždy málo rozpustný hydroxid železitý, bez ohledu na to, jaké další ionty jsou v roztoku přítomny.

Příklad 3:

Vyjáďřete iontovou rovnicí reakci chloridu barnatého se síranem amonným, při které vzniká málo rozpustný síran barnatý.

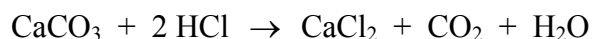


nebo



Příklad 4:

Uhličitan vápenatý reaguje s kyselinou chlorovodíkovou za vzniku chloridu vápenatého, oxidu uhličitého a vody. Vyjádřete tuto reakci molekulovou a iontovou rovnicí.



V iontové rovnici píšeme vzorce CaCO_3 , CO_2 a H_2O ve formě molekulové, protože se jedná v prvním případě o sloučeninu ve vodě nepatrně rozpustnou, CO_2 je plyn a H_2O je disociována pouze nepatrně.

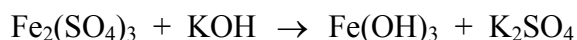


nebo



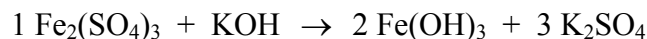
Příklad 5:

Síran železitý reaguje s hydroxidem draselným, vzniká hydroxid železitý a síran draselný.

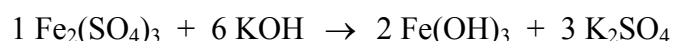


Zvolíme stechiometrický koeficient u síranu železitého např. 1 (je velmi účelné zapisovat jednotkové stechiometrické koeficienty do rovnice, v konečné formulaci se však vždy vynechávají).

Bilanci atomů železa a síry doplníme koeficient u $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a K_2SO_4 a získáme



Z porovnání počtu atomů draslíku na obou stranách rovnice dostaneme koeficient u KOH



Správnost řešení zkontrolujeme porovnáním počtu atomů vodíku (na obou stranách 6) a kyslíku (na obou stranách 18).

Příklad 6:

Antimonitá sůl reaguje se sirovodíkem ve vodném roztoku, vzniká sulfid antimonitý.

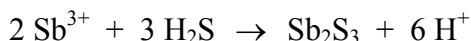


Bilance atomů Sb a S:



Součet nábojů levé strany rovnice je 6, vpravo je 0. Na pravé straně chybí atomy H.

Bilanci lze vyrovnat takto:

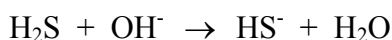


Proton H^+ není schopen samostatné existence, v kapalně vodě je proto vždy asociován s molekulami vody a tvoří oxoniový iont H_3O^+ . Toto však není nezbytné vyjadřovat v rovnici.

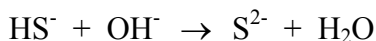
Vyrovnání nábojů by bylo možné uskutečnit jiným způsobem. Na levou stranu bychom mohli připsat ionty OH^- a na pravou stranu uvést vodu.



Rovnice splňuje podmínky správného vyčíslení a je formálně správná. Námitku lze vznést z chemického hlediska. Rovnice vyjadřuje, že je nutné pracovat v alkalickém prostředí. Mimo to se na levé straně vyskytuje molekula H_2S a ion OH^- , které nejsou schopny existovat v roztoku ve vyšších koncentracích vedle sebe, protože spolu okamžitě reagují dle rovnice



a při vyšších koncentracích děj pokračuje



Proto dáváme přednost původní formulaci rovnice. Tento příklad ukazuje, že volba nejpřesnější formulace je věcí hlubších znalostí chemických principů a chemie vůbec.

11.3.2. Rovnice oxidačně – redukční

Při úpravě rovnic oxidačně redukčních reakcí využíváme toho, že v rovnici počty přijímaných elektronů u redukovaných látek musí odpovídat počtu předávaných elektronů u látek oxidovaných. Z poměru vyměňovaných elektronů lze pro látky s prvky, které v průběhu reakce redoxní stupeň změnily, stechiometrické koeficienty odvodit; pro ostatní látky se koeficienty vypočtou bilancováním. Při vyčíslování rovnic redoxních reakcí lze pro většinu případů volit následující postup:

Po zápisu reakčního schématu zjistíme, které prvky se redukují a které se oxidují. Počet předávaných elektronů oxidovaného prvku zapíšeme jako stechiometrický koeficient u látky, která obsahuje redukovaný prvek tak, aby počet atomů redukovaného prvku odpovídal počtu předávaných elektronů u oxidovaného prvku. Zcela analogicky zjistíme stechiometrický faktor pro látku, která obsahuje oxidovaný prvek. Počty vyměňovaných elektronů snadno zjistíme

z rozdílu oxidačních čísel prvků. Poměry rozdílů oxidačních čísel redukováných prvků a oxidovaných prvků lze podle potřeb výpočtu rozšiřovat nebo krátit; dbáme, abychom takto odvozené koeficienty skutečně zapisovali k látkám, které redukovány či oxidovány prvek obsahují. Při výpočtu rozdílu redoxních stupňů je třeba dávat pozor na znaménko oxidačního čísla - zde vznikají nejčastější chyby, např. chloridy (-I) na rozdíl od chlornanů (I).

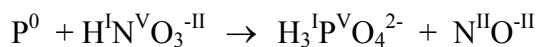
A) úplné rovnice

Příklad 1:

Určete správný poměr reagujících sloučenin při oxidačně – redukční reakci:



Nejdříve se určí, jak se mění čísla jednotlivých prvků během reakce. Oxidační čísla prvků se označí číslicemi.



Z rovnice je patrné, že fosfor zvyšuje své oxidační číslo z 0 na V, tedy se oxiduje, dusík oxidační číslo snižuje z V na II a redukuje se.

1 atom P odevzdává 5 elektronů, 1 atom N přijímá 3 elektrony. Tyto děje lze vyjádřit elektronovými rovnicemi:



Tyto zapíšeme jako koeficienty do rovnice v obráceném poměru tak, aby na obou stranách rovnice byl atom P zastoupen 3 atomy a dusík 5 atomy. Tedy:



Počet molekul vody, vstupujících do reakce, se stanoví tak, aby počet atomů H a O byl stejný na obou stranách rovnice. Rovnice oxidace fosforu kyselinou dusičnou bude mít formu:



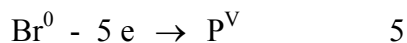
Příklad 2:

Určete koeficienty oxidačně – redukční rovnice:



V reakci se brom oxiduje a mění oxidační číslo z 0 na V, chlor se redukuje a mění své oxidační číslo z +I na -I.

Tyto děje lze vyjádřit elektronovými rovnicemi:



Počty vyměňovaných iontů zapíšeme jako koeficienty do rovnice v obráceném poměru a zkontrolujeme počet H a O.

Rovnice bude mít tvar:

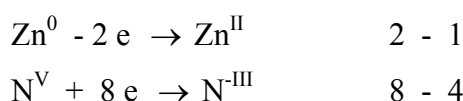


Příklad 3:

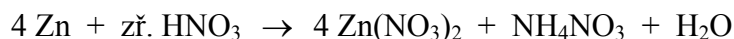
Sestavte úplnou rovnici reakce:



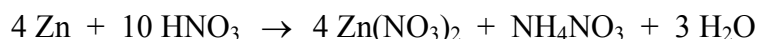
Při reakci se oxiduje zinek o 2 stupně z 0 na II, dusík se redukuje z V na -III. Elektronové schéma reakce:



Podle schématu je k oxidaci osmi (po zkrácení dvěma), tedy čtyř atomů Zn třeba dvou (opět po zkrácení dvěma) - tedy jedna HNO₃, přičemž vzniknou čtyři Zn(NO₃)₂ a jeden NH₄NO₃:

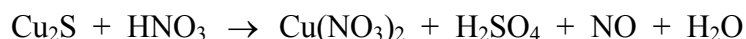


Z této rovnice vidíme, že je do reakce ještě nutno dodat další množství HNO₃ k vytvoření čtyř Zn(NO₃)₂ a jednoho NH₄NO₃, celkem tedy devět HNO₃, které se nezúčastňují oxidačně redukčního procesu (HNO₃ zde působí jednak jako oxidovadlo a další její množství se tu uplatní jako kyselina, která vytváří na pravé straně reakce sůl – dusičnan amonný). Množství vody se určí běžným způsobem. Rovnice bude mít konečný tvar:



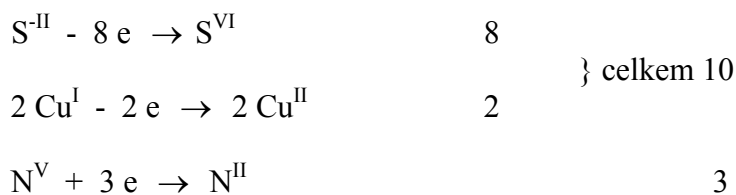
Příklad 4:

Sestavte rovnici reakce:

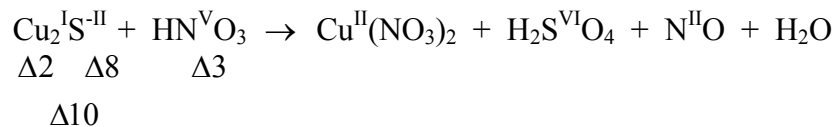


Jak je z rovnice vidět, mění při reakci měď oxidační číslo z I na II, síra z -II na VI, dusík se redukuje z V na II.

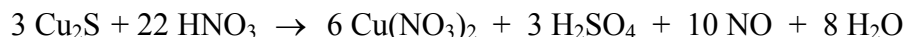
Vyjádřeno elektronovými rovnicemi:



Jiný způsob zápisu výměny elektronů:

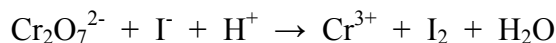


Na oxidaci 3 Cu₂S je třeba 10 HNO₃, přičemž vznikne 6 Cu(NO₃)₂ a 10 NO. Do reakce je tedy nutno přidat ještě dalších 6 x 2, tj. 12 HNO₃. Po určení počtu H₂O, které při reakci vznikají, bude mít rovnice tvar:

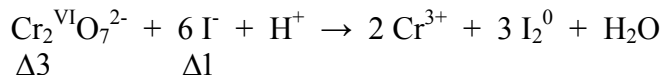


B) Iontové rovnice

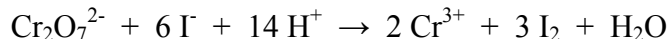
Při vyčíslování iontových rovnic je třeba upozornit ještě na jeden krok: Po zápisu redoxních poměrů jako koeficientů do rovnice je třeba před dalším bilancováním propočítat náboje iontů, jejichž součet musí být na obou stranách rovnice stejný. Např. u iontové reakce



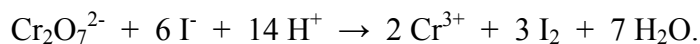
zjistíme rozdíly redoxních stupňů a opačný číselný poměr 3 : 1 po rozšíření na 6 : 2 dosadíme:



načež počty nábojů upravíme násobkem počtu vodíkových kationtů:



a vyčíslení dokončíme obvyklým způsobem na



Úkoly:

A) Určete koeficienty neredoxních rovnic:

1. BiCl₃ + H₂S → Bi₂S₃ + HCl
2. Ca(OH)₂ + HNO₃ → Ca(NO₃)₂ + H₂O
3. Ca₃(PO₄)₂ + H₂SO₄ → CaSO₄ + H₃PO₄
4. Ba(NO₃)₂ + (NH₄)₂SO₄ → BaSO₄ + NH₄NO₃
5. AlF₃ + NaF → Na₃AlF₆
6. FeSO₄ + KCN → K₄[Fe(CN)₆] + K₂SO₄
7. As₂S₃ + NH₄SH + NH₄OH → (NH₄)₃AsS₃ + H₂O
8. SO₃²⁻ + H⁺ → SO₂ + H₂O
9. Cu²⁺ + Cl⁻ → [CuCl₄]²⁻
10. Fe²⁺ + PO₄³⁻ → Fe₃(PO₄)₃

B) Sestavte úplné rovnice oxidačně – redukční:

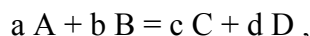
11. HI + H₂SO₄ → I₂ + H₂S + H₂O
12. S + HNO₃ → H₂SO₄ + NO

13. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
14. $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
15. $\text{FeSO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
16. $\text{FeCl}_3 + \text{SnCl}_2 \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{SnCl}_4$
17. $\text{PbO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
18. $\text{I}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HIO}_3 + \text{HCl}$
19. $\text{MnO}_2 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
20. $\text{KMnO}_4 + \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
21. $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
22. $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
23. $\text{Cd} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
24. $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
25. $\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$
26. $\text{NaCrO}_2 + \text{NaClO} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
27. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{I}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
28. $\text{MnO}_4^- + \text{Cl}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
29. $\text{SO}_3^{2-} + \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{Fe}^{2+}$
30. $\text{NO}_2^- + \text{H}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$
31. $\text{MnO}_4^- + \text{NO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$

11.3.3. Výpočty z chemických rovnic

Chemické rovnice nejen specifikují reaktanty a produkty, ale podávají zároveň informaci o vztazích mezi látkovým množstvím reagujících látek. Tuto informaci lze získat pouze z úplně vyčíslené chemické rovnice (viz kap. 12.3.1 - 3.).

Základem stechiometrických výpočtů (výpočtů z chemických rovnic) je správně vyčíslená chemická rovnice, neboť vyjadřuje látkovou bilanci chemické reakce. Platí, že **poměr stechiometrických koeficientů zúčastněných složek je stejný jako poměr jejich látkového množství**. Zapišeme-li obecně chemickou rovnici:



pak platí:

$$a : b : c : d = n(A) : n(B) : n(C) : n(D)$$

Z chemických rovnic můžeme vypočítat množství látek vstupujících do reakce či při reakci vznikajících. Nejčastěji vypočítáváme hmotnost jednotlivých látek, v případě plynného (kapalného) skupenství i jejich objem, případně i další veličiny jako např. koncentraci, hmotnostní (objemový, molární) zlomek, hustotu.

Pokud nejsou u reakce uvedené specifické reakční podmínky, předpokládáme, že probíhá za standardních podmínek, tj. při tlaku $p^0 = 101\,325 \text{ Pa}$, teplotě $T^0 = 273,15 \text{ K}$ a molárním objemu $V_m^0 = 22,41 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Při výpočtech je vhodné dodržovat následující postup řešení:

- Sestavení a vyčíslení chemické rovnice
- Určení vhodné dvojice látek, z nichž první musí být popsána dostatečným množstvím údajů a druhá je ta, u níž veličinu hledáme
- Pro zvolenou dvojici látek určit z chemické rovnice vzájemný molární poměr
- Sestavení vhodných úměr a vztahů pro hledané veličiny
- Vlastní výpočet

Je nutné věnovat pozornost tomu, aby se látková množství reakčních komponent vyjadřovala vhodnými způsoby vždy v závislosti na jejich povaze.

1. Máme-li pevnou látku, pak její látkové množství

$$n = \frac{m}{M}$$

kde

m hmotnost látky v g

M molární hmotnost v g/mol.

2. Máme-li látku rozpuštěnou v roztoku o dané látkové koncentraci, vyjádříme její množství ze vztahu:

$$n = c \cdot V$$

kde

c látková koncentrace v mol/l

V objem roztoku v l

Pokud je koncentrace uvedena např. pomocí hmotnostního zlomku w a známe-li i její hustotu ρ v g/cm^3 , můžeme látkové množství rozpuštěné látky vyjádřit vztahem

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1000 \cdot V \cdot \rho \cdot w}{M}$$

3. Máme-li látku plynnou, vyjádříme látkové množství pomocí objemu (za standardních podmínek)

$$n = \frac{V^0}{V_m^0}$$

kde

V^0 objem plynné látky za st. p. v l

V_m^0 molární objem za st. p., tj. hodnota $22,4 \text{ dm}^3/\text{mol}$

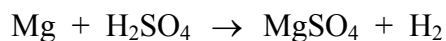
Příklad 1:

Kolik g hořčíku je třeba k přípravě 50 g MgSO_4 ?

$A_r(\text{Mg}) = 24,32$

$M_r(\text{MgSO}_4) = 120,39$

Nejdříve sestavíme a vyčíslíme rovnici:



A) *Výpočet pomocí úměry*

Z rovnice vidíme, že pro přípravu 1 molu MgSO_4 , tj. 120,39 g, je třeba 1 mol Mg, tj. 24,32 g. Z přímé úměry potom vypočítáme množství Mg potřebné pro přípravu 50 g MgSO_4 .

$$\begin{array}{l} 24,32 \text{ g Mg} \dots\dots\dots 120,39 \text{ g MgSO}_4 \\ x \text{ g Mg} \dots\dots\dots 50,00 \text{ g MgSO}_4 \end{array}$$

$$x = \frac{24,32 \cdot 50,00}{120,39} = 10,10 \text{ g Mg}$$

B) *Výpočet ze vztahu* – molární poměr hořčíku a síranu hořečnatého je 1:1. Obě sloučeniny jsou zde charakterizovány jako pevné, takže jejich látková množství vyjádříme pomocí hmotností a dosadíme:

$$n(\text{Mg}) = n(\text{MgSO}_4)$$

$$\frac{m}{M}(\text{Mg}) = \frac{m}{M}(\text{MgSO}_4)$$

$$m(\text{Mg}) = \frac{24,32 \cdot 50,00}{120,39} = 10,10 \text{ g}$$

K přípravě 50 g MgSO_4 je třeba 10,10 g Mg.

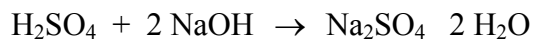
Příklad 2:

Kolik g 20%ní kyseliny sírové je třeba pro neutralizaci 50 g hydroxidu draselného?

$$M_r(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,08$$

$$M_r(\text{NaOH}) = 40,00$$

Reakce probíhá podle rovnice:



A) *výpočet pomocí úměry*

Pro neutralizaci 80 g NaOH (reagují 2 moly NaOH s jedním molem H_2SO_4) je zapotřebí 98,08 g H_2SO_4 100%.

$$\begin{array}{l} 80 \text{ g NaOH} \dots\dots\dots 98,08 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \\ \uparrow \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \uparrow \\ 50 \text{ g NaOH} \dots\dots\dots x \text{ g H}_2\text{SO}_4 \end{array}$$

$$x = \frac{50 \cdot 98,08}{80} = 61,30 \text{ g H}_2\text{SO}_4$$

Z nepřímé úměry se pak vypočítá odpovídající množství 20%ní H_2SO_4 .

$$\begin{array}{r}
 \uparrow \\
 100\% \text{ní } \text{H}_2\text{SO}_4 \dots\dots\dots 61,30 \text{ g} \\
 \downarrow \\
 \underline{20\% \text{ní } \text{H}_2\text{SO}_4 \dots\dots\dots x \text{ g}} \\
 x = \frac{61,30 \cdot 100}{20} = 306,5 \text{ g}
 \end{array}$$

B) *výpočet ze vztahu* – v rovnici hledáme nejjednodušší molární poměr: látkové množství kyseliny sírové ku látkovému množství hydroxidu sodného je v poměru 1 : 2. Obě sloučeniny jsou zde charakterizovány jako pevné, takže jejich látková množství vyjádříme pomocí hmotností a dosadíme

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{n}{2}(\text{NaOH}) \Rightarrow 2n(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{NaOH})$$

$$2 \cdot \frac{m}{M}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m}{M}(\text{NaOH})$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{50 \cdot 98,08}{2 \cdot 40} = 61,30 \text{ g}$$

Kyselina sírová je požadována 20%, proto pomocí nepřímé úměry dopočítáme její množství.

$$\begin{array}{r}
 \uparrow \\
 61,30 \text{ g} \dots\dots\dots 100\% \text{H}_2\text{SO}_4 \\
 \downarrow \\
 \underline{x \text{ g} \dots\dots\dots 20\% \text{H}_2\text{SO}_4} \\
 x = \frac{61,30 \cdot 100}{20} = 306,5 \text{ g}
 \end{array}$$

K reakci je třeba 306,5 g 20% H₂SO₄.

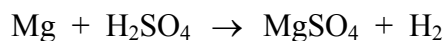
Příklad 3:

Kolik l vodíku vznikne při reakci 10 g Mg s H₂SO₄?

A_r(Mg) = 24,32

Podle Avogadrova zákona stejné objemy různých plynů za stejných podmínek obsahují stejný počet molekul. 1 mol ideálního plynu zaujímá za standardních podmínek (0°C, 101,325 kPa) objem 22,4 l.

Na základě tohoto zákona lze snadno vypočítat objem reagujících nebo při reakci vznikajících plynů. Při reakci 1 molu hořčíku s kyselinou sírovou vznikne 1 mol vodíku, tj. 22,4 l:



A) *výpočet pomocí úměry*

Z úměry se pak vypočte objem vodíku, vznikajícího při reakci 10 g Mg s odpovídajícím množstvím H₂SO₄.

$$\begin{array}{l} 24,32 \text{ g Mg} \dots\dots\dots 22,4 \text{ l H}_2 \\ 10,00 \text{ g Mg} \dots\dots\dots x \text{ l H}_2 \\ \hline \end{array}$$

$$x = \frac{10,00 \cdot 22,4}{24,32} = 9,22 \text{ l H}_2$$

B) výpočet pomocí vztahu

Ve vztahu hořčíku k uvolněnému vodíku jsou látková množství stejná.

$$n(\text{Mg}) = n(\text{H}_2)$$

Vodík je látkou plynou, takže látkové množství vyjádříme pomocí jeho objemu:

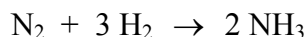
$$\frac{m}{M}(\text{Mg}) = \frac{V^0}{V_m}(\text{H}_2)$$

$$V^0(\text{H}_2) = \frac{10,00 \cdot 22,4}{24,32} = 9,22 \text{ l}$$

Při reakci 10 g hořčíku vzniká 9,22 l vodíku.

Příklad 4:

Amoniak se vyrábí přímou syntézou dusíku a vodíku podle rovnice:



Vypočtete, kolik l vodíku a kolik l dusíku je třeba pro přípravu 50 l amoniaku. Podle rovnice reagují 3 moly vodíku s 1 molem dusíku za vzniku 2 molů amoniaku.

A) výpočet pomocí úměry

$$\begin{array}{ll} z \ 1. \ 22,4 \text{ l N}_2 \text{ vznikne} & 2. \ 22,4 \text{ l NH}_3 \\ z \ 3. \ 22,4 \text{ l H}_2 \text{ vznikne} & 2. \ 22,4 \text{ l NH}_3 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 22,4 \text{ l N}_2 \dots\dots\dots 44,8 \text{ l NH}_3 \\ x \text{ l N}_2 \dots\dots\dots 50 \text{ l NH}_3 \\ \hline \end{array}$$

$$x = \frac{50 \cdot 22,4}{44,8} = 25 \text{ l N}_2$$

$$\begin{array}{l} 62,7 \text{ l H}_2 \dots\dots\dots 44,8 \text{ l NH}_3 \\ x \text{ l H}_2 \dots\dots\dots 50 \text{ l NH}_3 \\ \hline \end{array}$$

$$x = \frac{50 \cdot 67,2}{44,8} = 75 \text{ l H}_2$$

B) výpočet ze vztahu – v rovnici hledáme molární poměry. Všechny složky jsou zde charakterizovány jako plynné, takže jejich látková množství vyjádříme pomocí objemů a dosadíme:

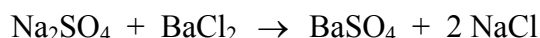
$$\begin{aligned} \text{N}_2: \quad n(\text{N}_2) &= \frac{n}{2}(\text{NH}_3) \Rightarrow 2n(\text{N}_2) = n(\text{NH}_3) \\ \frac{n}{3}n(\text{H}_2) &= \frac{n}{2}(\text{NH}_3) \Rightarrow 2n(\text{N}_2) = 3n(\text{NH}_3) \\ 2 \cdot \frac{V}{22,4}(\text{N}_2) &= \frac{V}{22,4}(\text{NH}_3) \\ V &= \frac{50 \cdot 22,4}{2 \cdot 22,4} = 25 \text{ l N}_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{H}_2: \quad \frac{n}{3}n(\text{H}_2) &= \frac{n}{2}(\text{NH}_3) \Rightarrow 2n(\text{H}_2) = 3n(\text{NH}_3) \\ 2 \cdot \frac{V}{22,4}(\text{H}_2) &= 3 \cdot \frac{V}{22,4}(\text{NH}_3) \\ V &= \frac{3 \cdot 50 \cdot 22,4}{2 \cdot 22,4} = 75 \text{ l H}_2 \end{aligned}$$

K přípravě 50 l amoniaku je třeba 25 l dusíku a 75 l vodíku.

Příklad 5:

Při reakci síranu sodného s chloridem barnatým vzniká nepatrně rozpustný BaSO₄ podle rovnice:



Bylo smícháno 50 g 10%ního roztoku Na₂SO₄ se 100 g 10%ního roztoku BaCl₂. Vypočtete výtěžek reakce, a která z výchozích látek je v přebytku a o kolik?

$$M_r(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142,05$$

$$M_r(\text{BaCl}_2) = 208,27$$

$$M_r(\text{BaSO}_4) = 233,39$$

Známe-li množství obou výchozích látek a hledáme *výtěžek produktu* (běžný případ při výpočtu teoretického výtěžku v laboratorních cvičeních), musíme si nejdříve položit otázku – ze které výchozí látky budeme výtěžek zjišťovat. Jsou-li všechny látky v přesném stechiometrickém poměru daném rovnicí, můžeme výtěžek vypočítávat z kterékoli z nich. Někdy ale mohou být některé látky vzaty do reakce v nadbytku. V tomto případě nemůžeme výtěžek na takovou látku vztahovat, protože ta úplně nereaguje.

Výtěžek reakce, tj. množství produktu, určuje vždy látka, které je stechiometricky nejméně. To znamená nikoli nejméně podle její hmotnosti, ale podle látkového množství v závislosti na stechiometrických koeficientech reakce.

Látková množství výchozích látek jsou:

$$n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{m \cdot w}{M} = \frac{50 \cdot 0,1}{142,05} = 0,0352 \text{ mol}$$

$$n(\text{BaCl}_2) = \frac{m \cdot w}{M} = \frac{100 \cdot 0,1}{208,27} = 0,048 \text{ mol}$$

Podle uvedené chemické reakce jsou látková množství všech látek stejná:

$$n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = n(\text{BaCl}_2) = n(\text{BaSO}_4)$$

Na 0,0352 molu Na_2SO_4 bychom tedy potřebovali stejné látkové množství BaCl_2 . Protože BaCl_2 je ve skutečnosti více, zůstane jeho část po spotřebování veškerého Na_2SO_4 nezreagována a nepodílí se na tvorbě produktu. Výtěžek BaSO_4 musíme proto počítat z látkového množství Na_2SO_4 .

$$n(\text{BaSO}_4) = n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,0352 \text{ mol}$$

$$0,0352 = \frac{m}{233,39}$$

$$m(\text{BaSO}_4) = 8,21 \text{ g}$$

v přebytku je tedy BaCl_2 – nezreagováno zůstane $0,048 - 0,0352 = 0,0128 \text{ mol BaCl}_2$

$$m(\text{nezreag. BaCl}_2) = 0,0128 \cdot 208,27 = 2,67 \text{ g}$$

Výtěžek reakce je 8,21 g BaSO_4 , nezreagováno zůstane 2,67 g BaCl_2 .

Úkoly:

1. Uhličitan vápenatý se rozkládá teplem za vzniku oxidu vápenatého a oxidu uhličitého. Vypočtete, jaké množství oxidu vápenatého a kolik litrů oxidu uhličitého vznikne rozkladem 500 kg vápence, který obsahuje 95% CaCO_3 .
2. Žiháním hydroxidu železitého vzniká Fe_2O_3 a voda. Vypočtete, kolik g Fe_2O_3 vznikne ze 2,5 g $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
3. Vypočtete kolik g hydroxidu draselného a kolik g kyseliny trihydrogenfosforečné je třeba k přípravě 30 g dihydrogenfosforečnanu draselného.
4. Vypočtete množství chloridu barnatého a chromanu draselného, potřebná k přípravě 10 g chromanu barnatého.
5. Vypočtete, jaké množství $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ je třeba k přípravě Mohrovy soli $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
6. Určete, kolik litrů sulfanu vznikne při reakci 150 g sulfidu železnatého s kyselinou chlorovodíkovou a kolik g 36%ní HCl je třeba do reakce dodat.
7. Jaké množství manganistanu draselného je zapotřebí k oxidaci 15 g FeSO_4 na $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Vypočtete hmotnosti reakčních produktů $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a MnSO_4 .

8. Oxid uhličitý reaguje s hydroxidem vápenatým za vzniku CaCO_3 . Kolik CO_2 je třeba uvést do hydroxidu vápenatého, aby vzniklo 65 g CaCO_3 ?
9. Kolik litrů oxidu uhličitého vznikne spálením 100 g uhlí, které obsahuje 85% C?
10. Roztok, který obsahoval 30 g chloridu barnatého je smísen s 50 g 20%ní kyseliny sírové. Vypočítejte, jaké množství síranu barnatého při reakci vzniklo a zda obě činidla reagovala beze zbytku nebo kterého je nadbytek.
11. Vypočítejte, kolik g 98%ní kyseliny sírové a kolik g hydroxidu draselného je třeba vzít k přípravě 45 g hydrogensíranu draselného.
12. Jaké množství SO_2 v litrech vznikne spálením 100 g síry? Určete objem vzduchu, potřebný k průběhu reakce, obsahuje-li vzduch 21 % obj. kyslíku.
13. Hydrogenuhlíčan sodný reaguje s kyselinou chlorovodíkovou za vzniku NaCl a CO_2 . Vypočítejte, kolik g 30%ní HCl je třeba k reakci s 25 g NaHCO_3 .
14. Dusitan amonný se při zahřívání rozkládá za vzniku dusíku a vody podle rovnice:

$$\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$$
 Vypočítejte, kolik g dusitanu amonného je třeba k přípravě 50 litrů vodíku.
15. Vypočítejte, kolik g hydroxidu sodného je třeba k neutralizaci 50 g 15%ní kyseliny sírové.
16. 40 g CuO zahříváme s 200 g 21%ní H_2SO_4 . Jaké množství CuSO_4 vznikne?
17. Ve 150 ml 10% NH_3 byl absorbován chlorovodík uvolněný z 25 g NaCl . Jaké množství NH_4Cl vzniklo?

11.4. Roztoky

11.4.1. Příprava roztoků, výpočet složení roztoků

Roztoky jsou homogenní soustavy složené ze dvou či více složek. Podle skupenského stavu složek, které roztok tvoří, lze rozlišit roztok pevný (s), kapalný (l) nebo plynný (g). Jako pevné roztoky můžeme označit např. slitiny či směsné krystaly a za plynné roztoky směsi plynů. Nejčastěji se však v chemické praxi setkáváme s kapalnými roztoky, v nichž hlavní složku tvoří voda nebo jiná kapalina tzv. rozpouštědlo a rozpuštěnou látkou může být plyn, kapalina nebo pevná látka. Uvedené příklady se budou týkat pouze kapalných vodných roztoků (voda jako rozpouštědlo).

Nejběžnější a nejužívanější způsoby vyjadřování roztoků jsou tyto:

1. Hmotnostní zlomek (w_A) a hmotnostní procenta (hmot. %).

Hmotnostní zlomek je definován jako podíl hmotnosti složky m_A a celkové hmotnosti směsi m_S (roztoku):

$$w_A = \frac{m_A}{m_A + m_B + m_C \dots + m_Z} = \frac{m_A}{\sum_{i=A}^Z m_i} = \frac{m_A}{m_S}$$

Hmotnostní zlomek je bezrozměrnou veličinou. Součet hmotnostních zlomků všech složek směsi (roztoku) je roven jedné.

Hmotnostní procento je stonásobek hodnoty hmotnostního zlomku.

2. Látkový zlomek (x_A) a látkové procento (mol. %).

Látkový zlomek je definován jako podíl látkového množství složky n_A a celkového látkového množství všech složek směsi (roztoku) n_S :

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C \dots + n_Z} = \frac{n_A}{\sum_{i=A}^Z n_i} = \frac{n_A}{n_S}$$

Látkový zlomek je bezrozměrné číslo a nabývá hodnot od 0 do 1. Součet látkových zlomků všech složek směsi je roven 1.

Látkové procento je stonásobek hodnoty látkového zlomku.

Vzhledem k platnosti Avogadrova zákona je koncentrace ve směsi plynů vyjádřená v látkových procentech číselně rovna koncentraci vyjádřené v objemových procentech (obj. %). Tzn., že např. ve vzduchu obsahujícím 21 obj.% O_2 je jeho molární koncentrace rovněž 21 mol.% a tedy na 100 molů směsi plynů tvořících vzduch připadá 21 molu O_2 .

3. Látková (někdy též molární) koncentrace látky (c_A)

Udává látkové množství rozpuštěné látky A obsažené v celkovém objemu roztoku. Lze ji vyjádřit vztahem:

$$c_A = \frac{n_A}{V_S} \quad \text{mol.l}^{-1}$$

kde

n_A je látkové množství složky A (mol)

V_S je objem roztoku v (l)

Nejčastěji používanou jednotkou je mol.l^{-1} (popř. mol.dm^{-3}). V praxi se často látková koncentrace roztoků pro zjednodušení označuje zkráceným zápisem, př. 1M HCl, což znamená roztok o látkové koncentraci 1 mol.l^{-1} . Často se používá i [M], což je symbol pro mol.l^{-1} látky M.

4. Molalita (μ_A)

Vyjadřuje látkové množství složky A vztahené na hmotnost rozpouštědla (pozor! nikoli roztoku). Je definovaná vztahem:

$$\mu_A = \frac{n_A}{m_R} \quad \text{mol.kg}^{-1}$$

kde

n_A je látkové množství složky A (mol)

m_R je hmotnost rozpouštědla (kg)

V celé řadě výpočtů s roztoky je nutno znát hustotu roztoku, která udává hmotnost jednotkového objemu roztoku a je definována vztahem:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{g.cm}^{-3}$$

kde

m je hmotnost roztoku (g)

V je objem roztoku v (ml)

Pozn.: Pozor na záměnu pojmů molalita (látkové množství vztahované na hmotnost rozpouštědla a molaritu (starší pojem pro látkovou koncentraci = látkové množství vztahované na objem roztoku). Pojem molarita by se používat neměl, jde však o běžnou laboratorní „hantýrku“.

Pro vyjádření hustoty se běžně užívá vedle hlavní jednotky kg.m^{-3} i g.cm^{-3} (zejména používáme-li hmotnosti látek v gramech a objemy v cm^3). Při našich výpočtech v běžných laboratorních podmínkách budeme počítat s hustotou vody $\rho(\text{H}_2\text{O}) \approx 1$.

Příklad 1:

Ve 250 g roztoku je obsaženo 15 g NaCl a 20 g KCl. Vypočítejte hmotnostní zlomek těchto sloučenin v roztoku.

$$w(\text{NaCl}) = \frac{m_A}{m_s} = \frac{15}{250} = 0,06$$

$$w(\text{KCl}) = \frac{m_A}{m_s} = \frac{20}{250} = 0,08$$

Příklad 2:

Kolik g hydroxidu sodného a kolik g vody je třeba pro přípravu 500 g 20%ního roztoku NaOH? Podle definice obsahuje 20%ní roztok 20 g NaOH ve 100 g roztoku.

na 100 g roztoku 20 g NaOH
na 500 g roztoku x g NaOH

$$x = \frac{500 \cdot 20}{100} = 100 \text{ g NaOH}$$

Je třeba 100 g NaOH, zbytek do 500 g, tj. 400 g, je voda.

Příklad 3:

Kolika procentní je roztok, který obsahuje ve 450 g 35 g rozpuštěného chloridu sodného?

A) výpočet pomocí úměry

450 g NaCl 100%
35 g NaCl x %

$$x = \frac{35 \cdot 100}{450} = 7,78$$

B) výpočet pomocí vzorce

$$w = \frac{m_A}{m_s} = \frac{35}{450} = 0,0778$$

$$\text{hmot. \%} = w \cdot 100 = 0,0778 \cdot 100 = 7,78\%$$

Roztok NaCl je 7,78%ní.

Příklad 4:

Je třeba připravit 3 litry 50%ního roztoku hydroxidu sodného. Kolik g NaOH a kolik g vody bude zapotřebí?

$$\rho \text{ (50\%ního NaOH)} = 1,525 \text{ g/cm}^3$$

Nejprve se vypočte hmotnost uvedeného roztoku.

$$m = \rho \cdot V = 3000 \cdot 1,525 = 4575 \text{ g}$$

A) výpočet pomocí úměry

3 litry 50%ního roztoku NaOH mají hmotnost 4575 g, z toho 50% je NaOH a zbytek voda.

$$\begin{array}{l} 4575 \text{ g roztoku} \dots\dots\dots 100\% \\ x \text{ g} \dots\dots\dots 50\% \text{ NaOH} \\ \hline \end{array}$$

$$x = \frac{4575 \cdot 50}{100} = 2287,5 \text{ g}$$

B) výpočet pomocí vzorce

$$0,5 = \frac{m_A}{m_s} = \frac{m_A}{4575} \Rightarrow m = 0,5 \cdot 4575 = 2287,5 \text{ g NaOH}$$

$$m \text{ (H}_2\text{O)} = 4575 - 2287,5 = 2287,5 \text{ g H}_2\text{O}$$

Pro přípravu 3 litrů 50%ního NaOH je třeba navážít 2287,5 g NaOH a stejné množství H₂O.

Příklad 5:

Kolik ml koncentrované (96%ní) kyseliny sírové je třeba k přípravě 250 ml 0,5M roztoku.

$$\rho \text{ (96\% H}_2\text{SO}_4) = 1,835 \text{ g/cm}^3$$

A) výpočet pomocí úměry

Tento roztok obsahuje 0,5 molu H₂SO₄ v 1 litru, tj. $\frac{98,08}{2} = 49,04 \text{ g}$.

$$\begin{array}{l} 1000 \text{ ml} \dots\dots\dots \text{obsahuje } 49,04 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \\ 250 \text{ ml} \dots\dots\dots \text{obsahuje } x \text{ g H}_2\text{SO}_4 \\ \hline \end{array}$$

$$x = \frac{250 \cdot 49,04}{1000} = 12,26 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ (100\%ní)}$$

Dále se pomocí nepřímé úměry přepočte zjištěné množství na 96%ní H₂SO₄:

100%ní H₂SO₄ je zapotřebí 12,26 g
 96%ní H₂SO₄ je zapotřebí x g

$$x = \frac{12,26 \cdot 100}{96} = 12,77 \text{ g (96%ní H}_2\text{SO}_4\text{)}$$

Po přepočtu na objem:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{12,77}{1,835} = 6,96 \text{ ml 96%ní H}_2\text{SO}_4$$

B) výpočet pomocí vzorce

Místo úměry lze s výhodou využít vztahu:

$$m = c \cdot V \cdot M$$

kde

c je látková koncentrace (mol/l)

m je hmotnost kyseliny (g)

V je objem roztoku (l)

$$m = 0,5 \cdot 0,25 \cdot 98,08 = 12,26 \text{ g 100%ní H}_2\text{SO}_4$$

Další postup je totožný s předešlým (viz A).

Pro přípravu roztoku je třeba odměřit 6,96 ml 96%ní H₂SO₄ a objem se doplní destilovanou vodou na 250 ml.

Příklad 6:

Jakou látkovou koncentraci má roztok hydroxidu sodného o hustotě 1,054 g/cm³?

Podle tabulek tato hustota odpovídá roztoku obsahujícímu 5% NaOH.

Ve 100 g roztoku je tedy obsaženo 5 g NaOH. Objem 100 g tohoto roztoku:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{100}{1,054} = 94,88 \text{ ml 5%ního NaOH}$$

A) výpočet pomocí úměry

v 94,88 ml je obsaženo 5 g NaOH
 v 1000 ml je obsaženo x g NaOH

$$x = \frac{1000 \cdot 5}{94,88} = 52,70 \text{ g NaOH}$$

Tato hmotnost se přepočte na počet molů:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{52,70}{40} = 1,32 \text{ mol NaOH}$$

Roztok obsahuje v 1000 ml 1,32 molu NaOH, jeho koncentrace je tedy 1,32 mol/l.

B) výpočet pomocí vzorce

$$c = \frac{m}{V \cdot M} = \frac{5}{94,88 \cdot 10^{-3} \cdot 40} = 1,32 \text{ mol/l}$$

Příklad 7:

Připravte 250 ml roztoku HCl o látkové koncentraci 0,2 mol/l, je-li k dispozici 20%ní HCl o hustotě 1,098 g/cm³.

$M_r(\text{HCl}) = 36,45$

Uvedený roztok obsahuje 0,2 mol HCl v 1000 ml, hmotnost 1 molu HCl = 36,45 g.

Pro přípravu 250 ml roztoku 0,2 M HCl je třeba:

$$m = c \cdot V \cdot M = 0,2 \cdot 0,25 \cdot 36,45 = 1,823 \text{ g 100%ní HCl}$$

Toto množství přepočítáme na 20%ní HCl – nepřímá úměra:

$$\begin{array}{l} 100\%ní \text{ HCl} \dots\dots\dots 1,823 \text{ g} \\ 20\%ní \text{ HCl} \dots\dots\dots x \text{ g} \end{array}$$

$$x = \frac{1,823 \cdot 100}{20} = 9,115 \text{ g 20%ní HCl}$$

Po přepočtu na objem:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{9,115}{1,098} = 8,33 \text{ ml 20%ní HCl}$$

K přípravě roztoku se použije 8,33 ml 20%ní HCl a baňka se doplní dest. vodou na 250 ml.

Příklad 8:

Jaká je látková koncentrace 50%ního roztoku H₂SO₄ o hustotě 1,395 g/cm³?

A) výpočet pomocí úměry

50%ní kyselina sírová obsahuje 50 g H₂SO₄ ve 100 g roztoku .

100 g 50%ní H₂SO₄ má objem:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{100}{1,395} = 71,68 \text{ ml}$$

$$\begin{array}{l} 71,68 \text{ ml 50%ní H}_2\text{SO}_4 \text{ obsahuje} \dots\dots\dots 50 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \\ 1000 \text{ ml 50%ní H}_2\text{SO}_4 \text{ obsahuje} \dots\dots\dots x \text{ g H}_2\text{SO}_4 \end{array}$$

$$x = \frac{1000 \cdot 50}{71,68} = 697,54 \text{ g H}_2\text{SO}_4/1000 \text{ ml roztoku}$$

$$c = \frac{m}{V \cdot M} = \frac{697,54}{1 \cdot 98} = 7,11 \text{ mol/l}$$

B) výpočet pomocí vzorce (odvozeného v kap. 12.4.4.)

$$c = \frac{1000 \cdot \rho \cdot w}{M} = \frac{1000 \cdot 1,395 \cdot 0,5}{98,08} = 7,11 \text{ mol/l.}$$

Látková koncentrace 50%ní H₂SO₄ je 7,11 mol/l.

11.4.2. Ředění, směšování a zahušťování roztoků

V praxi se často setkáváme s potřebou přípravy roztoku určitého složení, máme-li k dispozici roztoky jiného složení.

Složení roztoků lze upravovat přidáním rozpuštěné látky, přidáním či odpařením rozpouštědla nebo smícháním roztoků různého složení. Přidáním rozpuštěné látky či odpařením části rozpouštědla se zvyšuje v roztoku obsah rozpuštěné látky. Přidáním rozpouštědla její obsah naopak klesá.

Pro výpočet potřebného množství směšovaných složek nebo výsledného složení roztoku se používá směšovací rovnice, která vychází z hmotnostní bilance soustavy. Smísíme-li dva roztoky o známém složení, můžeme určit celkovou hmotnost a složení výsledného roztoku dle směšovací rovnice:

$$m_1 \cdot w_1 + m_2 \cdot w_2 = m_3 \cdot w_3$$

kde

m_1, m_2, m_3 jsou hmotnosti jednotlivých roztoků, přičemž platí $m_1 + m_2 = m_3$

w_1, w_2, w_3 jsou hmotnostní zlomky jednotlivých roztoků

Směšovací rovnice se používá jak v případě ředění roztoku čistým rozpouštědlem, kdy $w = 0$, tak i v případě koncentrování roztoku dodatečným rozpuštěním čisté látky, kdy $w = 1$.

Roztoky v laboratorní praxi většinou odměřujeme a jejich množství udáváme objemem. Druhým typem směšovací rovnice je vztah založený na látkové bilanci, tedy:

$$c_1 \cdot V_1 + c_2 \cdot V_2 = c_3 \cdot V_3$$

kde

c_1, c_2, c_3 jsou látkové koncentrace roztoků

V_1, V_2, V_3 jsou objemy roztoků

Pro výpočet látkové koncentrace výsledného roztoku je nutno znát jeho objem nebo mít údaje, ze kterých lze tento objem vypočítat vzhledem k tomu, že obecně neplatí aditivnost objemů. Pouze v případě výpočtů se zředěnými roztoky, jejichž hustota je blízká jedné a u nichž se dá předpokládat, že při míšení nebude docházet k objemové kontrakci, lze s postačující přesností předpokládat, že $V_1 + V_2 = V_3$.

Ke stejným výsledkům dojdeme i při použití „**směšovacího nebo křížového**“ pravidla. Podle tohoto pravidla určíme poměr, ve kterém je třeba smíchat dva roztoky o rozdílné koncentraci, abychom získali žádaný roztok. Při použití směšovacího pravidla se postupuje podle následujícího schématu:

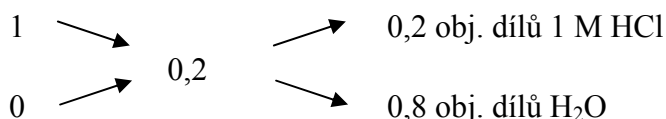
Koncentrace (hmotnostní i látková) základního roztoku A se píše do levého rohu nahoře, koncentrace základního roztoku B do levého rohu dole a koncentrace žádaného roztoku C doprostřed. Ve směru šipek se odečtou od sebe koncentrace a kladné rozdíly se napíší do příslušných rohů. Tato čísla udávají objemové nebo hmotnostní díly příslušných roztoků a zároveň poměr, v jakém je potřeba roztoky smíchat.

Příklad 9:

Kolik ml roztoku HCl o látkové koncentraci 1 mol/l je třeba na přípravu 2 l roztoku HCl o látkové koncentraci 0,2 mol/l?

Máme k dispozici HCl (1 mol/l) a vodu, která má $c = 0$ a máme získat HCl (0,2M).

Dle směšovacího pravidla:



Bude třeba smíchat roztok HCl o látkové koncentraci 1 mol/l s vodou v poměru objemů 0,2 : 0,8. Pro přípravu 2 litrů roztoku HCl je třeba:

1 díl 2 l
 0,2 dílu HCl x l
 0,8 dílu H₂O y l

$$x = \frac{0,2 \cdot 2}{1} = 0,4 \text{ litru HCl}$$

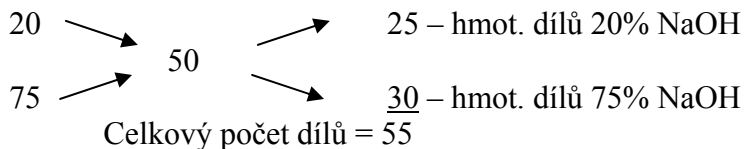
$$y = \frac{0,8 \cdot 2}{1} = 1,6 \text{ litru H}_2\text{O}$$

Pro přípravu uvedeného roztoku bude třeba smíchat 400 ml HCl (1 mol/l) a 1600 ml H₂O.

Příklad 10:

V jakém poměru je nutno smíchat 20%ní NaOH s roztokem 75%ním, abychom získali 300 g 50%ního roztoku NaOH?

A) výpočet pomocí směšovacího pravidla



55 dílů 300 g
 25 dílů x g 20%ního NaOH
 30 dílů y g 75%ního NaOH

$$x = \frac{25 \cdot 300}{55} = 136,4 \text{ g } 20\% \text{ního NaOH}$$

$$y = \frac{30 \cdot 300}{55} = 163,6 \text{ g 75\%ního NaOH}$$

Pro přípravu 300 g 50%ního NaOH je potřeba smístit 136,4 g 20%ního NaOH a 163,6 g 75%ního NaOH.

B) výpočet pomocí směšovací rovnice

$$m_1 \cdot w_1 + m_2 \cdot w_2 = m_3 \cdot w_3$$

$$m_1 \cdot 0,2 + m_2 \cdot 0,75 = 300 \cdot 0,5$$

Máme zde rovnici o dvou neznámých. Převedeme ji na rovnici o jedné neznámé, jelikož platí $m_3 = m_1 + m_2$.

$$(300 - m_2) \cdot 0,2 + m_2 \cdot 0,75 = 300 \cdot 0,5$$

$$m_2 = 163,6 \text{ g 75\%ního NaOH}$$

$$m_1 = 300 - 163,64 = 136,4 \text{ g 20\%ního NaOH}$$

Příklad 11:

Vypočítejte hmotnostní procento kyseliny sírové v roztoku, který byl připraven smícháním 60 g 96%ní kyseliny sírové a 250 g 10%ního roztoku této kyseliny.

Podle směšovací rovnice platí:

$$m_1 \cdot w_1 + m_2 \cdot w_2 = m_3 \cdot w_3$$

$$60 \cdot 0,96 + 250 \cdot 0,10 = (60 + 250) \cdot w_3$$

$$w_3 = 0,27$$

Výsledný roztok kyseliny sírové je 27%ní.

Příklad 12:

Vypočítejte látkovou koncentraci roztoku, který byl připraven smícháním 50 ml roztoku HCl o látkové koncentraci 0,1 mol/l a 10 ml roztoku HCl o látkové koncentraci 0,8 mol/l.

Podle směšovací rovnice platí:

$$c_1 \cdot V_1 + c_2 \cdot V_2 = c_3 \cdot V_3$$

$$0,1 \cdot 50 + 0,8 \cdot 10 = c_3 \cdot 60$$

$$c_3 = 0,216 \text{ mol/l}$$

Výsledný roztok HCl má látkovou koncentraci 0,216 mol/l.

Příklad 13:

Vypočítejte, jaké množství hydroxidu draselného musíme přidat ke 450 ml roztoku KOH o látkové koncentraci 0,15 mol/l, abychom po jeho doplnění dest. vodou na 500 ml získali roztok o látkové koncentraci 0,2 mol/l.

$$M_r(\text{KOH}) = 56,1$$

450 ml KOH (0,15 mol/l) obsahuje
 $m = c \cdot V \cdot M = 0,15 \cdot 0,45 \cdot 56,1 = 3,79 \text{ g KOH}$

500 ml KOH (0,2 mol/l) obsahuje
 $m = c \cdot V \cdot M = 0,2 \cdot 0,5 \cdot 56,1 = 5,61 \text{ g KOH}$

$$5,61 - 3,79 = 1,82 \text{ g čistého KOH}$$

K původnímu roztoku je třeba přidat 1,82 g pevného KOH.

Příklad 14:

Kolik ml vody je třeba přidat ke 475 ml roztoku kyseliny sírové o látkové koncentraci 0,52 mol/l, abychom získali roztok H_2SO_4 o látkové koncentraci 0,5 mol/l?

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

$$0,52 \cdot 475 = 0,5 \cdot V_2$$

$$V_2 = 494 \text{ ml}$$

Původní roztok je třeba zředit na 494 ml, bude tedy třeba k němu přidat $494 - 475 = 19 \text{ ml H}_2\text{O}$.

11.4.3. Přepočty koncentrací

Příklad 1:

Vypočtěte, jaká je látková koncentrace roztoku kyseliny dusičné, obsahujícího 30 hmot.% HNO_3 o hustotě $1,18 \text{ g/cm}^3$.

Nejprve vypočteme hmotnost 1 litru roztoku (m_s) pomocí hustoty roztoku:

$$\rho = \frac{m_s}{V_s} \Rightarrow m_s = \rho \cdot V_s = 1,18 \cdot 1000 = 1180 \text{ g}$$

Potom vypočteme hmotnost rozpuštěné HNO_3 ($m(\text{HNO}_3)$) na základě znalosti $w(\text{HNO}_3)$:

$$w(\text{HNO}_3) = \frac{m(\text{HNO}_3)}{m_s} \Rightarrow m(\text{HNO}_3) = 0,3 \cdot 1180 = 354 \text{ g}$$

Nakonec vypočteme látkové množství obsažené v 1 litru roztoku:

$$n(\text{HNO}_3) = \frac{m(\text{HNO}_3)}{M(\text{HNO}_3)} = \frac{354}{63} = 5,62 \text{ molu HNO}_3$$

Všechny tyto kroky lze shrnout do následujícího vzorce:

$$c = \frac{1000 \cdot \rho \cdot w}{M} \quad [\text{mol/l}]$$

Příklad 2:

40%ní roztok HCl má hustotu 1,198 g/cm³. Určete její látkovou koncentraci, látkový zlomek a molalitu.

$$c = \frac{1000 \cdot \rho \cdot w}{M} = \frac{1000 \cdot 1,198 \cdot 0,40}{36,45} = 13,15 \text{ mol/l}$$

Bilancí ve 100 g roztoku víme, že obsahuje 40 g (tj. 1,097 mol) HCl a 60 g vody (tj. 3,333 mol). Pro látkový zlomek platí:

$$x_i = \frac{n_A}{\sum_{i=A} n_i} = \frac{n_A}{n_s} = \frac{1,097}{1,097 + 3,333} = 0,249$$

a do definice molality lze z bilance provedené ve 100 g roztoku dosadit:

$$\mu_A = \frac{n_A}{m_R} = \frac{1,097}{0,060} = 18,28 \text{ mol/kg}$$

11.4.4. Rozpustnost látek a krystalizace

Při rozpouštění pevné látky v rozpouštědle může dojít k tomu, že se další množství látky již nerozpustí (při konstantní teplotě). Dojde k dosažení rovnováhy mezi danou látkou v pevném stavu a v rozpouštědle. Roztok vzniklý při této rovnováze se nazývá *roztokem nasyceným*. *Nenasycený roztok* obsahuje méně rozpuštěné látky, než je schopno se rozpustit za dané teploty ve zvoleném množství rozpouštědla. Množství rozpuštěné látky v nasyceném roztoku označujeme jako její rozpustnost při dané teplotě.

Rozpustnost látek je maximální množství látky, které se za dané teploty rozpustí v daném rozpouštědle. Rozpustnost závisí na teplotě a musí být vždy doplněna údajem teploty, pro kterou platí. Rozpustnost se obvykle udává v gramech rozpuštěné látky na 100 g rozpouštědla nebo na 100 g roztoku. Závislost rozpustnosti na teplotě bývá též vyjádřena graficky.

Ochlazením nasyceného roztoku se vyloučí část rozpuštěné látky v krystalické formě. Tento proces se nazývá *rušená krystalizace*. Za určitých podmínek může při ochlazení vzniknout roztok přesycený (termodynamicky nestabilní). Přesycený roztok vzniká z nasyceného také odpařováním rozpouštědla.

Děj, při kterém dochází k odpařování rozpouštědla při stejné (laboratorní) teplotě označujeme *volnou krystalizací*. Některé látky se vylučují z roztoků v bezvodém stavu ($w_A = 1$), řada látek však krystaluje ve formě krystalohydrátů ($w_A \neq 1$, hodnotu w_A musíme určit jako podíl molárních hmotností bezvodé látky a krystalohydrátu).

Příklad zápisu rozpustnosti: $s(50^\circ\text{C}) = 26 \text{ g CuSO}_4 / 100 \text{ g vody}$.

Množství rozpuštěné látky, vyloučené z roztoku při ochlazení nasyceného roztoku z teploty vyšší na teplotu nižší se nazývá *výtěžek krystalizace*.

Příklady lze řešit buď pomocí směšovací rovnic, které vycházejí z hmotnostní či látkové bilance, nebo úvahou pomocí úměr.

Hmotnostní bilance je obdobou obráceného tvaru směšovací rovnice:

$$m_1 \cdot w_1 = m_2 \cdot w_2 + m_3 \cdot w_3$$

kde

w_1 je hmotnostní zlomek rozpuštěné látky v nasyceném roztoku při vyšší teplotě

w_2 je hmotnostní zlomek rozpuštěné látky v nasyceném roztoku při nižší teplotě (matečném louhu)

w_3 je hmotnostní zlomek vyloučené látky, při vylučování bezvodých solí je roven 1, u krystalohydrátů je určen podílem molárních hmotností příslušné bezvodé látky a krystalohydrátu

m_1 a m_2 jsou odpovídající hmotnosti příslušných roztoků

m_3 je hmotnost vyloučené látky

Příklad 1:

Vypočítejte výtěžek krystalizace při ochlazení 400 g roztoku dichromanu draselného nasyceného při 60 °C na teplotu 20 °C, jestliže rozpustnost $K_2Cr_2O_7$ při 20 °C je 5 g/100g vody a při 60 °C je 43 g/100g vody.

A) výpočet pomocí úměry

Vydeme z rozdílu rozpustností při 60° a 20 °C, který je $43 - 5 = 38$ g $K_2Cr_2O_7$ /100 g vody a udává množství, které se vyloučí ze 143 g nasyceného roztoku při 60 °C ($mK_2Cr_2O_7 + m H_2O$). Úměrou pak vypočteme množství vyloučené ze 400 g roztoku:

$$\begin{array}{l} \text{z 143 g roztoku získáme} \dots\dots\dots 38 \text{ g } K_2Cr_2O_7 \\ \text{ze 400 g roztoku získáme} \dots\dots\dots \cdot x \text{ g } K_2Cr_2O_7 \end{array}$$

$$x = \frac{400 \cdot 38}{143} = 106,3 \text{ g } K_2Cr_2O_7$$

B) výpočet pomocí směšovací bilanční rovnice

Nejprve vypočteme hmotnostní zlomky rozpuštěné látky při 60° (w_1) a 20 °C (w_2):

$$w_1 = \frac{m^{60}}{m_s} = \frac{43}{143} = 0,3$$

$$w_2 = \frac{m^{20}}{m_s} = \frac{5}{105} = 0,0476$$

Tyto hodnoty dosadíme do bilanční rovnice:

$$m_1 \cdot w_1 = m_2 \cdot w_2 + m_3 \cdot w_3$$

$$400 \cdot 0,3 = m_2 \cdot 0,0476 + m_3 \cdot 1$$

Protože $m_2 + m_3 = 400$, dosadíme za $m_2 = 400 - m_3$

$$400 \cdot 0,3 = (400 - m_3) \cdot 0,0476 + m_3$$

$$m_3 = 106,3 \text{ g}$$

Výtěžek krystalizace po ochlazení 400 g nasyceného roztoku z 60 °C na 20 °C je 106,3 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Příklad 2:

Vypočítejte hmotnost pentahydrátu síranu měďnatého, který se vyloučí při ochlazení 450 g roztoku nasyceného při teplotě 80 °C, ze kterého se po ochlazení na teplotu 10 °C vyloučí 150 g. Rozpustnost bezvodého síranu měďnatého při 80 °C = 55 g CuSO_4 / 100 g vody a rozpustnost při 10 °C = 17,4 g CuSO_4 / 100 g vody.

$$M_r(\text{CuSO}_4) = 159,61$$

$$M_r(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 249,71$$

Nejprve vypočteme hmotnostní zlomky za použití relativních molárních hmotností:

$$w_1 = \frac{m^{80}(\text{CuSO}_4)}{m_s} = \frac{55}{155} = 0,3548$$

$$w_2 = \frac{m^{10}(\text{CuSO}_4)}{m_s} = \frac{17,4}{117,4} = 0,1482$$

$$w_3 = \frac{M_{\text{CuSO}_4}}{M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}} = \frac{159,61}{249,71} = 0,6392$$

Tyto hodnoty dosadíme do bilanční rovnice:

$$m_1 \cdot w_1 = m_2 \cdot w_2 + m_3 \cdot w_3, \text{ přičemž } m_2 + m_3 = 450$$

$$450 \cdot 0,3548 = (450 - m_3) \cdot 0,1482 + m_3 \cdot 0,6392$$

$$m_3 = 189,35 \text{ g}$$

Výtěžek krystalizace je 189,35 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

Úkoly:

1. Vyjádřete v hmotnostních procentech složení roztoku, který byl připraven rozpuštěním 350 g NH_4NO_2 ve 2,5 kg H_2O .
2. Jaké množství NaCl a kolik vody je třeba vzít k přípravě 200 g 7%ního roztoku?
3. Kolik g hydroxidu sodného je třeba k přípravě 2 litrů 30%ního roztoku, jehož hustota je 1,33 g/cm³?
4. Kolik ml vody je třeba přidat k 50 ml 30%ního KOH o hustotě 1,23 g/cm³, aby vznikl 8%ní roztok?
5. Kolik hmot. % HCl bude obsahovat roztok HCl , jestliže přidáme ke 300 ml 36%ní HCl (o hustotě 1,18 g/cm³) 200 ml vody?

6. K neutralizaci 50 g 20%ního roztoku NaOH bylo spotřebováno 120 g roztoku HCl. Vypočtete hmotnostní procento HCl v tomto roztoku.
7. Kolik ml 36%ní HCl o hustotě $1,18 \text{ g/cm}^3$ je třeba k přípravě 500 ml roztoku HCl o látkové koncentraci $0,1 \text{ mol/l}$?
8. Určete látkovou koncentraci roztoku, který obsahuje v 500 ml 10 g NaCl.
9. Jaká je látková koncentrace roztoku, který obsahuje 13 g KOH ve 200 ml roztoku?
10. Určete látkovou koncentraci 30%ní kyseliny trihydrogenfosforečné (o hustotě $1,18 \text{ g/cm}^3$).
11. Kolik ml roztoku H_2SO_4 o látkové koncentraci 1 mol/l je třeba vzít k přípravě 500 ml 5%ního roztoku o hustotě $1,03 \text{ g/cm}^3$?
12. Určete obsah NaOH v roztoku, který vznikne smícháním 30 g 50%ního NaOH a 20 g 10%ního NaOH.
13. Ke 125 g 10%ního roztoku dusičnanu sodného bylo přidáno 15 g této látky. Vypočtete hmotnostní procento NaNO_3 ve výsledném roztoku.
14. Vypočtete koncentraci roztoku, který vznikl smísením 100 ml roztoku H_2SO_4 o látkové koncentraci $0,2 \text{ mol/l}$ a 50 ml roztoku H_2SO_4 o látkové koncentraci $0,1 \text{ mol/l}$.
15. V jakém poměru je třeba smíchat roztoky o koncentraci 1 mol/l a $0,2 \text{ mol/l}$, abychom získali roztok o látkové koncentraci $0,5 \text{ mol/l}$?
16. Vypočtete, kolik vody je třeba přidat ke 470 ml roztoku HCl o látkové koncentraci $0,8 \text{ mol/l}$, aby vznikl roztok HCl o látkové koncentraci $0,5 \text{ mol/l}$?
17. Kolik ml roztoku CH_3COOH o látkové koncentraci 2 mol/l bude třeba k přípravě 500 ml roztoku CH_3COOH o látkové koncentraci $0,4 \text{ mol/l}$?
18. Kolik g KMnO_4 je třeba přidat ke 450 ml roztoku KMnO_4 o látkové koncentraci $0,08 \text{ mol/l}$, aby po doplnění na 500 ml vznikl roztok o látkové koncentraci $0,1 \text{ mol/l}$?
19. Kolik ml vody je třeba přidat ke 255 ml roztoku HCl o látkové koncentraci $0,25 \text{ mol/l}$, aby vznikl roztok této kyseliny o látkové koncentraci $0,2 \text{ mol/l}$.
20. Jaký objem 65%ní HNO_3 o hustotě $1,39 \text{ g/cm}^3$ a jaký objem vody je třeba použít na přípravu 2 litrů 40%ní HNO_3 o hustotě $1,246 \text{ g/cm}^3$?
21. Určete hmotnost roztoku nasyceného při teplotě $100 \text{ }^\circ\text{C}$, který byl připraven rozpuštěním 50 g dihydrátu chloridu barnatého. Jaké množství vody bylo použito?
22. Rozpustnost $s(100 \text{ }^\circ\text{C}) = 37 \text{ g BaCl}_2/100 \text{ g roztoku}$.
23. Ve 450 g roztoku je rozpuštěno 60 g $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Vypočítejte hmotnost vody, která se musí z roztoku odpařit, aby zahuštěný roztok byl roztokem nasyceným při $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Rozpustnost $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ při $25 \text{ }^\circ\text{C}$ je $24,4\text{g}/100\text{g}$ vody.
24. Roztok hydroxidu sodného o hustotě $1,4685 \text{ g/cm}^3$ obsahuje 44 hmot.% NaOH. Vyjádřete složení pomocí látkové koncentrace, molality a látkových zlomků obou složek roztoku.
25. Vypočtete látkovou koncentraci 28%ního roztoku H_2SO_4 o hustotě $1,2023 \text{ g/cm}^3$.
26. 45 g CaCl_2 bylo rozpuštěno ve vodě za vzniku 300 ml roztoku o hustotě $1,13 \text{ g/cm}^3$. Vyjádřete koncentraci roztoku hmotnostním zlomkem, látkovým zlomkem a látkovou koncentrací.

11.5. Disociace vody, pH

Čistá voda je jen nepatrně disociována. Tento proces vyjadřuje tzv. autoprotolýza vody:



Rovnovážná disociační konstanta této reakce je dána vztahem:

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

V 1 l vody je při 25 °C 55,6 molů vody. H_3O^+ – je zjednodušený zápis pro hydratovaný proton – lépe H^+ (aq).

Stupeň disociace vody je velmi malý a počet molů nedisociované vody je prakticky rovný celkovému počtu molů vody. Rovnovážnou koncentraci vody $[\text{H}_2\text{O}]$ lze proto považovat za konstantu a platí vztah:

$$K_V = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

Konstanta K_V se nazývá iontový součin (produkt) vody. Její hodnota je závislá především na teplotě a při teplotě 25 °C má hodnotu $1,02 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{dm}^{-6}$.

Z rovnice platí, že $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$, takže pro čistou vodu platí:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Koncentrace $[\text{H}_3\text{O}^+]$ se většinou pro usnadnění výpočtů vyjadřuje ve formě tzv. Sørensenova vodíkového exponentu pH, který je definován vztahem:

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

kde a_i je aktivita, relativní a bezrozměrná aktivní koncentrace látky i .

Ve zředěných roztocích lze aktivitu a ztotožnit s koncentrací a lze psát:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Analogicky platí:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

Dosazením za K_V a úpravou dostaneme vztah:

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

V praxi se místo výrazu $[\text{H}_3\text{O}^+]$ používá symbol $[\text{H}^+]$, oba výrazy jsou pro výpočty totožné.

11.5.1. Určení pH ze známé koncentrace vodíkových iontů

Příklad 1:

Stanovte pH roztoku, jehož koncentrace vodíkových iontů $[H^+] = 0,004 \text{ mol/l}$.

$$\text{pH} = -\log [H^+] = -\log 0,004 = 2,40$$

Příklad 2:

Vypočítejte pH roztoku, který má koncentraci $[OH^-] = 0,02 \text{ mol/l}$.

$$\text{pOH} = -\log [OH^-] = -\log 0,02 = 1,70$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,699 = 12,3$$

Příklad 3:

Určete pH roztoku HCl o látkové koncentraci $0,02 \text{ mol/l}$, předpokládáme-li její úplnou disociaci. HCl disociuje dle rovnice:



Proto je látková koncentrace číselně shodná s $[H^+]$.

$$\text{pH} = -\log [H^+] = -\log 0,2 = 1,7$$

Příklad 4:

Určete pH roztoku CH_3COOH o látkové koncentraci $0,1 \text{ mol/l}$, je-li disociována ze 6%.

Roztok obsahuje $0,1 \text{ mol/l}$ kyseliny octové, z níž je 6% disociováno na ionty, zbytek (94%) je ve formě CH_3COOH nedisociované.

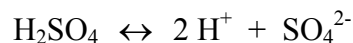
Koncentrace $[H^+]$ tedy bude:

$$[H^+] = 0,06 \cdot 0,1 = 0,006$$

$$\text{pH} = -\log [H^+] = -\log 0,006 = 2,22$$

Příklad 5:

Určete pH roztoku H_2SO_4 o látkové koncentraci $0,02 \text{ mol/l}$. Kyselina sírová patří mezi silné elektrolyty, ve zředěných roztocích je úplně disociována na ionty podle rovnice:



Bude tedy:

$$[H^+] = 2 \cdot 0,02 = 0,04$$

$$\text{pH} = -\log [H^+] = -\log 0,04 = 1,40$$

Příklad 6:

Vypočítejte pH roztoku hydroxidu draselného o koncentraci $0,01 \text{ mol/l}$.

KOH disociuje dle rovnice:



KOH je silný elektrolyt a tedy platí:

$$c(\text{KOH}) = [\text{OH}^-] = 0,01 \text{ mol/l}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

$$\text{pOH} = -\log 0,01 = 2$$

$$\text{pH} = 14 - 2 = 12,00$$

11.5.2. Určení koncentrace vodíkových iontů ze známého pH

Při výpočtu se opět vychází z rovnice:

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

Jde o to, nalézt k danému logaritmu antilogaritmus.

Příklad 7:

Určete koncentraci vodíkových iontů v roztoku, který má pH = 5,3.

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

$$[\text{H}^+] = 10^{-5,3} = 5,01 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

Příklad 8:

Určete koncentraci hydroxidových iontů v roztoku, jehož pH = 12,4.

$$\text{pOH} = 14 - 12,4 = 1,6$$

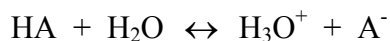
$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-1,6} = 0,025 \text{ mol/l}$$

11.5.3. Výpočet pH roztoků slabých kyselin a zásad

Slabé kyseliny a zásady jsou disociovány jen nepatrně, tzn., že pouze malá část molekul je disociována na kationty a anionty, zbytek zůstává ve formě nedisociovaných molekul.

Disociace slabé jednosytné kyseliny probíhá dle rovnice:



Pro disociační konstantu slabé kyseliny platí vztah:

$$K_A = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

Pro velmi slabou kyselinu (u níž je disociace nepatrná, je koncentrace nedisociovaných molekul HA prakticky rovna analytické koncentraci v mol/l) platí:

$$K_A = \frac{[H_3O^+]^2}{c(HA)}$$

a koncentrace iontů H_3O^+ v roztoku je dána vztahem:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_A \cdot c(HA)}$$

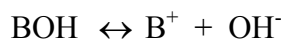
$$\log [H^+] = \frac{1}{2} \log K_A + \frac{1}{2} \log c$$

$$pH = -\log [H^+] = -\frac{1}{2} \log K_A - \frac{1}{2} \log c$$

Po zavedení $pK_A = -\log K_A$:

$$pH = \frac{1}{2} pK_A - \frac{1}{2} \log c$$

Podobným způsobem se postupuje při výpočtu pH slabé jednosytné zásady:



$$pH = 14 - pOH$$

$$pOH = \frac{1}{2} pK_B - \frac{1}{2} \log c$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_B + \frac{1}{2} \log c$$

kde

pK_B je záporný logaritmus disociační konstanty zásady

Vztah mezi disociační konstantou slabé kyseliny a zásady:

$$K_A \cdot K_B = K_V$$

$$K_A = \frac{K_V}{K_B}$$

popř. $pK_A = 14 - pK_B$

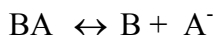
kde

K_V je iontový součin vody.

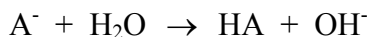
11.5.4. Hydrolýza solí

Většina solí jsou až na malé výjimky silné elektrolyty a jsou tedy ve svých roztocích úplně disociovány na ionty. Jednotlivé ionty pak mohou s molekulami vody reagovat za vzniku příslušných kyselin a zásad. Tento děj se nazývá hydrolýza solí.

1. Sůl silné kyseliny a silné zásady, např. NaCl, ve vodě disociuje na ionty Na^+ a Cl^- , které však dále s vodou nereagují, protože příslušná kyselina (HCl) a zásada (NaOH) jsou dokonale disociovány. Soli silných kyselin a zásad tedy nepodléhají hydrolýze, pH jejich roztoků se bude rovnat pH čisté vody, tj. 7.
2. Rozpustíme-li ve vodě sůl slabé kyseliny a silné zásady, disociace proběhne dle rovnice:



Anion A^- bude reagovat s vodou za vzniku málo disociované kyseliny HA:



Kation silné zásady s vodou reagovat nebude. Hydrolýzou aniontu A^- se zvýší koncentrace OH^- iontů za současného úbytku H^+ iontů. Reakce vodného roztoku bude alkalická.

3. Podobně tomu bude při rozpouštění solí slabé zásady a silné kyseliny. Zde bude hydrolyzovat kation zásady. Jeho hydrolýzou se zvýší koncentrace H^+ iontů. Reakce roztoku bude kyselá.
4. V roztocích solí, tvořených slabou zásadou a slabou kyselinou, dochází k hydrolýze jak kationtu, tak aniontu. pH roztoku bude záviset na hodnotě disociačních konstant kyseliny a zásady. Je-li $K_A = K_B$, bude $\text{pH} = 7$; je-li $K_A > K_B$, bude $\text{pH} < 7$; je-li $K_A < K_B$, bude $\text{pH} > 7$.

Výpočet pH v roztocích solí slabých kyselin a zásad

Pro výpočet pH v roztocích solí slabých kyselin a zásad se používají následující vztahy:

A) *sůl slabé kyseliny a silné zásady*

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{p}K_A + \log c_{\text{solí}})$$

B) *sůl slabé zásady a silné kyseliny*

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} (\text{p}K_B + \log c_{\text{solí}})$$

C) *sůl slabé kyseliny a slabé zásady*

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{p}K_A - \text{p}K_B)$$

přitom platí, že

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

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

Příklad 9:

Vypočtete, jaké pH bude mít roztok octanu sodného o látkové koncentraci 0,3 mol/l. $K_{(\text{CH}_3\text{COOH})} = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

Jedná se o sůl slabé kyseliny a silné zásady, která bude disociována podle rovnice:



Anion CH_3COO^- se hydrolyzuje:



Po dosazení hodnot do rovnice:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{pK}_A + \log c_{\text{soli}})$$

získáme
$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (4,75 - 0,52) = 9,11$$

Příklad 10:

Vypočtete pH roztoku dusičnanu amonného o látkové koncentraci 0,1 mol/l, je-li $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,78 \cdot 10^{-5}$.

Dusičnan amonný disociuje podle rovnice:



Iont NH_4^+ je hydrolyzován:



$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} (\text{pK}_B + \log c_{\text{soli}})$$

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} (4,75 - 1) = 5,12$$

Příklad 11:

Vypočtete pH roztoku mravenčanu amonného. $K_{\text{HCOOH}} = 1,76 \cdot 10^{-4}$; $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,78 \cdot 10^{-5}$.

Jedná se o sůl slabé kyseliny a slabé zásady, výpočet se bude provádět podle vzorce:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{pK}_A - \text{pK}_B)$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (3,75 - 4,75) = 6,50$$

11.5.5. Tlumivé roztoky

Tlumivé roztoky (pufry, ústojné roztoky) jsou roztoky, které přidavkem omezeného množství kyseliny nebo zásady jen málo mění své pH. Tyto roztoky jsou obvykle tvořeny směsí slabé kyseliny nebo zásady a jejich solí se silnou zásadou nebo kyselinou. pH pufrů se vypočte:

1. pro tlumivý roztok, tvořený slabou kyselinou a její solí se silnou zásadou

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{c_{\text{solí}}}{c_{\text{kyseliny}}}$$

2. pro tlumivý roztok, tvořený slabou zásadou a její solí se silnou kyselinou

$$\text{pH} = \text{pK}_V - \text{pK}_B + \log \frac{c_{\text{zásady}}}{c_{\text{solí}}}$$

Z těchto rovnic vyplývá, že přidavkem kyseliny nebo zásady k roztoku pufru se změní pouze hodnota zlomku a tato změna ovlivní hodnotu pH jen velmi málo.

Příklad 12:

Vypočtete pH tlumivého roztoku, který obsahuje roztok CH_3COOH o látkové koncentraci 0,1 mol/l a roztok CH_3COONa o látkové koncentraci 0,05 mol/l.

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{c_{\text{solí}}}{c_{\text{kyseliny}}}$$

$$\text{pH} = -\log 1,8 \cdot 10^{-5} + \log \frac{0,05}{0,1}$$

$$\text{pH} = 4,46$$

Příklad 13:

Vypočtete pH tlumivého roztoku, který vznikla smíšením 250 ml roztoku NH_4OH o látkové koncentraci 0,1 mol/l a 250 ml roztoku NH_4Cl o látkové koncentraci 0,1 mol/l.

$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Smícháním obou roztoků byly koncentrace obou složek ve výsledném roztoku: 0,05 mol/l NH_4OH a 0,05 mol/l NH_4Cl .

$$\text{pH} = \text{pK}_V - \text{pK}_B + \log \frac{c_{\text{zásady}}}{c_{\text{solí}}}$$

$$\text{pH} = 14 + \log 1,8 \cdot 10^{-5} + \log \frac{0,05}{0,05}$$

$$\text{pH} = 9,24$$

Úkoly:

1. Jaké pH bude mít roztok, jehož koncentrace vodíkových iontů $[H^+] = 0,004 \text{ mol/l}$?
2. Jaké pH bude mít roztok, jehož koncentrace vodíkových iontů $[H^+] = 3 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$?
3. Určete pH roztoku, který obsahuje $0,0008 \text{ mol/l OH}^-$.
4. Určete pH roztoku, jehož koncentrace $[OH^-] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$.
5. Určete pH roztoku kyseliny sírové o látkové koncentraci $0,02 \text{ mol/l}$ za předpokladu úplné disociace.
6. Určete pH roztoku kyseliny dusičné o látkové koncentraci $0,005 \text{ mol/l}$ za předpokladu úplné disociace.
7. Jaké pH má roztok hydroxidu sodného o látkové koncentraci $0,02 \text{ mol/l}$, je-li úplně disociován.
8. Jaké pH má roztok hydroxidu vápenatého o látkové koncentraci $0,02 \text{ mol/l}$, je-li disociován z 3,2%.
9. Určete pH roztoku, který obsahuje v 1 litru $0,3 \text{ g H}_2\text{SO}_4$ za předpokladu úplné disociace.
10. Určete pH roztoku, který obsahuje v 1 litru $0,15 \text{ g NaOH}$ za předpokladu úplné disociace.
11. Určete koncentraci vodíkových iontů v roztoku, jehož $\text{pH} = 4,2$.
12. Určete koncentraci vodíkových iontů v roztoku, jehož $\text{pH} = 10,6$.
13. Určete koncentraci vodíkových iontů v roztoku, jehož $\text{pH} = 1,5$.
14. Určete koncentraci hydroxidových iontů v roztoku, jehož $\text{pH} = 8,6$.
15. Určete koncentraci hydroxidových iontů v roztoku, jehož $\text{pH} = 3,2$.
16. Určete pH roztoku kyseliny octové o látkové koncentraci $0,3 \text{ mol/l}$, jejíž disociační konstanta $K_A = 1,75 \cdot 10^{-5}$.
17. Jaké pH bude mít roztok, který vznikne přidáním 5 ml roztoku hydroxidu sodného o látkové koncentraci $0,1 \text{ mol/l}$ do 1000 ml destilované vody.
18. Vypočtete pH roztoku kyseliny benzoové o látkové koncentraci $0,5 \text{ mol/l}$, jejíž disociační konstanta $K_A = 6,6 \cdot 10^{-5}$.
19. Určete pH roztoku, který vznikne smícháním 20 ml hydroxidu sodného o látkové koncentraci $0,01 \text{ mol/l}$ a 50 ml vody.
20. Jaké pH bude mít roztok hydroxylaminu o látkové koncentraci $0,01 \text{ mol/l}$, je-li $K_{\text{NH}_2\text{OH}} = 1,07 \cdot 10^{-8}$.
21. Určete pH roztoku dusitanu sodného o látkové koncentraci $0,3 \text{ mol/l}$, je-li $K_{\text{HNO}_2} = 4 \cdot 10^{-4}$.
22. Vypočtete pH roztoku chloridu amonného o látkové koncentraci $0,02 \text{ mol/l}$, je-li $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,78 \cdot 10^{-5}$.
23. Vypočtete pH roztoku octanu amonného o látkové koncentraci $0,1 \text{ mol/l}$, je-li $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,78 \cdot 10^{-5}$.

11.6. Plynové zákony

Ideální plyn je model, který je používán v kinetické teorii plynů a ve fenomenologické termodynamice. Reálné plyny, například vzduch, se mu přibližují při dostatečně nízkých tlacích a nepřiliš nízkých teplotách, tj. přibližně za normálních podmínek.

Pro ideální plyn platí tyto zákony:

- Avogadrův zákon
- Boyleův-Mariotteův zákon
- Gay-Lussacův zákon
- Charlesův zákon
- Poissonův zákon.

Jedná-li se v zákonech ideálního plynu o závislost dvou fyzikálních veličin, přičemž třetí je konstantní, potom tyto závislosti můžeme vyjádřit graficky. Název křivky, která závislost vyjadřuje, je zpravidla odvozen z veličiny, která je při daném ději v plynu konstantní, například izoterma, izobara, izochora, adiabata.

Ideální plyn se při zahřívání ve stálém objemu rozpíná, čili zvětšuje svůj tlak. Tento jev nazýváme teplotní rozpínavost plynu.

Zahříváme-li ideální plyn při stálém tlaku, potom se zvětšuje objem daného množství plynu. Jev se nazývá teplotní roztažnost plynu.

Z hlediska fenomenologické termodynamiky je **ideální plyn** definován jako plyn, který se řídí přesně Boyleovým-Mariotteovým zákonem a Gay-Lussacovým zákonem a dále, jehož vnitřní energie pro dané látkové množství plynu nezávisí na jeho objemu, ale závisí jen na jeho termodynamické teplotě.

První dva požadavky jsou z hlediska kinetické teorie plynů ekvivalentní, protože oba znamenají, že vzájemné silové působení molekul plynu je zanedbáno, přičemž Boyleův-Mariotteův zákon navíc platí za předpokladu, že vlastní objem molekul je zanedbatelný. Ideální plyn je nazýván také **dokonalý plyn**.

Ideální plyn se tedy přesně řídí:

- Boyleovým-Mariotteovým zákonem,
- Daltonovým zákonem o parciálních tlacích,
- Gay-Lussacovým zákonem o slučování plynů,
- Avogadrovým zákonem.

Reálné plyny (zvané též skutečné plyny) při nepřiliš nízkých teplotách a dostatečně nízkých tlacích, čili zředěné plyny, jsou svými vlastnostmi a chováním blízké ideálnímu plynu. U reálných plynů nezanedbáváme objem molekul a počítáme se vzájemnými interakcemi molekul (viz stavová rovnice reálného plynu).

Normální podmínky jsou podmínky používané pro specifikaci teploty a tlaku:

- **normální teplota** je 273,15 K a
- **normální tlak** je 101,325 kPa.

Je používán také termín **standardní podmínky**

- pro teplotu 298,15 K a
- tlak 101,325 kPa.

Stav látky za uvedených standardních podmínek se nazývá *standardní stav*. K vyznačení, že veličina platí pro soustavu ve standardním stavu, se užívá kroužku umístěného jako horní index vpravo u značky této veličiny, např. p° .

1. Boyleův-Mariotteův zákon platí pouze pro ideální plyny:

Součin tlaku p a objemu V ideálního plynu daného látkového množství je za stálé termodynamické teploty T konstantní.

$$p \cdot V = \text{konst.}$$

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2$$

Zákon platí přibližně pro reálné plyny při dostatečně nízkých tlacích a přiměřeně vysokých teplotách, například za normálních podmínek.

Děj, který probíhá za konstantní teploty, se nazývá izotermický děj a grafická závislost tlaku na objemu se nazývá izoterma.

2. Gay-Lussacův zákon o izobarické roztažnosti plynů:

Při izobarickém ději v ideálním plynu konstantního látkového množství je objem plynu V přímo úměrný jeho termodynamické teplotě T . Matematické vyjádření tohoto zákona:

$$\frac{V}{T} = \text{konst} \qquad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

Děj, který probíhá za konstantního tlaku, se nazývá izobarický děj a grafická závislost objemu na teplotě se nazývá izobara.

Pro reálné plyny platí Gay-Lussacův zákon pouze přibližně.

3. Charlesův zákon je zákon platný pro *izochorický děj*: Při izochorickém ději s ideálním plynem při stálém látkovém množství je tlak plynu p přímo úměrný jeho termodynamické teplotě T :

$$\frac{p}{T} = \text{konst} \qquad \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

Děj, který probíhá za konstantního objemu, se nazývá izochorický děj a grafická závislost tlaku na teplotě izochora.

Pro reálné plyny platí Charlesův zákon jen přibližně; značné odchylky jsou při nízkých teplotách a vysokých tlacích.

4. Poissonův zákon, též *Poissonova rovnice*, je zákon platný pro adiabatický děj probíhající v ideálním plynu.

Jestliže ideální plyn stálého látkového množství adiabaticky mění svůj objem, potom tlak p a objem V splňují vztah:

$$pV^\kappa = \text{konst.},$$

kde $\kappa = \frac{c_p}{c_v}$ je poměr měrných tepelných kapacit.

Pro reálný plyn je poměr měrných kapacit označován jiným symbolem. Křivka zobrazující Poissonův zákon je *adiabata*.

5. Avogadrův zákon

Podle Avogadrova zákona je ve stejných objemech různých plynů za stejných podmínek stejný počet molekul. Jinými slovy: obsahují-li stejné objemy různých plynů při stejné teplotě stejný počet molekul, bude i tlak těchto plynů stejný.

1 mol jakékoliv plynné látky zaujímá za normálních podmínek (tlak 101,25 kPa, teplota 0 °C) objem 22,41 dm³.

Avogadrův zákon nám tedy umožňuje přepočítávat plynné látky podle jejich objemu na počet částic, a protože počet částic umíme přepočítávat na hmotnost, znamená to, že jsme schopni i podle hmotnosti plynu vypočítat, jaký objem za normálních podmínek bude zaujímat, nebo opačně ze známého objemu plynu jsme schopni spočítat, nejen kolik obsahuje částic, ale také kolik váží.

Pro účely výpočtu budeme používat buď trojčlenku, nebo následující vztah:

$$V_m = \frac{V}{n}$$

kde

$V_m = 22,4 \text{ dm}^3/\text{mol}$ = objem jednoho molu plynu za normálních podmínek.

6. Stavová rovnice ideálního plynu

První tři zákony vystihovaly jen dílčí vztahy mezi proměnnými p, T, V (vždy jedna z nich musela být konstantní). Jejich spojením lze získat vztah, který vystihuje obecnou změnu stavu daného množství ideálního plynu. Tento vztah se nazývá stavová rovnice a vyjadřuje funkční závislost stavových veličin.

Platí: $\frac{p \cdot V}{T} = \text{konst}$ $\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2}$

Uvažujeme-li 1 mol ideálního plynu za standardních podmínek, pak po dosazení příslušných hodnot dostaneme číselnou hodnotu konstanty.

$$\frac{p^0 \cdot V_m^0}{T^0} = R \qquad R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Tuto konstantu R označujeme jako univerzální plynová konstanta a její hodnota je stejná pro všechny ideální plyny.

Stavovou rovnici pro jeden mol ideálního plynu pak vyjadřujeme vztahem:

$$p \cdot V_m = R \cdot T$$

Pro libovolné látkové množství n lze stavovou rovnici vyjádřit v neznámějším tvaru:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Po dosazení za $n = \frac{m}{M}$, $n = \frac{N}{N_A}$, $\rho = \frac{m}{V}$ je možné stavovou rovnici ideálního plynu použít k výpočtu molární hmotnosti, hustoty či počtu molekul plynu. Do stavové rovnice vždy dosazujeme základní jednotky soustavy SI.

Příklad 1:

Jaký objem bude zaujímat vzorek plynu při teplotě 45 °C a tlaku 83,2 kPa, je-li jeho objem při teplotě 21 °C a tlaku 98,1 kPa roven 246 cm³ ?

$$\begin{array}{ll} p_1 = 83,2 \text{ kPa} & p_2 = 98,1 \text{ kPa} \\ V_1 = ? & V_2 = 246 \text{ cm}^3 \\ T_1 = 318,15 \text{ K} & T_2 = 294,15 \text{ K} \end{array}$$

Vydeme ze stavové rovnice:

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2}$$
$$V_1 = \frac{98,1 \cdot 246 \cdot 318,15}{294,15 \cdot 83,2} = 314 \text{ cm}^3$$

Vzorek plynu bude zaujímat objem 314 cm³.

Příklad 2:

Objem plynu při teplotě 24 °C a tlaku 104,124 kPa je 10 litru. Vypočtete, jaký bude tlak tohoto plynu při teplotě 50 °C a objemu 20 litrů.

$$\begin{array}{ll} p_1 = 104,124 \text{ kPa} & p_2 = ? \\ V_1 = 10 \text{ l} & V_2 = 20 \text{ l} \\ T_1 = 297,15 \text{ K} & T_2 = 323,15 \text{ K} \end{array}$$

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2}$$
$$p_2 = \frac{104,124 \cdot 10 \cdot 323,15}{297,15 \cdot 20} = 56,6 \text{ kPa}$$

Příklad 3:

Jaký objem bude zaujímat 100 g vodíku při tlaku 303,975 kPa a teplotě 27 °C?

$$M_r(\text{H}_2) = 2 \quad T = 300,15 \text{ K}$$

$$V = \frac{m \cdot R \cdot T}{M \cdot p} = \frac{100 \cdot 8,314 \cdot 300,15}{2 \cdot 303,975} = 410 \text{ litrů}$$

Příklad 4:

Jakou hmotnost zaujímá dusík o objemu 50 dm³ při teplotě 20 °C a tlaku 1,5 MPa ?

$$\begin{aligned} p &= 1,5 \cdot 10^6 \text{ Pa} & V &= 0,05 \text{ m}^3 \\ T &= 293,15 \text{ K} & R &= 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ M(\text{N}_2) &= 28 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol} \end{aligned}$$

$$m = \frac{M \cdot p \cdot V}{R \cdot T}$$

$$m = \frac{0,028 \cdot 1,5 \cdot 10^6 \cdot 0,05}{8,314 \cdot 293,15} = 0,862 \text{ kg}$$

Hmotnost dusíku za uvedených podmínek je 0,862 kg.

Příklad 5:

Vypočítejte molární hmotnost plynné látky skládající se ze síry a kyslíku, jestliže 1 l této látky má při teplotě 20 °C a tlaku 102,135 kPa hmotnost 2,682 g.

Identifikujte ji.

$$\begin{aligned} p &= 1,02135 \cdot 10^5 \text{ Pa} & V &= 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \\ T &= 293,15 \text{ K} & R &= 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ m &= 2,682 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \end{aligned}$$

$$M = \frac{m \cdot R \cdot T}{p \cdot V}$$

$$M = \frac{2,682 \cdot 10^{-3} \cdot 8,314 \cdot 293,15}{1,02135 \cdot 10^5 \cdot 10^{-3}} = 0,064 \text{ kg/mol} = 64 \text{ g/mol}$$

Molární hmotnost plynné látky je 64 g·mol⁻¹ a odpovídá oxidu siřičitému SO₂.

Úkoly:

1. Plyn o objemu 15 litrů má za konstantní teploty tlak 103,99 kPa. Jaký bude objem plynu, zvýší-li se tlak na 120 kPa.
2. 20 litrů plynu bylo v nádobě pod tlakem 113,3 kPa. Jak se změní tlak plynu, zvětší-li se jeho objem na 30 litrů za konstantní teploty?
3. V nádobě je 10 litrů plynu za tlaku 93,32 kPa. Na jaký objem musíme plyn stlačit, aby tlak v nádobě stoupl na 113,3 kPa? Děj probíhá za konstantní teploty.

4. 5 litrů kyslíku necháme rozepnout za konstantní teploty na objem 8 litrů. Jaký byl původní tlak kyslíku, je-li tlak konečný 97,32 kPa?
5. Vypočtěte, jak se změní tlak plynu v nádobě o obsahu 10 litrů, zvýšíme-li jeho teplotu z 20 °C na 30 °C.
6. Jak je třeba ochladit plyn v nádobě o teplotě 50 °C, aby jeho tlak klesl ze 113,32 kPa na 100 kPa?
7. 60 litrů argonu se za stálého tlaku zahřeje z 30 °C na 80 °C. Jaký bude objem plynu při této teplotě?
8. Určitý objem plynu byl ochlazen z 30 °C na 15 °C. Po ochlazení byl objem plynu 150 litrů. Jaký byl objem původní?
9. V nádobě je plyn za tlaku 113,32 kPa při teplotě 30 °C. Na jakou teplotu musíme plyn ohřát, aby se tlak zvýšil na 120 kPa?
10. Jaký objem bude zaujímat za normálních podmínek 400 g dusíku?
11. Jaký objem bude zaujímat za normálních podmínek 40 g methanu?
12. Jak se změní tlak v nádobě, ve které jsou ekvivalentní objem kyslíku a oxidu uhelnatého po proběhnutí reakce, byl-li celkový tlak směsi před reakcí 106,65 kPa?
13. Jeden mol vodíku byl při teplotě 20 °C stlačen na objem 0,5 litru. Jaký bude jeho tlak?
14. Při teplotě 39 °C a tlaku 98,79 kPa váží 0,64 litru plynu 1,73 g. Vypočtěte molekulovou hmotnost plynu.
15. Jakou hmotnost má 100 litrů oxidu uhličitého při teplotě 15°C a tlaku 106,65 kPa?
16. Vypočtěte objem, který zaujme 80 g kyslíku při 17 °C a 151,99 kPa.
17. V nádobě o obsahu 20 litrů je 15 g kyslíku při teplotě 30 °C. Vypočtěte tlak plynu.
18. Plyn při teplotě 40 °C a tlaku 113,32 kPa zaujímá objem 30 litrů. Jaký bude objem plynu za standardních podmínek?
19. Jaká je relativní molekulová hmotnost acetonu, má-li 500 ml par acetonu při 87 °C a tlaku 96 kPa hmotnost 0,93 g?
20. V nádobě o obsahu 15 litrů jsou 4 g dusíku a 2 g kyslíku při teplotě 40 °C. Vypočtěte parciální tlaky obou plynů a celkový tlak směsi.
21. Vzduch obsahuje 21 obj. % kyslíku. Jaký je parciální tlak kyslíku ve vzduchu za normálních podmínek?
22. V desetilitrové nádobě je směs plynů obsahující oxid uhelnatý a uhličitý. Vypočtěte složení směsi v objemových procentech, je-li parciální tlak oxidu uhelnatého 78 kPa a oxidu uhličitého 60 kPa.
23. V nádobě je směs plynů obsahující 3,2 g kyslíku a 3,6 g dusíku. Celkový tlak směsi je 120 kPa, teplota 20 °C. Jaký je objem nádoby, ve které se směs přechovává?
24. V pětilitrové nádobě je dusík pod tlakem 202,65 kPa a při teplotě 27 °C. Kolik gramů kyslíku je třeba do nádoby přidat, aby parciální tlak kyslíku byl 50,66 kPa při stejné teplotě. Jaký bude výsledný tlak směsi?

12. PŘÍLOHY

Tabulka VI - Relativní atomové hmotnosti chemických prvků

Protonové číslo	Český název	Latinský název	Chemická značka	Relativní atomová hmotnost
1	vodík	hydrogenium	H	1,0079
2	helium	helium	He	4,0026
3	lithium	lithium	Li	6,941
4	beryllium	beryllium	Be	9,01218
5	bor	borum	B	10,81
6	uhlík	carboneum	C	12,011
7	dusík	nitrogenium	N	14,0067
8	kyslík	oxygenium	O	15,9994
9	fluor	fluorum	F	18,9984
10	neon	neon	Ne	20,179
11	sodík	natrium	Na	22,98977
12	hořčík	magnesium	Mg	24,305
13	hliník	aluminium	Al	26,98154
14	křemík	silicium	Si	28,0855
15	fosfor	phosphorus	P	30,97376
16	síra	sulphur	S	32,06
17	chlor	chlorum	Cl	35,453
18	argon	argon	Ar	39,948
19	draslík	kalium	K	39,098
20	vápník	calcium	Ca	40,08
21	skandium	scandium	Sc	44,9559
22	titan	titanium	Ti	47,90
23	vanad	vanadium	V	50,9414
24	chrom	chromium	Cr	51,996
25	mangan	manganum	Mn	54,938
26	železo	ferrum	Fe	55,847
27	kobalt	cobaltum	Co	58,9332
28	nikl	niccolum	Ni	58,71
29	měď	cuprum	Cu	63,546
30	zinek	zincum	Zn	65,38
31	gallium	gallium	Ga	69,72
32	germanium	germanium	Ge	72,59
33	arsen	arsenicum	As	74,9216
34	selen	selenium	Se	78,96
35	brom	bromum	Br	79,904
36	krypton	krypton	Kr	83,80
37	rubidium	rubidium	Rb	85,4678
38	stroncium	strontium	Sr	87,62
39	yttrium	yttrium	Y	88,9059

40	zirkonium	zirconium	Zr	91,22
41	niob	niobium	Nb	92,9064
42	molybden	molybdenum	Mo	95,94
43	technecium	technetium	Tc	(97)
44	ruthenium	ruthenium	Ru	101,07
45	rhodium	rhodium	Rh	102,9055
46	palladium	palladium	Pd	106,4
47	stříbro	argentum	Ag	107,868
48	kadmium	cadmium	Cd	112,41
49	indium	indium	In	114,82
50	cín	stannum	Sn	118,69
51	antimon	stibium	Sb	121,75
52	tellur	tellurium	Te	127,60
53	jod	iodum	I	126,9045
54	xenon	xenon	Xe	131,30
55	cesium	caesium	Cs	132,9054
56	baryum	barium	Ba	137,33
57	lanthan	lanthanum	La	138,9055
58	cer	cerium	Ce	140,12
59	praseodym	praseodymium	Pr	140,9077
60	neodym	neodymium	Nd	144,24
61	promethium	promethium	Pm	(145)
62	samarium	samarium	Sm	150,4
63	europium	europium	Eu	151,96
64	gadolinium	gadolinium	Gd	157,25
65	terbium	terbium	Tb	158,9254
66	dysprosium	dysprosium	Dy	162,50
67	holmium	holmium	Ho	164,9304
68	erbio	erbio	Er	167,26
69	thulium	thulium	Tm	168,9342
70	ytterbium	ytterbium	Yb	173,04
71	lutecium	lutetium	Lu	174,97
72	hafnium	hafnium	Hf	178,49
73	tantal	tantalum	Ta	180,9479
74	wolfram	wolframium	W	183,85
75	rhenium	rhenium	Re	186,2
76	osmium	osmium	Os	190,2
77	iridium	iridium	Ir	192,22
78	platina	platinum	Pt	195,09
79	zlato	aurum	Au	196,9665
80	rtuť	hydrargyrum	Hg	200,59
81	thallium	thallium	Tl	204,37
82	olovo	plumbum	Pb	207,2
83	bismut	bismuthum	Bi	208,9804
84	polonium	polonium	Po	(209)
85	astat	astatium	At	(210)
86	radon	radon	Ra	(222)

87	francium	francium	Fr	(223)
88	radium	radium	Ra	226,0254
89	aktinium	actinium	Ac	227,0278
90	thorium	thorium	Th	232,0381
91	protaktinium	protactinium	Pa	231,0359
92	uran	uranium	U	238,029
93	neptunium	neptunium	Np	237,0482
94	plutonium	plutonium	Pu	(244)
95	americium	americium	Am	(243)
96	curium	curium	Cm	(247)
97	berkelium	berkelium	Bk	(249)
98	kalifornium	californium	Cf	(251)
99	einsteinium	einsteinium	Es	(254)
100	fermium	fermium	Fm	(257)
101	mendelevium	mendelevium	Md	(258)
102	nobelium	nobelium	No	(259)
103	lawrencium	lawrencium	Lr	(260)
104	rutherfordium	rutherfordium	Rf	(261)
105	dubnium	dubnium	Db	(262)
106	seaborgium	seaborgium	Sg	(263)
107	bohrium	bohrium	Bh	(262)
108	hassium	hassium	Hs	(265)
109	meitnerium	meitnerium	Mt	(266)
110	Darmstadtium	Darmstadtium	Ds	(271)
111	Roentgenium	Roentgenium	Rg	(272)
112	Ununbium	Ununbium	Uub	(277)
113	Ununtrium	Ununtrium	Uut	(284)

Tabulka VII - Hustoty roztoků hydroxidu sodného (20 °C)

% NaOH	ρ g.cm ⁻³	% NaOH	ρ g.cm ⁻³
1	1,0095	22	1,2411
2	1,0207	24	1,2629
3	1,0318	26	1,2848
4	1,0428	28	1,3064
5	1,0538	30	1,3279
6	1,0648	32	1,349
7	1,0758	34	1,3696
8	1,0869	36	1,3900
9	1,0979	38	1,4101
10	1,1089	40	1,4300
12	1,1309	42	1,4494
14	1,1530	44	1,4685
16	1,1751	46	1,4873
18	1,1972	48	1,5065
20	1,2191	50	1,5253

Tabulka VIII - Hustoty roztoků kyseliny chlorovodíkové (20 °C)

% HCl	ρ g.cm ⁻³	% HCl	ρ g.cm ⁻³
1	1,0032	22	1,1083
2	1,0082	24	1,1187
4	1,0181	26	1,1290
6	1,0279	28	1,1392
8	1,0376	30	1,1493
10	1,0474	32	1,1593
12	1,0574	34	1,1691
14	1,0675	36	1,1789
16	1,0776	38	1,1885
18	1,0878	40	1,1980
20	1,0980		

Tabulka IX - Hustoty roztoků kyseliny octové (20 °C)

% CH₃COOH	ρ g.cm⁻³	% CH₃COOH	ρ g.cm⁻³
1	0,9996	30	1,0384
2	1,0012	35	1,0438
4	1,0040	40	1,0488
6	1,0069	45	1,0534
8	1,0097	50	1,0575
10	1,0125	55	1,0611
12	1,0154	60	1,0642
14	1,0182	65	1,0666
16	1,0209	70	1,0685
18	1,0236	75	1,0696
20	1,0263	80	1,0700
22	1,0288	85	1,0689
24	1,0313	90	1,0661
26	1,0338	95	1,0605
28	1,0361	100	1,0498

Tabulka X - Hustoty roztoků kyseliny dusičné (20 °C)

% HNO ₃	ρ g.cm ⁻³	% HNO ₃	ρ g.cm ⁻³
1	1,0036	42	1,2591
2	1,0091	44	1,2719
3	1,0146	46	1,2847
4	1,0201	48	1,2975
5	1,0256	50	1,310
6	1,0312	52	1,3219
7	1,0369	54	1,3336
8	1,0427	56	1,3449
9	1,0485	58	1,3560
10	1,0543	60	1,3667
11	1,0602	62	1,3769
12	1,0661	64	1,3866
13	1,0721	66	1,3959
14	1,0781	68	1,4048
15	1,0842	70	1,4134
16	1,0903	72	1,4218
17	1,0964	74	1,4298
18	1,1026	76	1,4375
19	1,1880	78	1,4450
20	1,1150	80	1,4521
22	1,1276	82	1,4589
24	1,1404	84	1,4655
26	1,1534	86	1,4716
28	1,1666	88	1,4773
30	1,1800	90	1,4826
32	1,1934	92	1,4873
34	1,2071	94	1,4912
36	1,2205	96	1,4952
38	1,2335	98	1,5008
40	1,2463	100	1,5129

Tabulka XI - Hustoty roztoků kyseliny sírové (20 °C)

% H ₂ SO ₄	ρ g.cm ⁻³	% H ₂ SO ₄	ρ g.cm ⁻³
1	1,0051	42	1,3205
2	1,0118	44	1,3384
3	1,0184	46	1,3569
4	1,0250	48	1,3758
5	1,0317	50	1,3951
6	1,0385	52	1,4148
7	1,0453	54	1,4350
8	1,0522	56	1,4557
9	1,0591	58	1,4768
10	1,0661	60	1,4983
11	1,0731	62	1,5200
12	1,0802	64	1,5421
13	1,0874	66	1,5648
14	1,0947	68	1,5874
15	1,1020	70	1,6105
16	1,1094	72	1,6338
17	1,1168	74	1,6574
18	1,1243	76	1,6810
19	1,1318	78	1,7043
20	1,1394	80	1,7272
22	1,1548	82	1,7491
24	1,1704	84	1,7693
26	1,1862	86	1,7872
28	1,2023	88	1,8022
30	1,2185	90	1,8144
32	1,2349	92	1,8240
34	1,2515	94	1,8312
36	1,2684	96	1,8355
38	1,2855	98	1,8361
40	1,3028	100	1,8305

Tabulka XII - Seznam R vět a S vět

Seznam R vět	
R 1	Výbušný v suchém stavu
R 2	Nebezpečí výbuchu při úderu, tření, ohni nebo působením jiných zdrojů zapálení
R 3	Velké nebezpečí výbuchu při úderu, tření, ohni nebo působením jiných zdrojů zapálení
R 4	Vytváří vysoce výbušné kovové sloučeniny
R 5	Zahřívání může způsobit výbuch
R 6	Výbušný za i bez přístupu vzduchu
R 7	Může způsobit požár
R 8	Dotek s hořlavým materiálem může způsobit požár
R 9	Výbušný při smíchání s hořlavým materiálem
R 10	Hořlavý
R 11	Vysoce hořlavý
R 12	Extrémně hořlavý
R 14	Prudce reaguje s vodou
R 15	Při styku s vodou uvolňuje extrémně hořlavé plyny
R 16	Výbušný při smíchání s oxidačními látkami
R 17	Samovznětlivý na vzduchu
R 18	Při používání může vytvářet hořlavé nebo výbušné směsi se vzduchem
R 19	Může vytvářet výbušné peroxidy
R 20	Zdraví škodlivý při vdechování
R 21	Zdraví škodlivý při styku s kůží
R 22	Zdraví škodlivý při požití
R 23	Toxický při vdechování
R 24	Toxický při styku s kůží
R 25	Toxický při požití
R 26	Vysoce toxický při vdechování
R 27	Vysoce toxický při styku s kůží

R 28	Vysoce toxický při požití
R 29	Uvolňuje toxický plyn při styku s vodou
R 30	Při používání se může stát vysoce hořlavým
R 31	Uvolňuje toxický plyn při styku s kyselinami
R 32	Uvolňuje vysoce toxický plyn při styku s kyselinami
R 33	Nebezpečí kumulativních účinků
R 34	Způsobuje poleptání
R 35	Způsobuje těžké poleptání
R 36	Dráždí oči
R 37	Dráždí dýchací orgány
R 38	Dráždí kůži
R 39	Nebezpečí velmi vážných nevratných účinků
R 40	Možné nebezpečí nevratných účinků
R 41	Nebezpečí vážného poškození očí
R 42	Může vyvolat senzibilizaci při vdechování
R 43	Může vyvolat senzibilizaci při styku s kůží
R 44	Nebezpečí výbuchu při zahřátí v uzavřeném obalu
R 45	Může vyvolat rakovinu
R 46	Může vyvolat poškození dědičných vlastností
R 48	Při dlouhodobé expozici nebezpečí vážného poškození zdraví
R 49	Může vyvolat rakovinu při vdechování
R 50	Vysoce toxický pro vodní organizmy
R 51	Toxický pro vodní organizmy
R 52	Škodlivý pro vodní organizmy
R 53	Může vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky ve vodním prostředí
R 54	Toxický pro rostliny
R 55	Toxický pro zvířata
R 56	Toxický pro půdní organizmy
R 57	Toxický pro včely

R 58	Může vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky v životním prostředí
R 59	Nebezpečný pro ozónovou vrstvu
R 60	Může poškodit reprodukční schopnost
R 61	Může poškodit plod v těle matky
R 62	Možné nebezpečí poškození reprodukčních schopností
R 63	Možné nebezpečí poškození plodu v těle matky
R 64	Může poškodit kojence prostřednictvím mateřského mléka
R 65	Zdraví škodlivý: při požití může vyvolat poškození plic

Kombinované R věty

R 14/15	Prudce reaguje s vodou za uvolňování extrémně hořlavých plynů
R 15/29	Při styku s vodou uvolňuje toxický, extrémně hořlavý plyn
R 20/21	Zdraví škodlivý při vdechování a při styku s kůží
R 20/22	Zdraví škodlivý při vdechování a při požití
R 20/21/22	Zdraví škodlivý při vdechování, styku s kůží a při požití
R 21/22	Zdraví škodlivý při styku s kůží a při požití
R 23/24	Toxický při vdechování a při styku s kůží
R 23/25	Toxický při vdechování a při požití
R 23/24/25	Toxický při vdechování, styku s kůží a při požití
R 24/25	Toxický při styku s kůží a při požití
R 26/27	Vysoce toxický při vdechování a při styku s kůží
R 26/28	Vysoce toxický při vdechování a při požití
R 26/27/28	Vysoce toxický při vdechování, styku s kůží a při požití
R 27/28	Vysoce toxický při styku s kůží a při požití
R 36/37	Dráždí oči a dýchací orgány
R 36/38	Dráždí oči a kůži
R 36/37/38	Dráždí oči a dýchací orgány a kůži
R 37/38	Dráždí dýchací orgány a kůži
R 39/23	Toxický: nebezpečí velmi vážných nevratných účinků při vdechování
R 39/24	Toxický: nebezpečí velmi vážných nevratných účinků při styku s kůží

R 39/25	Toxický: nebezpečí velmi vážných nevratných účinků při požití
R 39/23/25	Toxický: nebezpečí velmi vážných nevratných účinků při vdechování a při požití
R 39/24/25	Toxický: nebezpečí velmi vážných nevratných účinků při styku s kůží a při požití
R 39/23/24/25	Toxický: nebezpečí velmi vážných nevratných účinků při vdechování, styku s kůží a při požití
R 39/26	Vysoce toxický: nebezpečí velmi vážných nevratných účinků při vdechování
R 39/27	Vysoce toxický: nebezpečí velmi vážných nevratných účinků při styku s kůží
R 39/28	Vysoce toxický: nebezpečí velmi vážných nevratných účinků při požití
R 39/26/27	Vysoce toxický: nebezpečí velmi vážných nevratných účinků při vdechování a při styku s kůží
R 39/26/28	Vysoce toxický: nebezpečí velmi vážných nevratných účinků při vdechování a při požití
R 39/27/28	Vysoce toxický: nebezpečí velmi vážných nevratných účinků při styku s kůží a při požití
R 39/26/27/28	Vysoce toxický: nebezpečí velmi vážných nevratných účinků při vdechování, styku s kůží a při požití
R 40/20	Zdraví škodlivý: možné nebezpečí nevratných účinků při vdechování
R 40/21	Zdraví škodlivý: možné nebezpečí nevratných účinků při styku s kůží
R 40/22	Zdraví škodlivý: možné nebezpečí nevratných účinků při požití
R 40/20/21	Zdraví škodlivý: možné nebezpečí nevratných účinků při vdechování a při styku s kůží
R 40/20/22	Zdraví škodlivý: možné nebezpečí nevratných účinků při vdechování a při požití
R 40/21/22	Zdraví škodlivý: možné nebezpečí nevratných účinků při styku s kůží a při požití
R 40/20/21/22	Zdraví škodlivý: možné nebezpečí nevratných účinků při vdechování, styku s kůží a při požití
R 42/43	Může vyvolat senzibilizaci při vdechování a při styku s kůží
R 48/20	Zdraví škodlivý: nebezpečí vážného poškození zdraví při dlouhodobé expozici vdechováním

- R 48/21 Zdraví škodlivý: nebezpečí vážného poškození zdraví při dlouhodobé expozici stykem s kůží
- R 48/22 Zdraví škodlivý: nebezpečí vážného poškození zdraví při dlouhodobé expozici požíváním
- R 48/20/21 Zdraví škodlivý: nebezpečí vážného poškození zdraví při dlouhodobé expozici vdechováním a stykem s kůží
- R 48/20/22 Zdraví škodlivý: nebezpečí vážného poškození zdraví při dlouhodobé expozici vdechováním a požíváním
- R 48/21/22 Zdraví škodlivý: nebezpečí vážného poškození zdraví při dlouhodobé expozici stykem s kůží a požíváním
- R 48/20/21/22 Zdraví škodlivý: nebezpečí vážného poškození zdraví při dlouhodobé expozici vdechováním, stykem s kůží a požíváním
- R 48/23 Toxický: nebezpečí vážného poškození zdraví při dlouhodobé expozici vdechováním
- R 48/24 Toxický: nebezpečí vážného poškození zdraví při dlouhodobé expozici stykem s kůží
- R 48/25 Toxický: nebezpečí vážného poškození zdraví při dlouhodobé expozici požíváním
- R 48/23/24 Toxický: nebezpečí vážného poškození zdraví při dlouhodobé expozici vdechováním a stykem s kůží
- R 48/23/25 Toxický: nebezpečí vážného poškození zdraví při dlouhodobé expozici vdechováním a požíváním
- R 48/24/25 Toxický: nebezpečí vážného poškození zdraví při dlouhodobé expozici stykem s kůží a požíváním
- R 48/23/24/25 Toxický: nebezpečí vážného poškození zdraví při dlouhodobé expozici vdechováním, stykem s kůží a požíváním
- R 50/53 Vysoce toxický pro vodní organizmy, může vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky ve vodním prostředí
- R 51/53 Toxický pro vodní organizmy, může vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky ve vodním prostředí
- R 52/53 Škodlivý pro vodní organizmy, může vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky ve vodním prostředí

Seznam S vět

- | | |
|-----|---------------------------|
| S 1 | Uchovávejte pod zámkem |
| S 2 | Uchovávejte z dosahu dětí |

- S 3 Uchovávejte v chladném místě
- S 4 Uchovávejte z dosahu obývaných míst
- S 5 Uchovávejte pod ... (příslušnou kapalinu specifikuje výrobce)
- S 6 Uchovávejte pod ... (inertní plyn specifikuje výrobce)
- S 7 Uchovávejte obal těsně uzavřený
- S 8 Uchovávejte obal suchý
- S 9 Uchovávejte obal na dobře větraném místě
- S 12 Neuchovávejte obal těsně uzavřený
- S 13 Uchovávejte odděleně od potravin, nápojů a krmiv
- S 14 Uchovávejte odděleně od ... (vzájemně se vylučující látky uvede výrobce)
- S 15 Chraňte před teplem
- S 16 Uchovávejte mimo dosah zdrojů zapálení - Zákaz kouření
- S 17 Uchovávejte mimo dosah hořlavých materiálů
- S 18 Zacházejte s obalem opatrně, opatrně jej otvírejte
- S 20 Nejezte a nepijte při používání
- S 21 Nekuřte při používání
- S 22 Nevdechujte prach
- S 23 Nevdechujte plyny/dýmy/páry/aerosoly ... (příslušný výraz specifikuje výrobce)
- S 24 Zamezte styku s kůží
- S 25 Zamezte styku s očima
- S 26 Při zasažení očí okamžitě důkladně vypláchněte vodou a vyhledejte lékařskou pomoc
- S 27 Okamžitě odložte veškeré kontaminované oblečení
- S 28 Při styku s kůží okamžitě omyjte velkým množstvím ... (vhodnou kapalinu specifikuje výrobce)
- S 29 Nevylévejte do kanalizace
- S 30 K tomuto výrobku nikdy nepřidávejte vodu
- S 33 Proveďte preventivní opatření proti výbojům statické elektřiny
- S 34 Chraňte před nárazy a třením

- S 35 Tento materiál a jeho obal musí být zneškodněny bezpečným způsobem
- S 36 Používejte vhodný ochranný oděv
- S 37 Používejte vhodné ochranné rukavice
- S 38 V případě nedostatečného větrání používejte vhodné vybavení pro ochranu dýchacích orgánů
- S 39 Používejte osobní ochranné prostředky pro oči a obličej
- S 40 Podlahy a předměty znečištěné tímto materiálem čistěte ...(specifikuje výrobce)
- S 41 Nevdechujte zplodiny požáru nebo výbuchu
- S 42 Při fumigaci nebo rozprašování používejte vhodný ochranný prostředek k ochraně dýchacích orgánů (specifikaci uvede výrobce)
- S 43 V případě požáru použijte ... (uved'te konkrétní typ hasicího přístroje. Pokud zvyšuje riziko voda, připojte "Nepoužívat vodu")
- S 45 V případě úrazu nebo necítíte-li se dobře, okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc (je-li to možno, ukažte toto označení)
- S 46 Při požití okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc a ukažte tento obal nebo označení
- S 47 Uchovávejte při teplotě nepřesahující ... °C (specifikuje výrobce)
- S 48 Uchovávejte ve zvlhčeném stavu ... (vhodnou látku specifikuje výrobce)
- S 49 Uchovávejte pouze v původním obalu
- S 50 Nesměšujte s ... (specifikuje výrobce)
- S 51 Používejte pouze v dobře větraných prostorách
- S 52 Nedoporučuje se pro použití v interiéru na velké plochy
- S 53 Zamezte expozici - před použitím si obstarajte speciální instrukce
- S 56 Zneškodněte tento materiál a jeho obal ve sběrném místě zvláštních nebo nebezpečných odpadů
- S 57 Použijte vhodný obal k zamezení kontaminace životního prostředí
- S 59 Informujte se u výrobce nebo dodavatele o regeneraci nebo recyklaci
- S 60 Tento materiál a jeho obal musí být zneškodněn jako nebezpečný odpad
- S 61 Zabraňte uvolnění do životního prostředí. Viz speciální pokyny nebo bezpečnostní listy

S 62 Při požití nevyvolávejte zvracení: okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc a ukažte tento obal nebo označení

Kombinované S věty

- S 1/2 Uchovávejte uzamčené a mimo dosah dětí
- S 3/7 Uchovávejte obal těsně uzavřený na chladném místě
- S 3/9/14 Uchovávejte na chladném, dobře větraném místě odděleně od ... (vzájemně se vylučující látky uveďte výrobce)
- S 3/9/14/49 Uchovávejte pouze v původním obalu na chladném, dobře větraném místě odděleně od ... (vzájemně se vylučující látky uveďte výrobce)
- S 3/9/49 Uchovávejte pouze v původním obalu na chladném, dobře větraném místě
- S 3/14 Uchovávejte na chladném místě, odděleně od ... (vzájemně se vylučující látky uveďte výrobce)
- S 7/8 Uchovávejte obal těsně uzavřený a suchý
- S 7/9 Uchovávejte obal těsně uzavřený, na dobře větraném místě
- S 7/47 Uchovávejte obal těsně uzavřený, při teplotě nepřesahující ... °C (specifikujte výrobce)
- S 20/21 Nejezte, nepijte a nekuřte při používání
- S 24/25 Zamezte styku s kůží a očima
- S 29/56 Nevylévejte do kanalizace, zneškodněte tento materiál a jeho obal ve sběrném místě zvláštních nebo nebezpečných odpadů
- S 36/37 Používejte vhodný ochranný oděv a ochranné rukavice
- S 36/37/39 Používejte vhodný ochranný oděv, ochranné rukavice a ochranné brýle nebo obličejový štít
- S 36/39 Používejte vhodný ochranný oděv a ochranné brýle nebo obličejový štít
- S 37/39 Používejte vhodné ochranné rukavice a ochranné brýle nebo obličejový štít
- S 47/49 Uchovávejte pouze v původním obalu při teplotě nepřesahující ... °C (specifikujte výrobce)

13. VÝSLEDKY

Oxidační čísla:

- 1) N^{-III} , N^I , N^{III} , N^V , N^{IV}
- 2) P^V , P^V , Mn^{IV} , Mn^{VII} , Mn^{VI}
- 3) Mo^{VI} , Mo^{VI} , S^{-II} , S^{VI} , S^{IV}

Vzorce sloučenin:

- 1) MnO , MoO_3 , PbO_2 , N_2O_3 , CrO_3 , As_2O_3 , Cl_2O_7 , BaO , B_2O_3 , Sb_2O_5 , TiO_2 , K_2O , HgO , WO_3
- 2) $HClO_4$, HBr , HIO , H_3AsO_4 , H_2SiO_3 , HNO_2 , HCN , $HMnO_4$, $HCNO$, $HCNS$, H_3BO_3 , H_2CrO_4 , HF
- 3) $Al_2(SO_4)_3$, $CaCl_2$, $NaClO_3$, $Ca_3(PO_4)_2$, $Mg(HSO_4)_2$, Sb_2S_5 , AlF_3 , $MgHPO_4$, K_2CS_3
- 4) hydrogenuhličitan draselný, hydrogensíran hořečnatý, chlornan vápenatý, orthofosforečnan železitý, kyselina chlorná, kyselina dusičná, kyselina siřičitá, kyselina tetrahydrogenkřemičitá, arseničnan trisodný, síran chromitý, nitrid hořečnatý, sulfid arseničný, hydroxid hlinitý, hydroxid lithný, selan, arsan, oxid antimonitý, oxid manganičitý, kyselina jodičná
- 5) $K_3[Fe(CN)_6]$, $[Co(NH_3)_5(H_2O)]Cl_3$, $Li[AlH_4]$, $Pt(NH_3)_4[PtCl_4]$, $[Co(NH_3)_6]Cl(SO_4)$, $K_3[Fe(CO)(CN)_5]$, $[Cr(NH_3)_4]SO_4$, $[Ni(CO)_4]$

Určení empirického vzorce sloučeniny

- | | |
|-------------------------------------|--|
| 1) N_2O | 11) $K_4Fe(CN)_6$ |
| 2) Na_2CO_3 | 12) $Pb_2P_2O_7$ |
| 3) $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ | 13) $KMnCl_3 \cdot 6H_2O$ |
| 4) $NaClO_3$ | 14) $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ |
| 5) Na_2SiF_6 | 15) $CaSi_2Al_2O_8 (CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)$ |
| 6) $Fe_2(SO_4)_3$ | 16) $\{CH_2O\}$, $C_2H_4O_2$ |
| 7) Na_2HPO_4 | 17) $\{C_2H_6S\}$, C_2H_6S |
| 8) P_2O_5 | 18) $\{SiH_3\}$, Si_2H_6 |
| 9) $KMnO_4$ | |
| 10) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ | |

Výpočty podle empirického vzorce

- 19) 27,93% Fe, 24,06% S, 48,01% O
- 20) 65,95% Ba, 35,05% Cl
- 21) 56,47% O
- 22) 69,94% Fe
- 23) 40,04% Ca, 12,00% C, 47,96% O
- 24) 84,23% SO_4^{2-}

- 25) 61,24% PO₄²⁻
- 26) 74,71% Fe₂O₃
- 27) 58,48% Na₂O
- 28) 56,03% CaO
- 29) 4,56g H₂O
- 30) 0,49g H₂, 47,60g Pt, 51,90g Cl
- 31) 6,89g SO₃
- 32) 89,38g K₂O
- 33) 68,64g KCl

Chemické rovnice

- a) 1. $2\text{BiCl}_3 + 3\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Bi}_2\text{S}_3 + 6\text{HCl}$
2. $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
3. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$
4. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$
5. $\text{AlF}_3 + 3\text{NaF} \rightarrow \text{Na}_3\text{AlF}_6$
6. $\text{FeSO}_4 + 6\text{KCN} \rightarrow \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{K}_2\text{SO}_4$
7. $\text{As}_2\text{S}_3 + 3\text{NH}_4\text{SH} + 3\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow 2(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
8. $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
9. $\text{Cu}^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightarrow [\text{CuCl}_4]^{2-}$
10. $3\text{Fe}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$

- b) 11. $8\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 4\text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$
12. $\text{S} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}$
13. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{KNO}_3 + 4\text{KOH} \rightarrow 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + 3\text{KNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
14. $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
15. $6\text{FeSO}_4 + 2\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$
16. $2\text{FeCl}_3 + \text{SnCl}_2 \rightarrow 2\text{FeCl}_2 + \text{SnCl}_4$
17. $\text{PbO}_2 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
18. $\text{I}_2 + 5\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HIO}_3 + 10\text{HCl}$
19. $3\text{MnO}_2 + \text{KClO}_3 + 6\text{KOH} \rightarrow 3\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$
20. $2\text{KMnO}_4 + 5\text{HNO}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + 5\text{HNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
21. $2\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 5\text{PbO}_2 + 6\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{HMnO}_4 + 5\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
22. $\text{As}_2\text{S}_3 + 28\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 28\text{NO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
23. $3\text{Cd} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$
24. $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
25. $6\text{FeSO}_4 + 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$
26. $2\text{NaCrO}_2 + 3\text{NaClO} + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 3\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
27. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{I}^- + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{I}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$
28. $2\text{MnO}_4^- + 10\text{Cl}^- + 16\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
29. $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{Fe}^{2+}$
30. $2\text{NO}_2^- + 4\text{H}^+ + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$
31. $2\text{MnO}_4^- + 5\text{NO}_2^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 5\text{NO}_3^- + 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$

Výpočty podle chemických rovnic

- 1) 266,14 kg CaO, $106,364 \cdot 10^3$ l CO₂
- 2) 1,87 g Fe₂O₃
- 3) 12,35 g KOH, 43,20 g H₃PO₄ 50%ní
- 4) 8,22 g BaCl₂, 7,66 g K₂CrO₄
- 5) 17,72 g FeSO₄ · 7H₂O, 8,42 g (NH₄)₂SO₄
- 6) 38,22 l H₂S, 340,9 g HCl 36%ní
- 7) 3,12 g KMnO₄, 19,74 g Fe₂(SO₄)₃, 2,98g MnSO₄
- 8) 14,55 l
- 9) 158,6 l CO₂
- 10) Nadbytek BaCl₂, 23,81 g BaSO₄
- 11) 11,54 g KOH, 33,07 g H₂SO₄
- 12) 69,89 l SO₂, 332,81 l vzduchu
- 13) 36,16 g
- 14) 142,85 g
- 15) 6,12 g
- 16) 68,4 g CuSO₄
- 17) 22,88 g NH₄Cl

Roztoky

- 1) 12,28% NH₄NO₃, 87,72% H₂O
- 2) 14 g NaCl, 186g H₂O
- 3) 798 g NaOH
- 4) 169,1 ml H₂O
- 5) 23%
- 6) 7,5%
- 7) 4,3 ml
- 8) 0,34 mol.l⁻¹
- 9) 1,16 mol.l⁻¹
- 10) 3,61 mol.l⁻¹
- 11) 262,6 ml
- 12) 34% NaOH
- 13) 19,6 NaNO₃
- 14) 0,17 mol.l⁻¹
- 15) c = 1 mol.l⁻¹, 187,5 ml
c = 0,2 mol.l⁻¹, 312,5ml
- 16) 282 ml H₂O
- 17) 100 ml
- 18) 2,21 g
- 19) 63,75 ml
- 20) 1103 ml HNO₃; 958,5 ml H₂O
- 21) 115,2 g; 65,2 ml H₂O
- 22) 144 g H₂O
- 23) 16,15 mol/l; x (NaOH) = 0,26; x (H₂O) = 3,11; μ = 19,64 mol/kg
- 24) 3,43 mol/l
- 25) w = 0,133; x = 0,024; 1,35 mol/l

Výpočet pH

- | | |
|--------------------------|---------------------------|
| 1) 2,4 | 13) $3,16 \cdot 10^{-2}$ |
| 2) 11,52 | 14) $3,98 \cdot 10^{-6}$ |
| 3) 10,90 | 15) $1,58 \cdot 10^{-11}$ |
| 4) 11,30 | 16) 2,64 |
| 5) 1,40 | 17) 10,70 |
| 6) 2,30 | 18) 2,25 |
| 7) 12,3 | 19) 11,46 |
| 8) 9,98 | 20) 9,52 |
| 9) 2,22 | 21) 8,92 |
| 10) 11,57 | 22) 5,48 |
| 11) $6,3 \cdot 10^{-5}$ | 23) 7,00 |
| 12) $2,5 \cdot 10^{-11}$ | |

Plynové zákony

- | | |
|---------------------------------|---|
| 1) 13,0 l | 13) 487,373 kPa |
| 2) tlak se sníží o 37,730 kPa | 14) 70,92 |
| 3) 8,24 l | 15) 196 g |
| 4) 155, 720 kPa | 16) 39,63 l |
| 5) zvýší se 1,03 krát | 17) 58,77 kPa |
| 6) na 12 °C | 18) 29,3 l |
| 7) 69,9 l | 19) 58 |
| 8) 157,8 l | 20) $p_{N_2} = 24,318$ kPa, $p_{O_2} = 11,145$ kPa, $p = 35, 463$ kPa |
| 9) 48 °C | 21) 21,276 kPa |
| 10) 320,1 l | 22) 44,44% CO, 55,56% CO ₂ |
| 11) 70,0 l | 23) 4,65 l |
| 12) tlak se sníží na 71,060 kPa | 24) 3,25 g O ₂ , $p = 253,306$ kPa |