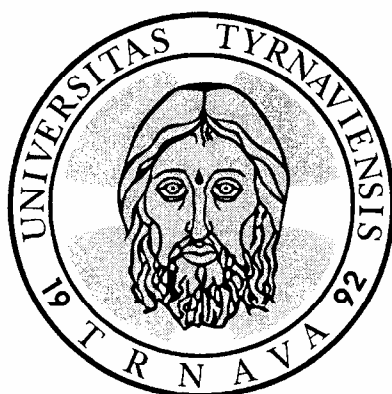


VYSOKOŠKOLSKÉ SKRIPTÁ

Pedagogická fakulta Trnavskej univerzity
Katedra chémie



Ivona Paveleková - Kristína Žoldošová

LABORATÓRNE CVIČENIA Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Trnavská univerzita v Trnave

© Ing. Ivona Paveleková, CSc., Mgr. Kristína Žoldošová, 2001

Recenzenti: doc. RNDr. Eduard Gyepes, CSc.
RNDr. Anton Szaló, CSc.

Za jazykovú, štylistickú a odbornú stránku tejto publikácie zodpovedajú autori.
Schválené vedením Pedagogickej fakulty Trnavskej univerzity dňa 28. 6. 2001 ako
návody na cvičenia z analytickej chémie pre Pedagogickú fakultu TU.

ISBN 80 – 88774 – 94 - 2

OBSAH

1	ÚVOD	2
2	ZÁSADY BEZPEČNOSTI PRÁCE V CHEMICKOM LABORATÓRIU	2
2.1	OCHRANA ZDRAVIA PRACOVNÍKOV	2
2.2	VEDENIE LABORATÓRNEHO PROTOKOLU	5
2.3	LABORATÓRNY PORIADOK	5
2.4	ZÁKLADNÉ OPERÁCIE A POSTUPY V CHEMICKOM LABORATÓRIU	6
2.4.1	<i>Meranie hmotnosti (váženie)</i>	6
2.4.2	<i>Zrážanie, filtrácia, dekantácia a premývanie zrazenín</i>	7
2.4.3	<i>Sušenie, spaľovanie a žihanie zrazenín</i>	9
2.5	ZÁKLADNÉ VÝPOČTY V ANALYTICKEJ CHÉMII	11
3	ANALYTICKÁ CHÉMIA KVALITATÍVNA	13
3.1	ANALÝZA SUCHOU CESTOU	13
3.2	ANALÝZA MOKROU CESTOU	14
3.2.1	<i>Dôkazy katiónov</i>	14
3.2.2	<i>Dôkazy aniónov</i>	34
4	ANALYTICKÁ CHÉMIA KVANTITATÍVNA	50
4.1	ODMERNÁ ANALÝZA, VOLUMETRIA	50
4.1.1	<i>Protolytické odmerné metódy</i>	51
4.1.2	<i>Odmerné metódy založené na zrážacích reakciách</i>	58
4.1.3	<i>Odmerné metódy založené na komplexotvorných reakciách</i>	61
4.1.4	<i>Metódy oxidačno-redukčných odmerných stanovení</i>	65
4.2	VÁŽKOVÁ ANALÝZA, GRAVIMETRIA	71
5	PRÍLOHY	75
6	LITERATÚRA	77

1 ÚVOD

Analytická chémia je vedný odbor, ktorý sa zaoberá skúmaním zloženia látok a má široké použitie v mnohých odvetviach. V potravinárstve sa stanovuje kvalita potravinových článkov, v medicíne analyzuje biologický materiál, v strojárstve overuje kvalita materiálov, v geológii hodnotí zloženie rúd, nenahraditeľné miesto má v kriminalistike, archeológii, pri výstupnej kontrole liečiv a v mnohých iných oblastiach každodenného života. Využíva poznatky anorganickej, organickej a fyzikálnej chémie, ale aj fyziky a ďalších vedných odborov. Všetky práce spojené s analytickým rozborom vyžadujú rozsiahle vedomosti zo všeobecnej chémie.

Analyzujú sa vzorky všetkých skupenstiev. Môžeme uskutočniť celkovú analýzu (zistujeme všetky zložky neznámej látky), alebo čiastočnú analýzu (zistujeme jednu zložku neznámej vzorky, napr. fosfor v hnojivách, cukor v krvi a podobne).

Analytickú chémiu rozdeľujeme na kvalitatívnu a kvantitatívnu. Kvalitatívnou analýzou určujeme, aké zložky (ich vzájomný pomer a zastúpenie) sú obsiahnuté v analyzovanej vzorke a kvantitatívnou analýzou určujeme ich množstvo, resp. koncentráciu hľadanej zložky.

Niektoré analýzy sa dajú uskutočniť veľmi jednoducho pomocou skúmavky, kahana a pipety, iné vyžadujú zložité prístroje. Pri analýze neznámej vzorky sa uplatňujú metódy chemické, fyzikálne a fyzikálnochemické. Vývoj analytickej chémie speje jednoznačne k inštrumentálnej t.j. prístrojovej analýze. Predkladaný učebný text má za úlohu oboznámiť študentov chemických odborov na pedagogických fakultách so základnými, bežne používanými analytickými metódami a poslúžiť ako návod pri získavaní praktickej zručnosti v analytickom laboratóriu. Napriek tomu, že analytická chémia ako samostatný odbor sa na stredných školách (okrem odborne zameraných) nevyučuje, je pre budúceho učiteľa užitočné získať informáciu a určitú zručnosť v tejto oblasti. Z uvedených dôvodov nebolo našim cieľom podať vyčerpávajúcu a úplnú informáciu, ale poskytnúť budúcemu odborníkovi výber optimálnych názorných experimentálnych prác.

Návody kopírujú bežný semester, ktorý v priemere trvá dvanásť týždňov, a sú rozdelené na dve základné časti – kvalitatívnu analýzu a kvantitatívnu analýzu vážkovú a odmernú. Inštrumentálna analýza je súčasťou laboratórných cvičení aj ostatných odborov chémie a študenti sa s jej metodikami stretávajú pri štúdiu fyzikálnej chémie, anorganickej chémie a pod.

2 ZÁSADY BEZPEČNOSTI PRÁCE V CHEMICKOM LABORATÓRIU

2.1 OCHRANA ZDRAVIA PRACOVNÍKOV

Chemické látky používané v chemických laboratóriách a na iných chemických pracoviskách predstavujú špecifický zdroj ohrozenia zdravia. Je preto v záujme pracovníkov týchto pracovísk, aby sa pred škodlivým účinkom chemických látok intenzívne chránili.

Chemici sú pri práci ohrození dvojakým spôsobom:

Chronickým účinkom látok, čo je spôsobené tým, že pracovník je dlhodobo vystavený účinku chemických látok v malých koncentráciách. Tento účinok sa môže prejaviť často až po niekoľkých rokoch. Chemická látka sa môže v organizme kumulovať, prípadne vyvolať alergickú reakciu a pod.

Laboratórne úrazy sú spôsobené akútnym účinkom chemických látok, napr. otravou, popáleninami tepelnými alebo pôsobením žieravín, úrazy porezaním a pri iných nehodách.

Príčiny ohrozenia zdravia pri výučbe v študentských laboratóriách a v technických prevádzkových laboratóriách sú zvyčajne odlišné a závisia od zamerania a náročnosti uskutočnených experimentov.

V študentskom laboratóriu je najčastejšou príčinou ohrozenia zdravia neskúsenosť študentov. Študenti danú prácu vykonávajú po prvýkrát, v časovom obmedzení, bez praktických skúseností, čo môže predstavovať určitý stres. To vedie zvyčajne častejšie k úrazom ako ku chronickému pôsobeniu chemických látok na organizmus, pretože študenti sú vystavení účinkom chemikálií iba v obmedzenom čase počas laboratórných cvičení.

V technických a prevádzkových laboratóriách sa zvyčajne pracovná náplň nemení, zamestnanci sú skúsení a vykonávajú laboratórnu činnosť pravidelne a rutinne. Úrazy z neskúsenosti sú preto na

takýchto pracoviskách zriedkavé. Treba však podotknúť, že práve z dlhodobej rutinej laboratórnej činnosti dochádza k rôznym nepredvídaným úrazom, nakoľko sa mechanicky preberajú určité návyky, ktoré niekedy zapríčiňujú značné chyby stanovenia. Zamestnanci sú zvyčajne dlhodobo vystavení aj účinkom určitých chemických látok a ohrozenie zdravia v dôsledku chronického pôsobenia chemikálií je u nich vyššie.

Všeobecné zásady správania sa v chemickom laboratóriu

Chemické laboratórium je pracovisko, na ktorom musia byť dodržiavané niektoré základné pravidlá bezpečnosti pri práci, aby sa nezvyšovalo riziko ohrozenia zdravia.

Pracovný odev a obuv

Základnou podmienkou bezpečnosti pri práci v chemickom laboratóriu je používanie pracovného odevu a obuvi. Odev a obuv slúži ako ochrana pri náhodnom postriekaní chemickou látkou, nesmie však byť prekážkou pri práci. Nebezpečnou súčasťou odevu môžu byť voľne vlajúce rukávy alebo iné súčasti, ktorými môžeme náhodne zhodiť nádoby z pracovného stola. Najvhodnejšia pracovná obuv je uzavretá, z kože alebo z umelých nesavých materiálov, na nízkom podpätku. Nevhodné sú otvorené sandále, ktoré nechránia pred agresívnymi účinkami rozliatych chemikálií, prípadne obuv zo savých materiálov, ktorá predlžuje pôsobenie chemikálie na pokožku nohy. Vysoké podpätky zvyšujú riziko úrazu pri poklznutí alebo podvrtnutí nohy.

Ochrana očí

Kontaktné šošovky sú pri práci v chemickom laboratóriu nevhodné, vzhľadom na to, že môžu pohlcovať chemické látky z ovzdušia a tým predlžovať a zvyšovať dráždivý účinok na oči. Dioptrické okuliare v žiadnom prípade nenahradzujú ochranné okuliare, ktoré sú prispôbené na ochranu očí aj z bokov a sú z nerozbitného skla. Preto pri potenciálnom nebezpečenstve ohrozenia zraku používame ochranné okuliare alebo ochranný štít.

Jedlo a pitie v laboratóriu

Riziko otravy pri náhodnom požití chemikálie je veľmi veľké a preto platí prísny zákaz jedenia a pitia v chemickom laboratóriu. Na prípravu jedál je zakázané používať chemické sklo, prípadne skladovať nápoje a potraviny v chladničkách spolu s chemikáliami.

Fajčenie v laboratóriu

Fajčenie predstavuje veľké riziko požiaru a preto je pri práci v laboratóriu prísne zakázané. Okrem toho sa pri fajčení zvyšuje riziko otravy, pretože cigarety položené na pracovnom stole môžu adsorbovať náhodne rozliate chemikálie alebo toxické látky z ovzdušia. V súčasnosti je schválený zákaz fajčenia v celom areály školy.

Kozmetické prípravky

Používanie kozmetických prípravkov pri práci v laboratóriu predstavuje riziko dráždenia pokožky. Kozmetické prípravky môžu uľahčovať prienik chemických látok pokožkou prípadne adsorbovať chemikálie z ovzdušia a vyvolávať tak napr. alergické reakcie. Nebezpečenstvo úrazu predstavujú pri práci v laboratóriu aj dlhé voľne vlajúce vlasy.

Cudzí osoby v laboratóriu

Riziko nehody v laboratóriu predstavujú aj návštevy cudzích osôb, pretože odpútavajú pozornosť a sústredenosť pracovníka. Okrem toho aj cudzia osoba je vystavená nebezpečenstvu úrazu, vzhľadom na to, že nie je informovaná a poučená o rizikách práce na chemickom pracovisku. Aj služobné návštevy, napr. opravár prístrojov, musia byť poučené o riziku práce v chemickom laboratóriu a zvyčajne sa im počas ich prítomnosti venuje pracovník laboratória, ktorý sa stará o ich bezpečnosť.

Najčastejšie laboratórne nehody a prvá pomoc

Úrazy pri práci so sklom. Tieto úrazy sa najčastejšie vyskytujú práve v študentských laboratóriách. Zvyčajne k nim dochádza pri nasadzovaní teplomerov a sklenených trubičiek do prevrtaných zátok alebo gumených hadíc.

Prvá pomoc: Najdôležitejšou zásadou pri akomkoľvek úraze je zachovať klud, pokoj a rozvahu. Pri úraze porením zistíme najprv rozsah poranenia a v prípade, že v rane je kus skla, odstránime ho sterilnou pinzetou.

Malé rany vydezinfikujeme a obviažeme sterilným obvazom. Väčšie tržné alebo rezné rany vyžadujú predovšetkým zastavenie krvácania. Krvácanie zo žily (krv vyteká plynulým prúdom) zastavujeme priamym stlačením rany prstami alebo tlakom dlane cez sterilný obvazový materiál a priložením tlakového obväzu. Prietok krvi sa nesmie prerušiť úplne. Pri krvácaní z veľkých tepien (krv pulzujúco strieka) sa pokúsime obmedziť krvácanie nepriamym stlačením tepny v tlakovom bode, čo najbližšie k rane. Tlakový obväz umiestnime medzi ranou a srdcom maximálne však na dobu 15 minút. Je nevyhnutné okamžite vyhľadať lekársku pomoc.

Poleptanie žieravinami. Postriekanie žieravinami, t.j. silnými kyselinami a zásadami, je bežným úrazom v chemickom laboratóriu. Účinok týchto látok je lokálny, dráždia pokožku a sliznice dýchacích ciest. Pri manipulácii so žieravinami je nutné používať ochranný odev a rukavice, prípadne štít. Poleptanie sa prejavuje bolesťou sprevádzanou začervenaním až vznikom pľuzgierov a nekróz na pokožke. Vo vážnych prípadoch dochádza až k šoku. Vo všeobecnosti sa poleptanie kyselinou považuje za menej vážne, pretože na rozdiel od zásad, kyseliny zrážajú bielkoviny a spôsobujú tzv. koagulačné nekrózy, ktoré sú povrchové a ľahšie sa hoja a ošetrujú. Koncentrované zásady bielkoviny rozpúšťajú a pritom prenikajú hlboko do zdravého tkaniva. Hojenie takýchto rán je zdĺhavé a pomalé, často zanecháva hlboké a deformujúce jazvy.

Prvá pomoc: Pri postriekaní žieravinami postihnuté miesto umývame prúdom vody, premočený odev a obuv bez zábran okamžite vyzlečieme, môžu rozhodovať aj sekundy. V prípade poleptania väčšieho rozsahu prekryjeme miesto sterilnou rúškou a vyhľadáme odborné ošetrovanie. Kvapalné a tuhé žieravé chemické látky, ktoré sa dostali do oka, okamžite vyplachujeme prúdom vody. Rýchly zásah často rozhoduje o záchrane zraku. Nikdy sa nepokúšame o neutralizáciu kyseliny alebo zásady!

Popálenie a obarenie. Mnohé nehody v laboratóriu vedú k popáleniu alebo obareniu sa. Pritom môže ísť o priamy kontakt s plameňom kahanu, špirálou elektrospectrebiča alebo úraz v dôsledku vzplanutia horľavých pár a kvapalín, výbuchu pri nesprávnej manipulácii so zariadeniami pod tlakom, utajený var a pod.

Prvá pomoc: Z rozsahu a hĺbky popáleniny môžeme odhadnúť aj jej závažnosť. Rozoznávame viacero stupňov popálení (povrchové, stredne hlboké a hlboké), ktoré je však niekedy ťažké rozlíšiť. Veľké popáleniny určite zahŕňajú všetky stupne a môžu viesť u postihnutého k šoku. Pri poskytnutí prvej pomoci sa odporúča nasledovný postup:

- ★ zastaviť pôsobenie tepla, resp. prúdu,
- ★ chladiť popálené miesto studenou vodou, prípadne ľadom,
- ★ nedotýkať sa popáleného miesta bez použitia sterilného materiálu,
- ★ nestrhávať priškvarený odev, neprikladať zásypy a masti,
- ★ tekutiny podávať len obmedzene, nikdy nepodávať alkohol ani kávu,
- ★ ak je postihnutý v bezvedomí, uvoľniť dýchanie a začať s oživovaním,
- ★ zabezpečiť lekársku pomoc.

Otravy chemickými látkami. Pri bežnom zahrievaní, rozliatí, pri neuzatvorení zásobnej nádoby, v priebehu reakcie, pri horení a pod. sa môže vytvárať oblak pár a plynov uvoľňujúcich sa do priestoru laboratória. Zvýšená koncentrácia pár alebo plynov môže vyvolať otravu vdýchnutím, inhaláciou. Otravy môžu byť vyvolané aj náhodným alebo úmyselným požitím chemických látok, prípadne prienikom škodlivej látky cez pokožku alebo sliznicu pri neopatrnnej manipulácii.

Prvá pomoc: Postihnutého vyvedieme zo zamoreného miesta a keď je pri vedomí snažíme sa zistiť akou látkou sa otrávil. Ak je to možné, zabezpečíme jej zvyšok, zistíme dĺžku expozície látky, prípadne ďalšie údaje, ktoré poskytneme lekárovi. V prípade, že postihnutý je v bezvedomí, uložíme ho do stabilizovanej polohy na boku, zabezpečíme mu dostatok čerstvého vzduchu a okamžitú lekársku pomoc. Pri požití škodlivej látky sa snažíme zriediť obsah žalúdka pitím vody alebo vyvoláme zvracanie. Zvracanie sa nesmie vyvolávať pri požití kyselín, zásad, benzínu, petroleja, pri kŕčoch, pri tehotenstve a pri celkovo zlom zdravotnom stave postihnutého. V žiadnom prípade nepodceňujeme lekárske vyšetrenie ani vtedy, keď príznaky otravy sú len nepatrné.

2.2 VEDENIE LABORATÓRNEHO PROTOKOLU

Na cvičenie prichádzajú študenti riadne pripravení. Príprava sa skladá z preštudovania návodov cvičenia zadaného učiteľom na predchádzajúcej hodine, vypracovania úlohy, chemických výpočtov, chemických rovníc alebo laboratórneho protokolu.

Študenti si vedú vlastné, prehľadné záznamy do pracovného zošita. Aj chybný záznam musí byť čitateľný, aby sa k nemu dalo spätne vrátiť. Každá nová úloha musí byť zapísaná na novej strane a záznamy jednotlivých stanovení a cvičení slúžia študentom ako podklad pre vypracovanie protokolu.

Protokol je potrebné vypracovať na dvojhárok papiera veľkosti A4 bez linajok. Prvá strana má obsahovať nasledovné údaje:

- ★ názov práce
- ★ meno a priezvisko študenta
- ★ študijný odbor
- ★ poradové číslo cvičenia
- ★ dátum cvičenia a dátum odovzdania protokolu.

Vypracovaný protokol musí obsahovať:

- ★ názov úlohy
- ★ teoretické princípy
- ★ pracovný postup
- ★ získané výsledky meraní
- ★ výpočet
- ★ záver.

Ak spracovanie výsledkov meraní vyžaduje grafické znázornenie, použijú študenti milimetrový papier.

2.3 LABORATÓRNY PORIADOK

- ★ V chemickom laboratóriu nie je študentom povolené pracovať bez dozoru vedúceho laboratórnych cvičení. Pred začatím cvičenia nie sú povolené žiadne manipulácie.
- ★ Pre bežnú prácu v laboratóriu je dôležité, aby študenti ovládali presný pracovný postup. Pracovný postup dodržiavajú a prípadné odchýlky konzultujú s vedúcim cvičenia.
- ★ Do laboratória si študenti prinesú iba veci a pomôcky nevyhnutne potrebné, napr. pracovný plášť (nie zo syntetickej látky), písacie potreby, poznámkový zošit, tabuľky a pod. Ostatné osobné veci musia odložiť do šatne. Počas cvičenia je zákaz používania a obsluhy mobilných telefónov.
- ★ Študenti pracujú a zdržujú sa iba vo vyhradenom priestore, používajú iba pridelené pomôcky a prístroje. Škody spôsobené nedbalosťou a nepozornosťou sú povinní uhradiť.
- ★ Vyučovacie pomôcky, laboratórne prístroje a každé zariadenie požičané na vyučovanie je nutné starostlivo chrániť a vrátiť bez poškodenia. S prístrojmi môžu študenti pracovať až po inštrukciách a schválení vedúceho cvičenia. Použitie pomôcok, prístrojov, ich obsluhu, prípadné závady zapíšu do denníka prístroja, náročnejšie prístroje obsluhujú len pod dozorom vyučujúceho, alebo prítomného asistenta.
- ★ Práce s plynmi a operácie pri ktorých sa vyvíjajú zdraví škodlivé plyny a výpary, je nutné uskutočňovať v digestóriu.
- ★ S energetickými zdrojmi (plyn, elektrický prúd) je nutné zaobchádzať zodpovedne.
- ★ Na začiatku cvičení sa študenti musia oboznámiť s umiestnením a spôsobom použitia hasiacich prístrojov a ďalších protipožiarnych prostriedkov. Študenti musia poznať aj umiestnenie hlavného uzáveru plynu a elektrického prúdu pre laboratórium.

- ★ Ak je to v postupe práce predpísané, študenti musia používať ochranné pracovné pomôcky (štit, rukavice, okuliare).
- ★ V laboratóriu je prísne zakázané fajčiť, piť a konzumovať potraviny.
- ★ Pri práci s horľavinami, žieravinami a jedmi je nevyhnutné venovať zvláštnu pozornosť a sústredenie na manipuláciu s nimi.
- ★ Nezanedbať ani najmenší úraz. Každý okamžite oznámiť vedúcemu cvičenia a ošetriť.
- ★ Žieraviny, zrazeniny a organické rozpúšťadlá nie je povolené vylievať do výlevky. Pre tieto látky je vyhradená zvláštna nádoba.
- ★ Nie je povolené odkladať horúce sklo do laboratórných stolov.
- ★ Pri rozliatí alebo vysypaní chemikálie je potrebné pracovné miesto ihneď očistiť.
- ★ Nepoužívať chemikálie z neoznačených nádob.
- ★ Každý študent je povinný udržiavať na svojom pracovnom mieste poriadok a čistotu. Zistené závažy ohlási vedúcemu laboratórneho cvičenia
- ★ Po ukončení práce sa študent presvedčí, či je uzavretý plyn, voda a či sú vypnuté všetky elektrospotrebiče. Upratané pracovné miesto skontroluje vedúci laboratórneho cvičenia a povolí študentovi jeho opustenie.

2.4 ZÁKLADNÉ OPERÁCIE A POSTUPY V CHEMICKOM LABORATÓRIU

2.4.1 MERANIE HMOTNOSTI (VÁŽENIE)

Jednou zo základných analytických operácií využívaných v chemickom laboratóriu je zisťovanie hmotnosti vzorky – váženie. Pri tejto operácii porovnáваме hmotnosť skúmanej vzorky s hmotnosťou závažia pomocou váh. Výsledok analýzy do veľkej miery závisí od presnosti a správnosti váženia.

V analytickom laboratóriu sa zvyčajne používajú buď bežné technické a predvažovacie váhy na menej presné určovanie hmotnosti (na dve desatinné miesta v gramoch), alebo váhy analytické na presné určovanie hmotnosti (na štyri desatinné miesta v gramoch). Technické a predvažovacie váhy slúžia na približné stanovenie hmotnosti a zvyčajne sa používajú pred samotným presným vážením na analytických váhach. V dnešnej dobe sa v laboratóriách vyskytujú konštrukčne rôzne typy analytických váh. V študentských laboratóriách sú najrozšírenejšie poloautomatické analytické váhy, ktoré vážia s presnosťou $\pm 0,1$ mg a ich váživosť (t.j. maximálna hmotnosť, ktorú možno na váhach merať) je 200 g. Tieto analytické váhy sú dvojmiskové, celé gramy sa pridávajú zo sady závaží a zlomkové závažia sa pridávajú mechanicky. Analytické váhy automatické s rovnakou presnosťou a váživosťou, ktoré sa tiež bežne vyskytujú v študentských laboratóriách, sú jednomiskové a závažia sa na nich pridávajú len mechanicky. Pri semimikroanalýze sa používajú semimikrováhy s presnosťou váženia $\pm 0,01$ mg a pri mikroanalýze sa používajú mikroanalytické váhy, ktoré vážia s presnosťou $\pm 0,001$ mg. V súčasnosti sa už vyrábajú aj plnoautomatizované váhy s digitálnym odčítavaním zistenej hmotnosti.

Analytické váhy sú veľmi citlivým a zvyčajne aj finančne nákladným prístrojom, ktorého správna funkčnosť môže výrazne ovplyvniť výsledok analýzy. Preto pri inštalácii váh a pri práci s nimi treba dodržiavať určité podmienky a pravidlá. Ak nemáme vybudovanú samostatnú miestnosť – váhovňu, umiestňujeme váhy do priestoru kde nebudú vystavené korozívnym vplyvom ovzdušia a zmenám teploty. Inštalujeme ich zvyčajne na masívne konzoly kde nepodliehajú otrasom a vibráciám čo najďalej od tepelných zdrojov, priameho slnečného žiarenia a výrazného prúdenia vzduchu.

Pracovný postup pre váženie na analytických váhach :

Váhy, na ktorých sa nepracuje musia byť vždy v aretovanej polohe. Pred samotným vážením sa presvedčíme, či sú váhy čisté, vo vodorovnej polohe a skontrolujeme ich nulovú polohu. Vodorovnú polohu môžeme upraviť pomocou zabudovanej vodováhy, zvyčajne otáčaním polohovacích nožičiek váh. Nulovú polohu jazýčka nezaťažených váh zistíme po odaretovaní a ustálení rovnovážnej polohy a môžeme ju upraviť skrutkou zvyčajne umiestnenou na bočnej strane skrinky váh.

Všetky sprievodné úkony robíme tak, že váhy sú aretované a dvierka sú zavreté. Odaretovanie a aretovanie robíme plynulým kludným pohybom pri zavretých dvierkach váh.

Predmet, ktorého hmotnosť zisťujeme, kladieme do stredu misky najlepšie pinzetou alebo kliešťami. Jeho hmotnosť nesmie presahovať váživosť váh, aby sa váhy nepreťažili. Vážený predmet musí byť suchý, čistý a jeho teplota má mať teplotu váh.

Navážované chemikálie nesmú prísť do styku s miskami váh a preto sa navážujú do vhodných nádob, napr. na hodinové sklíčko, navážovaciú lodičku prípadne do navážovačiek.

Na jednomiskových váhach sa hmotnosť váženého predmetu kompenzuje mechanickým pridávaním závaží pomocou ovládacích skrutiek. Pri dvoj miskových váhach je vážený predmet umiestnený na ľavej miske a závažie sa ukladá do stredu pravej misky pinzetou.

Ak hmotnosť váženého predmetu nie je vopred známa, určíme ju odhadom a pri aretovaných váhach pridáme príslušné závažie. Opatrne odaretujeme a sledujeme výchylku na stupnici. Ak sa jazýček váh vychýli smerom k znamienku +, predmet je ťažší a musíme pridať závažie. Ak sa vychýli k znamienku -, treba závažie odobrať. Pridávanie a uberanie závažia prípadne chemikálie sa robí vždy pri aretovanej polohe a odaretovanie robíme vždy pri zavretých dvierkach váh. Ak sú v laboratóriu k dispozícii predvažovacie váhy, môžeme na nich zistiť hmotnosť váženého predmetu s presnosťou $\pm 0,1$ g a tým urýchlíme samotné váženie na analytických váhach s presnosťou $\pm 0,1$ mg.

Po ukončení váženia sa váhy aretujú, závažie a vážený predmet sa odstráni z misiek váh, prach a rozsypané zvyšky chemikálie sa odstránia jemným vlasovým štetcom. Dvierka váh sa uzavru. Takýto postup pri ošetrovaní váh dodržiavame vždy pri každom meraní, aj keď budeme váhy v krátkom časovom odstupe používať znova.

Podľa charakteru vzorky a podľa spôsobu akým sa má uviesť do roztoku sa váženie na analytických váhach uskutočňuje dvojakým spôsobom:

- ★ priamo
- ★ nepriamo (diferenčne).

Priamy spôsob navážovania sa používa v prípade, že navážovaná vzorka je na vzduchu dostatočne stála (nevlhne, nevysychá, neoxiduje, neabsorbuje oxid uhličitý a pod.) a rozpúšťa sa vo vode a v zriedených kyselinách. Najprv sa odváži suchá a čistá lodička, hodinové sklíčko alebo navážovačka s presnosťou $\pm 0,1$ mg. K hmotnosti prázdnej lodičky sa pripočíta presný návažok vzorky a pridá sa potrebné závažie. Malou lyžičkou alebo kopistkou sa pridáva vážená vzorka až sa dosiahne rovnovážna poloha na požadovaný počet desatinných miest. Tento postup je pomerne zdĺhavý a používa sa predovšetkým pri príprave štandardných roztokov presnej koncentrácie.

Pri bežných prácach v laboratóriu, keď nie je nevyhnutné vzorku navážiť s takou presnosťou ako je to u štandardných roztokov, sa tento spôsob váženia uvádza v návodoch slovami „naváži sa asi (približne) 0,1 g látky presne“. V tomto prípade sa použije závažie s hodnotou 0,1 g a pridá sa také množstvo vzorky, aby sa ustálila približná rovnováha. Od zistenej hmotnosti odčítame presnú hmotnosť prázdnej lodičky a tak získame aktuálnu presnú hmotnosť navážovanej látky.

Nepriamy (diferenčný) spôsob váženia sa používa v prípade, keď je navážovaná látka na vzduchu nestála, keď ju treba rozpúšťať v koncentrovaných kyselinách a keď sa má odvážiť presne na určitý počet desatinných miest, ale jej hmotnosť sa môže pohybovať v určitom rozmedzí. Pri navážovaní sa postupuje tak, že sa najskôr odváži nádoba so vzorkou, potom sa určité množstvo vzorky odoberie a opäť sa odváži nádoba so zvyšujúcou vzorkou. Rozdiel medzi prvým a druhým vážením udáva hmotnosť odobratej vzorky.

2.4.2 ZRÁŽANIE, FILTRÁCIA, DEKANTÁCIA A PREMÝVANIE ZRAZENÍN

Zrážanie, jeden z fyzikálnochemických procesov, predstavuje dôležitú operáciu v analytickom laboratóriu. Pri tomto procese sa z roztoku pôsobením zrážacieho skúmadla – zrážadla, vylúči stanovovaná zložka vo forme málo rozpustnej zlúčeniny – zrazeniny. Zrážadlom môže byť kvapalina, plyn alebo tuhá látka. Podmienky zrážania (koncentráciu reagujúcich látok, pH, teplotu, spôsob zrážania a pod.) volíme tak, aby sme dostali zrazeninu s presne definovaným zložením, ktoré sa dá vyjadriť vzorcom, aby sa hľadaná zložka mohla jednoznačne stanoviť. Získaná zrazenina sa musí tiež vylúčiť v dobre filtrovateľnej forme, jej vylúčenie musí byť kvantitatívne a znečistenie minimálne.

Podľa vlastností a veľkosti častíc rozoznávame zrazeniny koloidné, amorfne a kryštalické. Koloidné zrazeniny s veľkosťou častíc 10^{-7} až 10^{-5} cm prechádzajú bežným filtračným papierom a sú najmenej vhodné pre analytické stanovenie. Na druhej strane pre hrubo kryštalické zrazeniny je charakteristická tzv. oklúzia, t.j. vnútorné znečistenie zrazeniny prísadami, ktoré sa vyskytuje pri rýchlom raste kryštálov. Takéto zrazeniny je potrebné opakovane rozpustiť a vyžrážať. Z hľadiska analytického sú najvhodnejšie kryštalické zrazeniny s veľkosťou častíc okolo 10^{-3} cm.

Kvantitatívne vylúčenie zrazeniny sa zabezpečuje zvyčajne prídavkom malého nadbytku zrážadla, čím sa zníži rozpustnosť zrazeniny. Niekedy však môže dochádzať k tvorbe rozpustných komplexných zlúčenín, čo má za následok opačný jav, t.j. zvýšenie rozpustnosti zrazeniny. Preto nadbytok zrážadla nemôže byť ľubovoľný, ale presne daný.

Znečistenie zrazeniny je pri zrážaní bežným javom. Amorfne a jemne kryštalické zrazeniny majú pomerne veľký povrch, na ktorý sa ľahko adsorbujú znečisťujúce látky z roztoku. Pre hrubo kryštalické zrazeniny je charakteristická už spomínaná oklúzia. Aj tvorba zmesných kryštálov v dôsledku spoluzrážania môže byť príčinou znečistenia zrazeniny.

Aby sa pri zrážaní eliminovali všetky nežiadúce faktory je potrebné presne dodržiavať pracovný postup zrážania:

- ★ roztok vzorky sa dostatočne zriedi vo vhodnej kadičke a podľa potreby sa upraví jeho pH, prípadne teplota
- ★ zrážadlo sa opatrne a pomaly po kvapkách pridáva do roztoku pipetou, byretou alebo odmerným valcom pričom sa zmes neustále mieša sklenenou tyčinkou, ktorá sa z kadičky nevyberá, alebo elektrickým miešadlom
- ★ zrážadlo sa pridáva v malom, presne stanovenom nadbytku, aby sa zrazenina vylúčila kvantitatívne
- ★ zrazenina sa filtruje horúca alebo po vychladnutí ihneď, alebo sa odkladá na niekoľko hodín na tmavé miesto prikrytá hodinovým sklíčkom, čím sa vylepšujú niektoré jej vlastnosti.

Takto získaná zrazenina sa z roztoku oddeľuje filtráciou. Najčastejšie sa na tieto účely používa filtračný papier vyrobený z čistej celulózy s minimálnym obsahom anorganických nespáliteľných látok, t.j. popola. Hmotnosť popola je zvyčajne uvedená na obale a musí byť menšia ako citlivosť použitých váh. Takýto filtračný papier označujeme potom ako „bezpopolový“ alebo kvantitatívny.

Podľa veľkosti pórov rozdeľujeme filtračné papiere na husté, stredné a riedke. Husté filtračné papiere sa používajú na filtráciu jemne kryštalických zrazenín (staršie označenie FILTRAK 388h modrý, novšie označenie FILTRAK 390), stredné na filtráciu hrubo kryštalických zrazenín (388m žltý, 389) a riedke na filtráciu amorfnych zrazenín (388w červený, 388). Na filtráciu silne kyslých a alkalických roztokov sa vyrábajú špeciálne tvrdené filtračné papiere, ktoré majú väčšiu mechanickú pevnosť a veľmi malú veľkosť pórov, takže sa dajú použiť aj na filtrovanie veľmi jemných zrazenín.

Pri filtrácii postupujeme nasledovne. Filtračný papier vložíme do filtračného lievika s dlhou stopkou. Veľkosť lievika a filtračného papiera volíme podľa množstva filtrovanej zrazeniny tak, aby zrazenina po prefiltrovaní vyplnila asi 1/3 objemu lievika. Filtračný papier má siahať asi 0,5 až 1 cm pod okraj lievika a aby sme zabezpečili jeho tesné priliehanie k stenám lievika, navlhčíme ho destilovanou vodou. Tým odstránime aj vzduchové bubliny medzi papierom a stenou lievika, ktoré nepriaznivo ovplyvňujú rýchlosť filtrácie. Na urýchlenie filtrácie môžeme použiť aj rýchlofiltračné analytické lieviky, ktoré sú vrúbkované, prípadne skladané filtračné papiere, čím sa zväčšuje filtračná plocha.

Lievik s papierom sa umiestni kolmo do filtračného kruhu a pod jeho stopku sa umiestni kadička prikrytá hodinovým sklíčkom. Stopka lievika sa skosenou stranou oprie o stenu kadičky. Roztok musí pretekať cez filter nepretržite prúdom, pretože niektoré zrazeniny po zaschnutí upchávajú póry filtra.

Okrem papiera sa na filtráciu kryštalických zrazenín môžu používať sklenené alebo porcelánové filtračné téglíky so sklenenou alebo keramikou pórovitou vložkou – fritou. Použitie sklenených filtračných téglíkov je obmedzené na filtráciu takých zrazenín, ktoré sa iba sušia. V prípade, že zrazenina sa ešte musí upraviť žiňaním, je potrebné použiť porcelánové téglíky.

V laboratóriách sa bežne stretávame so sklenenými téglíkmi nemeckej výroby, ktoré sú označené písmenom G a číslom a téglíkmi našej výroby označené písmenom S a číslom. Číslo v označení zodpovedá hustote frity a udáva priemernú veľkosť pórov v μm . Čím vyššie číslo, tým menšia veľkosť

pórov. Pri chemických analýzach sa najčastejšie používajú frity č.3 s veľkosťou pórov 20 – 30 μm pre hrubšie zrazeniny a č.4 s veľkosťou pórov 5 – 10 μm pre jemnejšie zrazeniny.

Porcelánové téglíky glazované z obidvoch strán sa označujú písmenom A, glazované iba z vonkajšej strany písmenom D a téglíky našej výroby sa označujú písmenom M. Číslica za písmenom opäť vyjadruje veľkosť pórov, č.1 do 0,6 μm a č.2 do 0,75 μm .

Filtrácia pomocou filtračných téglíkov sa uskutočňuje za zníženého tlaku, pričom téglík sa vkladá do gumového prstenca priamo do hrdla odsávacej banky. Medzi odsávaciu banku a vývevu je niekedy potrebné zaradiť poistnú banku, aby pri náhlom poklese tlaku nevnikla do filtrátu voda. Filtračné téglíky sa plnia filtrovanou suspenziou najviac 0,5 až 1 cm pod horný okraj.

Proces filtrácie býva sprevádzaný dekantáciou a premývaním zrazeniny. Zrazenina sa nechá v kadičke usadiť a potom sa číry roztok opatrne zvrchu zleje cez filtračný papier. K zrazenine sa pridá malé množstvo premývacej kvapaliny a po premiešaní sa zrazenina opäť nechá usadiť. Tento postup sa opakuje 3 až 5-krát a nazýva sa dekantácia. Po poslednej dekantácii sa zrazenina kvantitatívne preniesie na filter spolu s roztokom.

Úlohou dekantácie a premývania je odstránenie cudzích iónov a zvyškov rozpustených nečistôt zo zrazeniny. Odstránenie prímiesí musí byť kvantitatívne, ale zrazenina sa nesmie pri tomto postupe rozpúšťať. Preto je dôležité použiť vhodnú premývaciu kvapalinu, ktorá sa vyberá podľa charakteru a rozpustnosti zrazeniny.

Najčastejšie používanou premývacou kvapalinou je destilovaná voda, ktorá ľahko rozpúšťa väčšinu solí strhnutých do zrazeniny. Nevýhodou použitia destilovanej vody je, že zvyčajne rozpúšťa aj samotnú zrazeninu. Preto pri premývaní použijeme iba nevyhnutné množstvo premývacieho roztoku a priebeh premývania sledujeme reakciou citlivou na dôkaz odstraňovaného iónu.

Ako premývaciu kvapalinu sa často používa aj roztok, ktorý obsahuje rovnaký ión ako premývaná zrazenina. Zmenší sa tým rozpustnosť zrazeniny pri premývaní. Organické rozpúšťadlá sa používajú na premývanie zrazenín, ktoré sú vo vode výrazne rozpustné, prípadne ak bola zrazenina vylúčená z roztoku práve použitím organického skúmadla.

Často sa volí aj kombinácia uvedených postupov. V praxi sa napr. používa alkohol na odstránenie vody zo zrazeniny a ten sa ešte môže vytesniť éterom. Takto premytá zrazenina sa potom rýchlejšie vysuší do konštantnej hmotnosti.

2.4.3 SUŠENIE, SPALOVANIE A ŽIHANIE ZRAZENÍN

Predchádzajúcim pracovným postupom môžeme získať zrazeniny dvojakého druhu. Jednak sú to zrazeniny presne definovaného zloženia (napr. AgCl , BaSO_4), alebo zrazeniny premenlivého zloženia (napr. $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Zrazeniny prvého typu stačí iba vysušiť do konštantnej hmotnosti, zrazeniny druhého typu musíme žiňaním premeniť na zlúčeniny presne definovaného zloženia. V pracovných návodoch sú preto uvedené teploty pri ktorých sa zrazenina suší alebo žíha.

Zrazeniny sa sušia v elektrických sušiarňach s automatickou reguláciou, prípadne v elektrických piekch alebo v hliníkových blokoch. Zrazeniny, ktoré boli filtrované cez filtračný papier sušíme zvyčajne pri teplote 100 až 150 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 1 až 2 hodiny. Filtračný papier so zrazeninou sa vloží do vopred vysušenej a odváženej navažovačky a vloží sa do sušiarne vyhriatej na predpísanú teplotu. Pri sušení je navažovačka otvorená, pri vážení musí byť zavretá, aby obsah nenaberal vzdušnú vlhkosť. Sušenie sa uskutočňuje do konštantnej hmotnosti, to znamená, že po vysušení a vychladnutí v exsikátore sa navažovačka s obsahom odváži a údaj sa zaznamená. Navažovačka sa potom opäť vráti do sušiarne a sušenie pokračuje ešte asi 30 minút. Tento postup sa opakuje, pokiaľ rozdiel dvoch za sebou idúcich vážení nie je menší ako 0,5 mg.

Postup sušenia pri použití filtračných téglíkov je podobný. Po filtrácii sa téglík vloží do vyhriatej sušiarne na hodinové sklíčko alebo porcelánovú misku a suší sa predpísanú dobu. Potom sa vychladí v exsikátore a odváži. Sušenie sa opäť robí do konštantnej hmotnosti.

Žiňanie je proces, pri ktorom získame zrazeninu s presne definovaným zložením pomocou vysokých teplôt od 400 do 1200 $^{\circ}\text{C}$. Pred samotným žiňaním sa zrazenina na filtračnom téglíku musí vysušiť, zrazenina na filtračnom papieri sa musí spáliť. Spalovanie uskutočňujeme pomocou plynového kahanu. V prípade, že potrebujeme teploty viac ako 850 $^{\circ}\text{C}$, použijeme na žiňanie muflovú pec. Vlhký filtračný papier so zrazeninou opatrne vložíme do žiňacieho téglíka a postavíme ho šikmo do trianguľa, aby sa

zabezpečil dostatočný prístup vzduchu. Zahrievaním postupne obsah téglíka vysušujeme a potom spaľujeme. Pri spaľovaní postupujeme veľmi opatrne aby obsah téglíka nezačal horieť, lebo pri prudkom vzplanutí môžu byť s plynmí strhnuté aj čiastočky zrazeniny, môže prísť ku stratám a tým k nepresnosti v stanovení. Keď obsah téglíka zuhoľnatie, žíhame ho v nesvietivom plameni, prípadne žíhanie uskutočňujeme pri vysokých teplotách v muflovej peci.

Chladenie a čistenie téglíkov

Vyžíhané téglíky sa chladia v exsikátore kde sú chránené pred vzdušnou vlhkosťou a prachom. Exsikátor je sklená hrubostenná nádoba so zábrusovým vekom. Náplň exsikátora tvorí látka, vysušovadlo (silikagél, bezvodý chlorid vápenatý a pod.), ktorá je schopná udržiavať v exsikátore konštantnú vlhkosť vzduchu. Doba chladenia závisí od teploty téglíka a zvyčajne postačuje na úplné vychladnutie téglíka 30 minút.

Téglík pred vložením do exsikátora nechávame voľne vychladnúť na teplotu asi 120 °C. V opačnom prípade by sa vzduch v exsikátore mohol prehriať, nadvihnúť veko a obsah téglíka by sa mohol rozvíriť, pričom by mohlo dôjsť k stratám.

Po vychladnutí a zvážení sa obsah téglíka vysype a téglík sa dôkladne očistí. Čistenie porcelánových žíhacích téglíkov je zvyčajne ľahšie ako čistenie filtračných téglíkov s fritou. Žíhací téglík zbavíme spoplneného obsahu, umyjeme ho vodou, prepláchneme destilovanou vodou a vysušíme. Z filtračného téglíka sa zvyšky zrazeniny odstraňujú zvyčajne ťažšie a to tak, že pomocou odsávačky premývame fritu roztokom kyseliny alebo inej látky, ktorá zrazeninu rozpúšťa a potom destilovanou vodou. Po prečistení sa filtračný téglík vysuší.

2.4.4 MERANIE OBJEMU KVAPALÍN, ODMERNÉ SKLO A JEHO ČISTENIE

Vzhľadom na to, že pri väčšine chemických analýz sa pracuje s roztokmi, je meranie objemu roztokov vzoriek a skúmadiel jednou z najdôležitejších operácií. Presné meranie objemov zásadne ovplyvňuje spoľahlivosť a presnosť výsledkov analýz. Na meranie objemu kvapalín sa používajú rôzne odmerné nádoby, ktorých tvar, veľkosť a rozmery sú presne normalizované a štandardizované.

Základnou jednotkou objemu podľa SI sústavy je meter kubický (m^3) ale v analytickej praxi sa častejšie používajú jeho zlomky, predovšetkým decimeter kubický (dm^3) a centimeter kubický (cm^3). Tradične sa používa aj vedľajšia jednotka SI sústavy liter (l, L) a mililiter (ml, mL).

Odmerné nádoby rozdeľujeme podľa presnosti merania objemu na dve základné skupiny. *Odmerné valce* sú valcovité kalibrované nádoby s výlevkou, ktoré sa používajú na približné odmeriavanie objemu kvapalín. *Odmerné banky, pipety a byrety* sú kalibrované pri určitej teplote (najčastejšie pri 20 °C) a používajú sa na presné odmeriavanie objemov. Odmerné banky slúžia na prípravu roztokov s presnou koncentráciou. Sú to sklené úzkohrdlé nádoby hruškovitého tvaru kalibrované „na doliatie“, t.j. kvapaliny sa do banky nalievajú až po vyznačenú rysku na hrdle banky, ktorá označuje presný objem, na ktorý je banka kalibrovaná pri danej teplote. Ak kvapalinu z odmernej banky vylejeme, malé množstvo kvapaliny zostáva prilipnuté na jej stenách. Preto objem vyliatej kvapaliny je vždy menší ako objem odmernej banky.

Pri dávkovaní presného objemu kvapaliny používame odmerné nádoby kalibrované „na vyliatie“, a to pipety a byrety. Sú to sklené rúrky, ktoré môžu byť delené alebo nedelené. Roztoky z nich vytekajú a tak môžu byť dávkované presné objemy kvapalín. Nedelené pipety a byrety majú presný objem kalibrovaný pri určitej teplote a tiež označený ryskou. Delené pipety a byrety majú vyznačenú stupnicu, delenú na mililitre alebo ich zlomky.

Pri odmeriavaní veľmi malých objemov sa používajú automatické mikropipety, ktoré zaručujú veľkú presnosť a opakovateľnosť pipetovaného objemu.

Všeobecný postup pri pipetovaní je nasledovný. Dokonale čistú a suchú pipetu ponoríme do roztoku a ústami nasajeme kvapalinu do pipety asi 1 cm nad kalibračnú rysku. Ukazovákou uzavrieme horný otvor pipety, vyberieme ju z roztoku a špičku pipety jemne utrieme filtračným papierom. Uvoľnením ukazováka opatrne vypustíme prebytočné množstvo tak, aby sa spodný meniskus meranej kvapaliny dotýkal rysky na pipete. Potom pipetu oprieme o stenu nádoby, do ktorej chceme roztok preniesť a uvoľníme otvor. Kvapalinu necháme samovoľne vytečť. Roztok z pipety nikdy nevyfukujeme, ani zvyšok ktorý zostal v špičke pipety, pretože pri kalibrácii bolo s ním počítane a nepatrí do odmeriavaného objemu. Pri opakovanom pipetovaní toho istého roztoku môžeme pipetu použiť bez úpravy. Ak však pipetujeme iný roztok, treba pipetu vypláchnuť destilovanou vodou a najmenej raz

roztokom, ktorý budeme pipetovať, aby na stenách pipety nezostali zvyšky predchádzajúcej kvapaliny a neznečistili tak pipetovaný roztok.

Byrety sú určené na presné odmeriavanie objemov pri titráciách a práca s nimi sa riadi nasledovnými pravidlami. Suchá a čistá byreta sa naplní roztokom asi 1 cm nad kalibračnú rysku. Vytekanie roztoku sa reguluje otáčaním výpustného kohúta byrety a meniskus kvapaliny sa musí dotýkať kalibračnej rysky. Pri odčítavaní objemu farebných roztokov sa zvyčajne používa horný meniskus, pri bezfarebných roztokoch odčítavame objem pri dolnom menisku. Presnosť merania závisí aj od rýchlosti vypúšťania kvapaliny pretože kvapalina sa pri vytekaní zachytáva na stenách byrety. Výpustný kohút byrety ovládame zvyčajne ľavou rukou. Horný alebo dolný meniskus roztoku nastavíme na nulovú hodnotu na stupnici tak, aby v byrete nezostali vzduchové bubliny. Po ukončení titrácie počkáme niekoľko sekúnd kým všetok roztok priľnutý na stenách byrety stečie a odčítame presný objem na stupnici. Pri opakovanej titrácii postupujeme podobne ako pri pipetovaní. Ak v byrete zostáva ten istý roztok, doplníme ju po nulovú hodnotu a titrovanie opakujeme. V prípade použitia iného roztoku, musí sa byreta vypláchnuť destilovanou vodou a najmenej raz novým roztokom.

Na čistenie odmerných nádob sa používajú saponátové čistiace prostriedky alebo tzv. chrómsírová zmes. Je to zmes nasýteného vodného roztoku $K_2Cr_2O_7$ a koncentrovanej H_2SO_4 v pomere 1:1, ktorá má veľmi silné oxidačné účinky a preto dobre rozpúšťa aj organické látky vrátane mastnoty. Pri práci s chrómsírovou zmesou musíme postupovať veľmi opatrne vzhľadom na jej silný leptavý účinok. Znečistené sklo sa zmesou naplní alebo sa do nej ponorí a nechá sa pôsobiť aspoň 15 minút. Potom sa opláchne obyčajnou a destilovanou vodou a nechá sa voľne usušiť. Odmerné sklo nesušíme v sušiarňi pretože pri vyšších teplotách môže zmeniť svoj kalibrováný objem, ktorý sa len pomaly vracia späť na pôvodnú hodnotu. Sušenie môžeme urýchliť prúdom vzduchu, alebo prepláchnutím etanolom.

Z hľadiska bezpečnosti je výhodnejšie použitie saponátových čistiacich prostriedkov, ktoré sú dostatočne účinné. Pri ich použití však treba dbať na dôkladnejšie premytie vodou vzhľadom na to, že ľahšie lipnú na povrchu skla.

2.5 ZÁKLADNÉ VÝPOČTY V ANALYTICKEJ CHÉMII

Výpočet výsledku gravimetrického stanovenia

Pri stanovení obsahu hľadanej zložky metódou vázkovej analýzy (gravimetrie), premeníme hľadanú zložku na presne definovaný produkt (zrazeninu), ktorého hmotnosť zisťujeme vážením.

Ak pri reakcii $aA + bB = A_aB_b$ stanovujeme obsah zložky A a vážime produkt A_aB_b , pomer látkových množstiev je vyjadrený ako:

$$\frac{n(A)}{n(A_aB_b)} = \frac{m(A)}{M(A)} \frac{M(A_aB_b)}{m(A_aB_b)}$$

Hmotnosť stanovovanej zložky A je potom daná vzťahom:

$$m(A) = \frac{n(A)}{n(A_aB_b)} \frac{M(A)}{M(A_aB_b)} m(A_aB_b)$$

Ak poznáme návažok vzorky, môžeme obsah hľadanej zložky vo vzorke uviesť v percentách:

$$w(A) = \frac{m(A)}{m} 100\% \quad m - \text{návažok}$$

V staršej literatúre sa súčin $\frac{n(A)}{n(A_aB_b)} \frac{M(A)}{M(A_aB_b)}$ označuje ako vážkový prepočítavací alebo gravimetrický faktor f_g a jeho hodnoty možno nájsť v chemických tabuľkách.

Výpočet výsledku odmerného stanovenia

Pri stanovení obsahu hľadanej zložky metódou odmernej analýzy meriame objem štandardného roztoku a pri výpočte látkového množstva použijeme stechiometrické koeficienty príslušnej chemickej rovnice. Ide o tzv. priame odmerné stanovenie (priamu titráciu).

Ak pri reakcii $aA + bB = cC + dD$ stanovujeme obsah látky A titráciou odmerným roztokom (titrantom) B, pomer látkových množstiev vyjadríme:

$$\frac{n(A)}{n(B)} = \frac{a}{b}$$

Tento pomer sa nazýva titračný prepočítavací faktor f_t . Látkové množstvo titrantu B vypočítame z jeho koncentrácie $c(B)$ a odmeraného objemu $V(B)$. Potom môžeme vypočítať látkové množstvo aj hmotnosť hľadanej zložky:

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

$$m(A) = n(A)M(A)$$

Pri spätnom odmernom stanovení (spätnej titrácii) pridávame k vzorke známy prebytok štandardného roztoku a po ukončení reakcie so stanovovanou zložkou vzorky stanovíme nezreagovanú časť odmerného roztoku (titrantu).

Obsah hľadanej zložky vypočítame z rozdielu látkových množstiev štandardného roztoku pridaného k prebytku a jeho nezreagovaného podielu.

Poznámka:

Koncentrácia látky $c(B)$ (v staršej literatúre označovaná ako mólová koncentrácia), vyjadruje látkové množstvo $n(B)$ rozpustené v jednotkovom objeme roztoku $V(B)$. Nazýva sa aj koncentráciou látkového množstva a jej jednotkou je $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (prípadne $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$). V minulosti sa táto jednotka označovala symbolom M (mólová koncentrácia – molarita). Pre jednoduchosť a skrátenie textu praktických úloh využívame toto označenie a teda, napr. výraz 0,5M NaOH znamená roztok NaOH s koncentráciou $c = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$).

3 ANALYTICKÁ CHÉMIA KVALITATÍVNA

Pri zisťovaní kvalitatívneho zloženia analyzovanej vzorky využívame chemické reakcie vyvolané pôsobením chemických prípadne fyzikálnych vplyvov tak, aby sme určité zložky analyzovanej vzorky premenili na látky nové, s presne definovaným zložením a všeobecne známymi chemickými a fyzikálnymi vlastnosťami. Najčastejšie sa využívajú reakcie, pri ktorých vznikajú biele alebo farebné zrazeniny, farebné roztoky, prípadne sa vyvíjajú plyny. Prebiehajúce reakcie môžu byť založené napr. na rôznej rozpustnosti vznikajúcich produktov, na rôznej reaktivite iónov, na oxidačno-redukčných dejoch, na vzniku komplexov a pod. Vo všetkých prípadoch sa však vyžaduje, aby tieto reakcie boli :

- ★ *dostatočne rýchle*,
- ★ *výrazné* t.j. také, pri ktorých farba vznikajúcej zrazeniny alebo roztoku, prípadne vznikajúci plyn jasne vypovedajú o akú látku ide,
- ★ *špecifické*, ktoré umožňujú dôkaz určitej látky, alebo aspoň *selektívne*, ktoré vymedzujú istú úzku skupinu látok.

Podľa rozsahu dokazateľnosti látok v analyzovanej vzorke delíme kvalitatívne analytické reakcie na *skupinové*, *selektívne* a *špecifické*. Skupinovými reakciami dokazujeme prítomnosť celých skupín iónov, ktoré majú rôzne chemické zloženie ale podobné vlastnosti. Tieto reakcie sa používajú pri tzv. orientačných skúškach, podľa výsledkov ktorých sa zvyčajne určí celkový postup analýzy. Selektívne reakcie umožňujú za určitých podmienok dokázať jednu zložku, resp. jeden ión v zmesi viacerých iónov. Vzhľadom na to, že stupeň citlivosti selektívnych reakcií je rôzny, na dôkaz určitého iónu sa nikdy nepoužíva iba jedna selektívna reakcia, ale vždy kombinácia viacerých selektívnych reakcií. Reakcie, ktoré za predpísaných podmienok jednoznačne dokazujú prítomnosť jediného iónu alebo látky bez ohľadu na prítomnosť iných iónov alebo látok v zmesi, sa nazývajú špecifické reakcie.

Podľa spôsobu uskutočnenia sa analýza vzorky môže robiť tzv. *suchou cestou*, čo sú skúšky založené na sledovaní chemických alebo fyzikálnych zmien spôsobených účinkom vyšších teplôt na tuhé látky. Analýza *mokrú cestou* je kvalitatívny rozbor látky, ktorá je prenesená do roztoku. Obyčajne pracujeme s vodnými roztokmi kde sú pôvodné anorganické látky disociované. Nedokazujeme teda pôvodnú látku, ale katióny a anióny vzniknuté disociáciou vo vodnom roztoku.

Podľa množstva analyzovanej látky rozdeľujeme pracovné metódy kvalitatívnej analýzy na *makroanalytické*, *semimikroanalytické* a *mikroanalytické*.

Okrem uvedeného delenia, môžeme analytické reakcie kvalitatívnej analýzy rozdeliť na:

- ★ *reakcie skúmavkové*, pri ktorých pracujeme s bežne používanými laboratórnymi skúmavkami a objemom asi 5 ml skúmanej vzorky a potrebného množstva skúmadla,
- ★ *reakcie kvapkové*, pri ktorých pracujeme na porcelánových alebo sklenených doštičkách, prípadne na filtračnom papieri s kvapkovými objemami skúmanej vzorky (asi 0,03 ml) a skúmadla,
- ★ *reakcie mikroskopické*, pri ktorých priebeh reakcie sledujeme na podložnom sklíčku mikroskopu pridaním kvapôčky alebo kryštálu skúmadla ku kvapôčke skúmaného roztoku.

3.1 ANALÝZA SUCHOU CESTOU

Analýza suchou cestou zahŕňa orientačné skúšky, pomocou ktorých sa zisťuje povaha skúmanej látky pre voľbu správneho rozpúšťadla, resp. vhodného analytického postupu. Používajú sa skúšky:

- ★ žíhaním v baničke
- ★ žíhaním na drevenom uhlí
- ★ tavením na bóraxovej a fosforečnanovej perličke
- ★ plameňové skúšky

Baničky na žíhanie sa pripravujú zo sklenej trubice o priemere 5 až 7 mm a dĺžke asi 7 cm vyfúknutím v plameni. Skúmanú vzorku vpravíme do baničky pomocou papiera, aby sa nezachytila na stenách trubice. Vzorku v baničke zahrievame nad plameňom a pozorujeme jej zmeny. Pri týchto skúškach môže dôjsť k zväčšeniu objemu vzorky (boritany, fosforečnany), k taveniu (halogenidy, uhličitany, hydroxidy alkalických kovov), k prechodnej alebo trvalej zmene farby (niektoré oxidy, hydroxidy a uhličitany),

k zuhoľnateniu a úniku plynov (organické látky), k vzniku sublimátov (niektoré amónne soli, síra, jód, arzén) a pod.

Žíhanie na drevenom uhlí oxidačným alebo redukčným plameňom pomocou dúchavky môže viesť k pukaniu, taveniu, topeniu látky, ku vzniku plynov a sublimátov, k vytváraniu náletov prípadne k vyredukovaniu kovov na povrchu uhlia. Pri týchto skúškach vyhľbíme do povrchu dreveného uhlia jamku, do ktorej dáme trochu skúmanej vzorky a mierne ju pokropíme vodou aby sa potom pri fúkaní vzduchu dúchavkou nerozprášila. Takto upravenú vzorku vystavíme účinku oxidačného alebo redukčného plameňa a pozorujeme jej zmenu. Tento spôsob skúšania látok sa dnes v analytických laboratóriách používa iba zriedkavo aj z dôvodov bezpečnosti pri práci.

Prítomnosť niektorých kovov v skúmanej vzorke môžeme orientačne dokázať pomocou bóraxových alebo fosforečnanových perličiek, tavených spolu so vzorkou v oxidačnom alebo redukčnom plameni. Na očko rozžeraveného platinového drôtika naberieme malé množstvo tetraboritanu sodného alebo hydrogénfosforečnanu amónno-sodného, ktoré v plameni žíhame za vzniku bezfarebnej priehľadnej perličky. Po ochladení na perličku zachytíme nepatrné množstvo skúmanej vzorky a tavíme ju v plameni. Za prítomnosti niektorých kovov sa perlička charakteristicky zafarbí (napr. Cu v oxidačnom plameni modrozeleno, v redukčnom plameni červeno).

Najčastejšie sa pri analýze suchou cestou využívajú tzv. plameňové skúšky. Platinový drôtik sa najskôr dobre vyčistí niekoľkonásobným ponorením do zriedenej kyseliny chlorovodíkovej a následným vyžíhaním v nesvietivom plameni Bunsenovho alebo liehového kahana. Potom drôtik ponoríme do skúmanej vzorky a opäť vložíme do plameňa. Podľa zafarbenia plameňa usudzujeme o prítomnosti katiónu vo vzorke.

3.2 ANALÝZA MOKROU CESTOU

Pri analýze *mokrou cestou* sa skúmaná vzorka v tuhom stave musí vhodným spôsobom upraviť na roztok. V prípade, že vzorka je rozpustná vo vode, je postup jednoduchý. Skúmaná vzorka sa rozpustí v primeranom množstve destilovanej vody za studena alebo pri zvýšenej teplote. Niektoré látky však vo vode hydrolyzujú za vzniku nerozpustných produktov. Tomuto javu zabránime prídavkom kyseliny chlorovodíkovej alebo dusičnej. Látky vo vode nerozpustné zvyčajne rozpúšťame účinkom kyselín, napr. kyselinou chlorovodíkovou, dusičnou, sírovou a ich zmesami. Ak sa nedarí skúmanú vzorku previesť do roztoku niektorým z uvedených spôsobov, uskutočníme jej rozklad tavením. Používame pri tom vhodné zásadité alebo kyslé skúmadlá a pracujeme pri zvýšených teplotách. Získaná tavenina je potom rozpustná vo vode alebo v kyselinách.

Nasledujúci analytický postup je založený na vhodnom výbere chemických reakcií, ktoré logicky nasledujú po sebe, ako to vyžaduje povaha vzorky. Klasická chemická analýza zatiaľ nepozná špecifické reakcie pre dôkazy všetkých iónov v akejkoľvek zmesi. Pri presnom kvalitatívnom určovaní musíme oddeľovať jednotlivé zložky, aby sme nenarušili poznávacie reakcie ostatných. Na oddeľovanie jednotlivých iónov sú veľmi vhodné zrážacie reakcie.

Teoreticky by sa v každej skúmanej vzorke dal určiť ión úzko špecifickou reakciou. Takýto postup by však vyžadoval nielen veľa času a skúmanej vzorky, ale aj vysokú spotrebu skúmadiel. Preto najskôr jednotlivé zložky rozdelíme skupinovými skúmadlami, podľa niektorých spoločných analytických vlastností (vznikajú rôzne zafarbené zrazeniny), do tzv. skupín (tried). Jednotlivé zrazeniny oddelíme filtrovaním a podrobíme ich selektívnym a špecifickým poznávacím skúškam, pri ktorých dokazujeme prítomné látky. Pri oddeľovaní iónov jednej skupiny používame reakcie, s ktorými charakteristicky reagujú len zisťované látky, so skúmadlom reaguje len jedna skúmaná látka.

Na to, aby sme presne dokázali určiť danú látku, musíme poznať nielen vlastnosti látky, ale aj vlastnosti jej zlúčenín.

3.2.1 DÔKAZY KATIÓNOV

Na dôkaz katiónov sa používajú soli, ktoré vo vode disociujú na katióny a anióny a poskytujú iónové reakcie. Žiadny spôsob delenia katiónov a aniónov však nie je dokonalý.

Na začiatku 19. storočia bol vypracovaný sírovodíkový (sulfánový) spôsob delenia katiónov do skupín, ktorý je založený na dôkaze iónov vzhľadom na rôznu rozpustnosť chloridov, sulfidov, uhličitanov a hydroxidov kovových prvkov. Tento sírovodíkový systém rozdeľuje katióny do nasledujúcich piatich skupín:

I. SKUPINA: olovo Pb , tálium Tl , striebro Ag , ortuť Hg₂²⁺ .

Zrážajú sa kyselinou chlorovodíkovou na nerozpustné chloridy.

II. SKUPINA: ortuť Hg²⁺ , bizmut Bi, meď Cu, kadmium Cd, arzén As, antimón Sb, cín Sn, zlato Au, platina Pt, volfrám W, molybdén Mo.

S nasýteným roztokom sulfátu dávajú nerozpustné sulfidy.

III. SKUPINA: kobalt Co, nikel Ni, železo Fe, hliník Al, chróm Cr, mangán Mn, zinok Zn, titán Ti a urán U.

S aniónom síry v roztoku amoniaku (so sulfidom amónnym) dávajú nerozpustné sulfidy a hydroxidy.

IV. SKUPINA: vápnik Ca, stroncium Sr, bárium Ba.

Zrážajú sa v amoniakálnom prostredí uhličitanom sodným za vzniku nerozpustných uhličitanov.

V. SKUPINA: horčík Mg, draslík K, sodík Na, lítium Li, cézium Cs, rubídium Rb, amóniový kation NH₄⁺ .

Táto skupina nemá skupinové skúmadlo, ióny sa nezrážajú skúmadlami predchádzajúcich skupín.

V praxi sa častejšie používa OKÁČOV, tzv. amoniakálny systém delenia kationov, ktorý delí jednotlivé ióny do štyroch skupín, pričom sa používajú iné skupinové skúmadlá ako v predchádzajúcom sírovodíkovom systéme:

I. SKUPINA: striebro Ag, olovo Pb, ortuť Hg₂²⁺, tálium Tl.

Zrážajú sa kyselinou chlorovodíkovou na nerozpustné chloridy.

II. SKUPINA: bárium Ba, stroncium Sr, vápnik Ca, olovo Pb.

Pôsobením kyseliny sírovej vznikajú nerozpustné zrazeniny síranov.

III. SKUPINA: meď Cu, kadmium Cd, nikel Ni, kobalt Co, zinok Zn, mangán Mn, železo Fe, hliník Al, chróm Cr, ortuť Hg, bizmut Bi, cín Sn, antimón Sb, arzén As.

V tejto skupine sa ako skupinové skúmadlo používa roztok amoniaku, pričom niektoré kationy reagujú za vzniku zrazenín, ktoré sa v nadbytku skúmadla nerozpúšťajú a niektoré kationy reagujú s nadbytkom skúmadla za vzniku rozpustných amminokomplexov.

IV. SKUPINA: horčík Mg, draslík K, sodík Na, lítium Li, amóniový kation NH₄⁺ .

Táto trieda nemá skupinové skúmadlo.

Postup identifikácie jednotlivých iónov zavedený profesorom A. OKÁČOM odporúča použitie čo najväčšieho počtu skupinových skúmadiel, čím sa získa presnejšia orientácia o zložení neznámej vzorky. V ďalšom postupe sa potom vhodnou kombináciou selektívnych a špecifických reakcií dajú jednotlivé kationy vedľa seba identifikovať.

Postup pri dokazovaní iónov nestanovuje, že najprv musia byť dokázané kationy a potom anióny alebo naopak. Dôležité je, aby sa reakcie kationov a aniónov uskutočňovali oddelene v samostatných vzorkách.

Postup analýzy amoniakálnym spôsobom

- ★ Vo vzorke sa najprv dokazuje prítomnosť iónov NH₄⁺ vzhľadom na to, že pri oddeľovaní kationov sa používajú amónne soli ako skúmadlá. Dôkaz prítomnosti tohto kationu môžeme uskutočniť reakciou napr. s roztokom NaOH za tepla, pričom cítime unikajúci amoniak. Veľmi citlivá je aj reakcia s Nesslerovým skúmadlom.
- ★ Na kvapkovacej doštičke alebo v skúmavkách uskutočníme skupinové reakcie s najväčším možným počtom skupinových skúmadiel.
- ★ Po odstránení kationov ťažkých kovov uhličitanom sodným a sulfidom amónnym z jednej časti vzorky sa dokazujú kationy IV. skupiny.
- ★ Zo zvyšku vzorky sa reakciou s HCl oddeľia nerozpustné chloridy a v zrazenine sa dokazujú kationy I. skupiny.
- ★ Do filtrátu po oddelení nerozpustných chloridov sa pridá H₂SO₄ a získame zrazeninu nerozpustných síranov. V tejto zrazenine dokazujeme kationy II. skupiny.

- ★ Roztok, ktorý získame po oddelení nerozpustných chloridov a síranov, skúmame ostatnými skupinovými skúmadlami a podľa výsledkov týchto reakcií dokazujeme katióny III. skupiny selektívnymi reakciami.

3.2.1.1 Skupinové reakcie katiónov

REAKCIE KYSELINY CHLOROVODÍKOVEJ

Skupinové skúmadlo: HCl $c = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$

Ióny Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , TI^+ poskytujú s kyselinou chlorovodíkovou biele zrazeniny chloridov, ktoré sú vo vode málo rozpustné.

Biela zrazenina AgCl pôsobením svetla fialovie až šedne a v amoniaku sa rozpúšťa. Zrazenina Hg_2Cl_2 účinkom amoniaku sčernie. PbCl_2 a TlCl sa rozpúšťajú v horúcej vode a pri chladnutí kryštalizujú ako ihličky. TlCl sa na rozdiel od PbCl_2 a AgCl nerozpúšťa v tiosírane sodnom.

REAKCIE KYSELINY SÍROVEJ

Skupinové skúmadlo: H_2SO_4 $c = 1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$

Pri reakcii so skúmadlom vznikajú biele zrazeniny síranov PbSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 , ktoré sa vyznačujú rozdielnou rozpustnosťou vo vode.

Pri reakcii s nasýteným roztokom síranu vápenatého (sadrová voda) tvoria ióny Ba^{2+} a Pb^{2+} zrazeninu okamžite, Sr^{2+} po niekoľkých minútach a pozvoľna, Ca^{2+} sa nezráža vôbec. Prítomnosť PbSO_4 sa dá dokázať aj reakciou so sulfidom sodným (Na_2S) alebo sulfánom (H_2S). Vzniká čierny PbS . Síran olovnatý sa rozpúšťa v koncentrovaných alkalických hydroxidoch za vzniku olovnatanov.

REAKCIE KYSELINY OXÁLOVEJ

Skupinové skúmadlo: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $c = 0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$

Biele zrazeniny katiónov Hg_2^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} a TI^+ sa v nadbytku kyseliny oxálovej čiastočne rozpúšťajú a z roztokov sa dajú odstrániť sulfánom.

Ióny Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} tvoria biele kryštalické oxaláty, nerozpustné v nadbytku skúmadla a líšiacie sa stúpajúcou rozpustnosťou vo vode. Účinkom kyseliny octovej sa tiež rozpúšťajú rôznou rýchlosťou. Oxalát bárnatý sa rozpúšťa ihneď, strontnatý pomalšie a vápenatý sa v kyseline octovej nerozpúšťa.

REAKCIE SO SULFÁNOM

Skupinové skúmadlo: čerstvo pripravený nasýtený roztok sulfánu vo vode (H_2S $c \approx 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$)

Sulfánom (sírovodíkom) môžeme vyvrázať rôzne sfarbené sulfidy Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} a iné.

čierne alebo tmavohnedé	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+}
oranžovočervené	Sb^{3+} , Sb^{5+}
žlté	Cd^{2+} , As^{3+} , As^{5+} a Sn^{4+}

Zo slabého kyslého roztoku kyseliny octovej sa zráža biela zrazenina sulfidu zinočnatého, ktorý sa dobre rozpúšťa v zriedených minerálnych kyselinách.

Po neutralizácii amoniakom sa sulfidy As^{3+} , As^{5+} , Sn^{4+} , Sb^{5+} rozpúšťajú v sulfide amónnom, ostatné uvedené sulfidy sú v $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ nerozpustné.

REAKCIE SULFIDU AMÓNNEHO

Skupinové skúmadlo: roztok sulfidu amónneho $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ pripraveného sýtením vodného roztoku amoniaku sulfánom

Sulfid amónny zráža katióny kovov, okrem alkalických kovov a kovov alkalických zemín nerozpustných vo vode. Zráža aj katióny sulfánovej skupiny, ale niektoré tieto sulfidy sa rozpúšťajú v nadbytku skúmadla. Vzhľadom na to, že sulfid amónny reaguje alkalicky, vyzrážajú sa aj hydroxidy niektorých katiónov.

Stále zrazeniny rôznej farby poskytujú ióny:

čierne až tmavohnedé	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$
ružové	Mn^{2+}
žlté	Cd^{2+}
šedozelené	Cr^{3+} (hydroxid)
biele	$\text{Zn}^{2+}, \text{Al}^{3+}$ (hydroxid)

Prechodné zrazeniny rozpustné v nadbytku skúmadla poskytujú ióny :

oranžovočervené	$\text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}$
bledožlté až žlté	$\text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}, \text{Sn}^{4+}$

REAKCIE ALKALICKÝCH HYDROXIDOV

Skupinové skúmadlo: NaOH alebo KOH $c = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ a $c = 2 \text{ mol.dm}^{-3}$

Najprv pridávame skúmadlo s nižšou koncentráciou a po premiešaní sa pridá skúmadlo s vyššou koncentráciou. Pri reakcii vznikajú amorfné zrazeniny kovových hydroxidov, oxidov a zásaditých solí nerozpustných vo vode.

Vo vode sa zle rozpúšťajú hydroxidy kovov alkalických zemín, dobre sa rozpúšťajú hydroxidy alkalických kovov.

Ak sú vo vzorke prítomné amónne soli, uvoľňuje sa pôsobením alkalického hydroxidu amoniak, ktorý môže pri vyššej koncentrácii skresliť výsledok tvorbou rozpustných aminkomplexov solí. Tieto soli odstránime povarením. V nadbytku skúmadla sa amfotérne hydroxidy rozpúšťajú. Hydroxidy neamfotérne sa v nadbytku koncentrovanejšieho skúmadla alkalického hydroxidu nerozpúšťajú.

Skupina neamfotérnych hydroxidov:

čiernohnedé	$\text{Fe}^{3+}, \text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}$ (posledné dva tvoria nerozpustné oxidy)
modré	Cu^{2+} (zahrievaním sčernie), Co^{2+} (modré sfarbenie sa po pridaní nadbytku skúmadla mení na ružové, neskôr tmavne)
zelené	Ni^{2+}
žlté	Hg^{2+}
biele	$\text{Mg}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$ (posledné dva na vzduchu hnednú)
biely zákal	$\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$

Skupina amfotérnych hydroxidov:

$\text{Pb}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$

Zrazeniny sú biele, niektoré rôsolovité, rozpustné v nadbytku skúmadla. Zrazenina hydroxidu chromitého je šedozelená.

REAKCIE AMONIAKU

Skupinové skúmadlo: roztok amoniaku $c = 2 \text{ mol.dm}^{-3}$

Skúmadlo zráža z vodného roztoku katióny za vzniku hydroxidov a hydrogensolí, pričom reakcie amoniaku sú často zreteľnejšie ako reakcie alkalických hydroxidov. Amoniakálne roztoky sú slabo zásadité, preto ľahko vznikajú typické zrazeniny hydrogensolí na rozdiel od hydroxidov, ktoré majú väčšinou slizovitú konzistenciu.

Skupina nerozpustných hydroxidov a hydrogensolí:

Ióny $\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Hg}_2^{2+}$ tvoria zrazeniny v nadbytku skúmadla nerozpustné.

čierne	Hg ₂ ²⁺
hnedé	Fe ³⁺
šedo zelené	Cr ³⁺
biele	Pb ³⁺ , Sn ²⁺ , Sn ⁴⁺ , Bi ³⁺ , Hg ²⁺ , Sb ³⁺ , Al ³⁺

Skupina rozpustných amminokomplexov:

Ióny Ag⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺ tvoria prechodné zrazeniny, ktoré sa rozpúšťajú v nadbytku skúmadla.

červenohnedá zrazenina, v nadbytku skúmadla bezfarebný roztok	Ag ⁺
modrá zrazenina, hnedožltý roztok	Co ²⁺
svetlozelená zrazenina, fialovomodrý roztok	Cu ²⁺ , Ni ²⁺
biela zrazenina, bezfarebný roztok	Cd ²⁺ , Zn ²⁺
zrazenina biela až ružová na vzduchu hnednúca, roztok bezfarebný	Mn ²⁺

REAKCIE UHLIČITANU SODNÉHO

Skupinové skúmadlo: Na₂CO₃ c = 1 mol.dm⁻³

Skúmadlo zráža katióny kovov, okrem kovov alkalických. Vznikajú nerozpustné zrazeniny uhličitanov. Vzhľadom na to, že v dôsledku hydrolyzy majú tieto roztoky alkalickú reakciu, môžu vedľa uhličitanov vznikáť aj hydroxidy a hydroxidosoli kovov.

červená, prechádza do červenohnedej	Co ²⁺ , Hg ²⁺ , Fe ³⁺
zelenomodrá, prechádza do modrej	Cr ³⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺
žltá	Ag ⁺ , Hg ₂ ²⁺
biela	Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Bi ³⁺ , Sb ³⁺ , Sn ²⁺ , Sn ⁴⁺ , Zn ²⁺ , Al ³⁺ , Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Mn ²⁺ a Fe ²⁺ (oxidáciou hnednú), Li ⁺ (zrážanie je neúplné)

REAKCIE UHLIČITANU AMÓNNEHO

Skupinové skúmadlo: (NH₄)₂CO₃ c = 1 mol.dm⁻³

Roztoky uhličitanu amónneho dávajú podobné zrazeniny, ako roztoky uhličitanu sodného. Zrážanie je však už za studena dokonalejšie. Prítomnosť amoniaku a amónnych solí upravuje pH roztokov (katión Mg²⁺ sa z takýchto roztokov nezráža).

REAKCIE ALKALICKÝCH FOSFOREČNANOV

Skupinové skúmadlo: Na₂HPO₄.12H₂O c = 0,05 mol.dm⁻³

Skúmadlo zráža katióny Pb²⁺, Hg₂²⁺, Hg²⁺, Cd²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Bi³⁺, Fe²⁺, Al³⁺, Sn²⁺, Sn⁴⁺, Sb³⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Mg²⁺ a Li⁺ vo forme bielej zrazeniny.

Ďalšie katióny tvoria farebné zrazeniny:

žlté a žltobiele	Ag ⁺ , Fe ³⁺
žltozelené	Ni ²⁺
zelené a modrozelené	Cr ³⁺ , Cu ²⁺
modrofialové	Co ²⁺

Katióny alkalických kovov sa týmto skúmadlom nezrážajú.

REAKCIE S JODIDOM DRASELNÝM

Skupinové skúmadlo: KI c = 0,1 mol.dm⁻³ a c = 1 mol.dm⁻³

Skúmadlo reaguje s iónmi Ag⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Hg₂²⁺, Hg²⁺, Bi³⁺ a Sb³⁺ za vzniku vo vode nerozpustných farebných zrazenín, ktoré sa ale rozpúšťajú v nadbytku skúmadla.

žlté a žltozelené	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Hg}_2^{2+}$
oranžovočervené	Hg_2^{2+}
biele	Cu^{2+}
hnedočierne	Bi^{3+}

REAKCIE S CHRÓMANOM DRASELNÝM

Skupinové skúmadlo: K_2CrO_4 $c = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Skúmadlo poskytuje v neutrálnom alebo slabo kyslom prostredí červenohnedé až hnedé zrazeniny s kationmi Ag^+ , Hg_2^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} a žlté až žltohnedé zrazeniny s kationmi Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} .

REAKCIE S OCTANOM SODNÝM

Skupinové skúmadlo: $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $c = 2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Ióny Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} tvoria so skúmadlom vo vode rozpustné acetátolúčeniny a s iónmi Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} a Sn^{4+} nerozpustné biele zrazeniny hydroxidov a zásaditých solí.

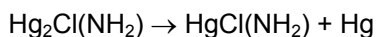
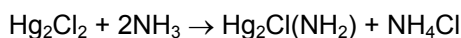
3.2.1.2 Selektívne reakcie dôkazov katiónov

Tárium - Tl^+

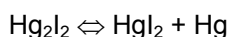
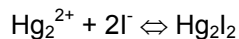
- ★ farbí nesvietivý plameň do zelena.
- ★ so zriedenou kyselinou chlorovodíkovou sa zráža za vzniku bielej zrazeniny chloridu tálneho TlCl málo rozpustnej vo vode. Mení oxidačný stupeň na dva.
- ★ s chrómanom draselným dáva žltú zrazeninu Tl_2CrO_4 nerozpustnú v zriedenej kyseline dusičnej a chlorovodíkovej.
- ★ s jodidom draselným reaguje za vzniku žltej zrazeniny TlI , ktorá sa nerozpúšťa v zriedenej kyseline sírovej, v tiosírane sodnom ani v zriedenom alkalickom hydroxide.
- ★ so sulfidom amónnym tvorí čiernu zrazeninu Tl_2S nerozpustnú v nadbytku skúmadla.

Ortuť - Hg_2^{2+}

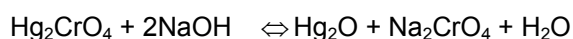
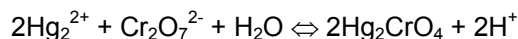
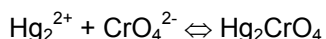
- ★ so zriedenou kyselinou chlorovodíkovou dáva bielu zrazeninu chloridu ortutného, ktorý po pridaní amoniaku sčernie od vylúčenej ortuti.



- ★ so sulfánom a sulfidom amónnym dáva čiernu zrazeninu sulfidu ortutnatého HgS , ktorá sa nerozpúšťa ani v horúcej kyseline dusičnej a v koncentrovanej len po dlhšom varení.
- ★ s jodidom draselným reaguje za vzniku žltozeleného jodidu ortutného Hg_2I_2 , ktorý sa po zahriatí rozloží na červený jodid ortutnatý a šedú ortuť.

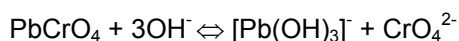
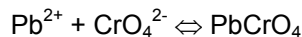


- ★ s chrómanom alebo dichrómanom draselným dáva v neutrálnom prostredí oranžovočervenú zrazeninu chrómanu ortutného Hg_2CrO_4 , ktorá po pridaní koncentrovaného amoniaku sčernie a povarením s hydroxidom alkalického kovu sa zmení na čierny oxid ortutný.

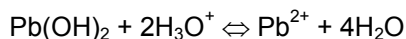
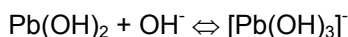
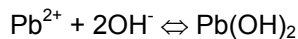


Olovo - Pb²⁺

- ★ olovo sa zráža zriedenou kyselinou chlorovodíkovou za vzniku bielej zrazeniny chloridu olovnatého PbCl₂, veľmi dobre rozpustného v horúcej vode a alkalických hydroxidoch, nerozpustného v amoniaku.
- ★ so zriedenou kyselinou sírovou dáva ión olova bielu zrazeninu síranu olovnatého PbSO₄, ktorý je rozpustný v koncentrovaných kyselinách, v koncentrovaných chloridoch a hydroxidoch a v tiosírane sodnom. Dobre sa rozpúšťa pôsobením horúceho roztoku octanu sodného a amoniaku, čím sa líši od ostatných nerozpustných síranov. Pôsobením sulfátu síran olovnatý černie v dôsledku vzniku PbS.
- ★ s chrómanom draselným tvorí žltú zrazeninu chrómanu olovnatého PbCrO₄, rozpustnú v kyseline dusičnej a v alkalických hydroxidoch, nerozpustnú v kyseline octovej a v amoniaku.



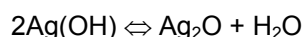
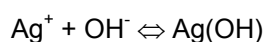
- ★ s jodidom draselným dáva žltú zrazeninu jodidu olovnatého PbI₂, ktorá sa rozpúšťa v nadbytku jodidu draselného a v horúcej vode.
- ★ s alkalickým hydroxidom tvorí bielu zrazeninu hydroxidu olovnatého Pb(OH)₂, ktorá sa rozpúšťa v nadbytku skúmadla a v kyseline dusičnej a octovej.



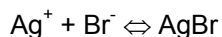
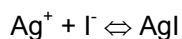
- ★ s fosforečnanom sodným tvorí biely fosforečnan olovnatý rozpustný v kyseline dusičnej a v roztokoch alkalických hydroxidov, nerozpustný v kyseline octovej a v amoniaku.

Striebro - Ag⁺

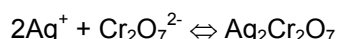
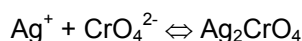
- ★ strieborné ióny sa zrážajú zriedenou kyselinou chlorovodíkovou za vzniku bielej zrazeniny chloridu strieborného AgCl, ktorý sa rozpúšťa v amoniaku, v koncentrovanej kyseline chlorovodíkovej a nerozpúšťa v zriedenej kyseline dusičnej. Zrazenina na svetle postupne fialovie až šedne.
- ★ sulfátom z kyslého prostredia sa strieborné ióny zrážajú za vzniku čiernej zrazeniny sulfidu strieborného Ag₂S, rozpustného len v horúcej zriedenej kyseline dusičnej.
- ★ s alkalickými hydroxidmi tvorí biely hydroxid, ktorý je nestály a ihneď prechádza na hnedý oxid strieborný Ag₂O nerozpustný v nadbytku skúmadla, ale dobre rozpustný v amoniaku.



- ★ s jodidom alebo bromidom draselným tvorí žltú zrazeninu AgI alebo AgBr, ktoré sa nerozpúšťajú v amoniaku, ale po jeho pridaní zrazenina zbelie.



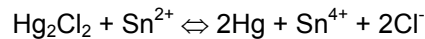
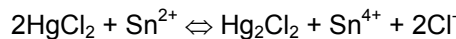
- ★ s chrómanom alebo dichrómanom draselným tvorí červenohnedú zrazeninu Ag₂CrO₄ alebo Ag₂Cr₂O₇, ktorá sa rozpúšťa v kyseline dusičnej a v amoniaku. Na rozdiel od Hg₂²⁺ sa nerozpúšťa v kyseline octovej.



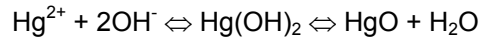
Ortuť - Hg²⁺

- ★ z kyslého prostredia kyseliny chlorovodíkovej sa pri dlhšom zavádzaní plynného sulfátu vyzráža čierna zlúčenina sulfidu ortuťnatého HgS.
- ★ reakciou so sulfidom amónnym vzniká čierny HgS nerozpustný v kyselinách ani v nadbytku skúmadla. Rozpúšťa sa iba povarením v koncentrovanej kyseline dusičnej.

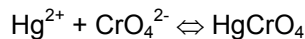
- ★ pridaním roztoku chloridu cínateho do roztoku ortutnatej soli sa spočiatku tvorí biela zrazenina, ktorá postupne sčernie, pretože ortuť v oxidačnom stupni dva sa pomaly redukuje až na kovovú ortuť.



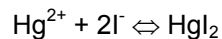
- ★ s alkalickým hydroxidom tvorí žltú zrazeninu HgO rozpustnú v kyselinách.



- ★ s chrómanom draselným pozvoľna vzniká červenohnedá zrazenina chrómanu ortutnateho, ktorá účinkom amoniaku zbelie.

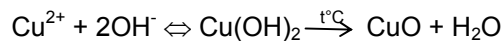


- ★ pôsobením jodidu draselného vzniká červenooranžová zrazenina HgI₂ rozpustná v nadbytku skúmadla.

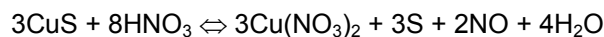
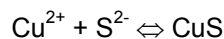


Meď - Cu²⁺

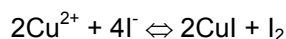
- ★ alkalické hydroxidy zrážajú za studena modrý hydroxid meďnatý Cu(OH)₂, ktorý sa zahriatím mení na čierny oxid meďnatý CuO, alebo sa rozpúšťa v nadbytku amoniaku na modrý roztok.



- ★ prchavé meďnaté zlúčeniny farbja nesvietivý plameň na zeleno.
- ★ so sulfánom sa z kyslého prostredia vyzráža čierny sulfid meďnatý CuS, rozpustný v horúcej zriedenej kyseline dusičnej.

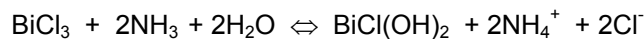


- ★ pôsobením hexakynoželeznanu draselného sa vyzráža meď zo svojich roztokov vo forme hnedočervenej zrazeniny hexakynoželeznanu meďnatého Cu₂[Fe(CN)₆], ktorý sa pôsobením amoniaku mení na modrý roztok.
- ★ účinkom uhličitanu sodného alebo amónneho vzniká modrozelená zrazenina zásaditých solí, ktorá povarením sčernie.
- ★ reakciou s jodidom draselným vzniká biela zrazenina CuI pričom sa uvoľňuje I₂, v dôsledku čoho zrazenina hnedne.

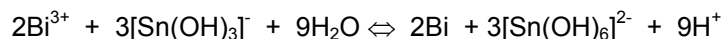


Bizmut - Bi³⁺

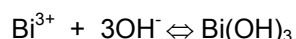
- ★ amoniak vyzráža z rozpustných bizmutitých solí bielu zrazeninu zásaditej soli, ktorá sa v nadbytku amoniaku a v alkalických hydroxidoch nerozpúšťa, ale rozpúšťa sa v minerálnych kyselinách.



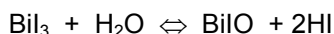
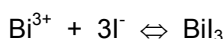
- ★ pôsobením čerstvo pripraveného roztoku alkalického cínatanu (príprava: do roztoku chloridu cínateho sa po kvapkách pridáva hydroxid sodný až do rozpustenia zrazeniny) sa z bizmutitých solí vyredukuje kovový bizmut vo forme čiernej zrazeniny.



- ★ sulfán vyzráža z kyslého prostredia hnedý sulfid bizmutitý Bi₂S₃, ktorý sa nerozpúšťa v zriedených kyselinách, rozpúšťa sa iba v horúcej zriedenej kyseline dusičnej a v koncentrovanej kyseline chlorovodíkovej.
- ★ pôsobením alkalických hydroxidov vzniká biela zrazenina hydroxidu bizmutitého Bi(OH)₃, ktorý sa rozpúšťa v minerálnych kyselinách a nerozpúšťa sa v nadbytku skúmadla, čím sa líši od hydroxidov olovnatého, antimonitého a cínateho. Biely hydroxid bizmutitý zahrievaním žltne.



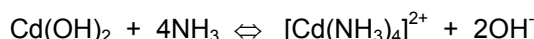
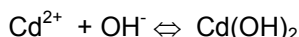
- ★ s jodidom draselným dáva čiernohnedú zrazeninu BiI_3 , ktorá sa povarením mení na červený jodid-oxid bizmutitý BiO a v prebytku skúmadla poskytuje žltý až oranžový tetrajódobizmutitan.



- ★ v mierne kyslých roztokoch tvorí s chrómanom a dichrómanom draselným oranžovožltú zrazeninu rozpustnú v minerálnych kyselinách a nerozpustnú v alkalických hydroxidoch.

Kadmium - Cd^{2+}

- ★ amoniak dáva s iónmi kadmia bielu zrazeninu hydroxidu kademnatého $\text{Cd}(\text{OH})_2$, ktorá sa v nadbytku amoniaku rozpúšťa a vytvára bezfarebný komplex tetraaminkademnatý .



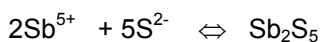
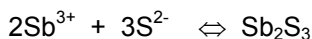
- ★ sulfán zráža v slabo kyslom prostredí žltú až oranžovú zrazeninu sulfidu kademnatého CdS , ktorý sa rozpúšťa v zriedenej kyseline dusičnej, chlorovodíkovej a sírovej (na rozdiel od sulfidov medi).
- ★ ak pridáme do roztoku, ktorý obsahuje meď a kadmium amoniak, vznikne intenzívne modré zafarbenie. Na rozlíšenie kadmia v prítomnosti iónov medi, odfarbíme roztok pridaním 5 % roztoku kyanidu draselného KCN a do odfarbeného roztoku zavedieme sulfán H_2S . Prítomné kadmium poskytuje žltú zrazeninu sulfidu kademnatého CdS .
- ★ s alkalickými hydroxidmi tvorí kadmium bielu amorfnú zrazeninu hydroxidu kademnatého, ktorý je nerozpustný v nadbytku skúmadla, ale rozpustný v kyselinách a hydroxide amónnom NH_4OH .
- ★ uhličitan sodný zráža z roztokov kademnaté ióny vo forme bielej zrazeniny hydroxidosoli, ktorá sa rozpúšťa v zriedených kyselinách a v KCN . Za vzniku bielej zrazeniny prebieha aj reakcia s uhličitanom amónnym.
- ★ hydrogenfosforečnany reagujú s kademnatými iónmi za vzniku bielej zrazeniny, ktorá sa rozpúšťa v kyseline octovej.
- ★ z neutrálnych roztokov a za tepla sa reakciou s chrómanom draselným vyžráža žltá zrazenina, ktorá je rozpustná v zriedených kyselinách.

Arzén - As^{3+} , As^{5+}

- ★ sulfánom sa zráža zo silne kyslého prostredia na žlté sulfidy As_2S_3 , As_2S_5 , ktoré nie sú rozpustné v zriedenej kyseline chlorovodíkovej, rozpúšťajú sa v kyseline dusičnej, amoniaku a v sulfide amónnom $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.
- ★ dusičnan strieborný zráža z neutrálneho prostredia žltú zrazeninu arzenitanu strieborného AgAsO_2 a z mierne kyslého prostredia červenohnedú zrazeninu arzeničnanu strieborného AgAsO_3 .

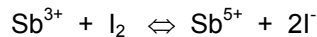
Antimón - Sb^{3+} , Sb^{5+}

- ★ sulfán v slabo kyslom prostredí zráža soli antimónu v oxidačnom stupni tri a päť vo forme oranžovočerveného sulfidu antimonitého alebo antimoničného Sb_2S_3 , Sb_2S_5 . Oba sú rozpustné za tepla v zriedenej kyseline chlorovodíkovej, v alkalických hydroxidoch a v sulfide amónnom $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.



- ★ ión Sb^{3+} s hydroxidom sodným tvorí bielu zrazeninu hydroxidu antimonitého, ktorý sa v nadbytku skúmadla rozpúšťa na antimonitany, s hydroxidom amónnym vzniká tiež biela zrazenina hydroxidu antimonitého, ktorá sa však v nadbytku skúmadla nerozpúšťa.
- ★ reakciou Sb^{3+} s amoniakom alebo uhličitanom amónnym vzniká biela zrazenina, ktorá sa v nadbytku skúmadla mení na kyselinu antimonitú.
- ★ sulfid amónny dáva s iónmi Sb^{3+} najprv žltý roztok, z ktorého sa po okyslení vylúči červená zrazenina sulfidu antimonitého Sb_2S_3 .
- ★ roztok jódu v prostredí alkalického hydrogenuhličitanu sa za prítomnosti antimonitých solí odfarbí, za prítomnosti solí antimoničných sa neodfarbí.

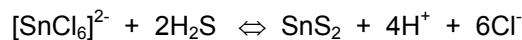
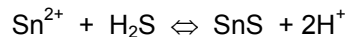
- ★ reakciou s jodidom draselným v prostredí kyseliny chlorovodíkovej vzniká žltá zrazenina jodidu antimonitého, alebo za prítomnosti antimoničných solí sa jodid oxiduje na jód a roztok hnedne. Reakcia sa používa pri dokazovaní trojmocného a päťmocného iónu veľa seba



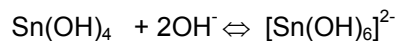
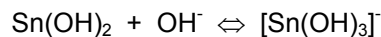
- ★ z mierne kyslých roztokov môžeme tiosíranom sodným vyvrážať červenú zrazeninu „antimónovej rumelky“ – zmes Sb_2S_3 a Sb_2O_3 , na rozdiel od arzénu, ktorý dáva žltú zrazeninu, bizmutu, ktorý dáva žltý roztok a kobaltu, ktorý dáva modré sfarbenie.
- ★ železom (malým železným klincom alebo drôtom) sa zo zlúčenín antimónu v kyslom prostredí vylučuje čierny kovový antimón vo forme šupiniek.

Cín - Sn^{2+} , Sn^{4+}

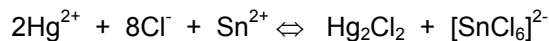
- ★ sulfánom sa zráža hnedý sulfid cínatý SnS a z ciničitých roztokov vzniká žltá zrazenina sulfidu ciničitého SnS_2 , ktoré sú rozpustné v koncentrovanej kyseline chlorovodíkovej a v sulfide amónnom $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.



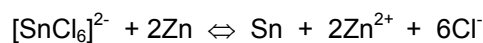
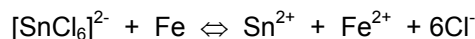
- ★ alkalické hydroxidy (sodný a amónny) dávajú s iónmi cínatými a ciničitými biele zrazeniny príslušných hydroxidov, ktoré sa v nadbytku hydroxidu sodného rozpúšťajú, ale v nadbytku hydroxidu amónneho sa nerozpúšťajú.



- ★ s uhličitanom sodným reagujú za vzniku bielych zrazenín, ktoré sú rozpustné v hydroxide sodnom. S hydrogenfosforečnanom sodným reagujú podobne, iba biela zrazenina sa nerozpúšťa v zriedenej kyseline chlorovodíkovej.
- ★ chróman draselný v prítomnosti cínatých solí tvorí žltú zrazeninu, ktorá sa mení na zelený roztok v dôsledku vzniku Cr^{3+} , v prítomnosti ciničitých solí vzniká tiež žltá zrazenina, ktorá sa rozpúšťa v hydroxide sodnom.
- ★ pôsobením chloridu ortuťnatého vzniká v roztokoch cínatých solí najskôr biela zrazenina chloridu ortuťnatého (kalomelu) a neskôr šedá až čierna zrazenina vyredukovanej ortuti.

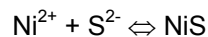


- ★ kovové železo redukuje za tepla rozpustné ciničité soli na cínaté. Na redukcii sa používa železný kliniec. Iné kovy, (zinok, hliník) v kyslom prostredí redukujú ióny cínaté aj ciničité až na šedý cín.

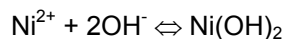


Nikel - Ni^{2+}

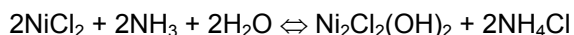
- ★ sulfid amónny vyvráža čierny sulfid nikelnatý NiS , ktorý sa nerozpúšťa v zriedenej kyseline chlorovodíkovej.



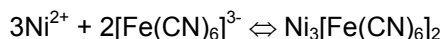
- ★ dimetylglyoxim (1% alkoholický roztok), nazývaný aj Čugajevovo skúmadlo, vyvráža zo slabého amoniakálneho alebo neutrálneho roztoku červenú zrazeninu dimetylglyoximu nikelnatého. Reakcia je veľmi citlivá, zaznamenaná aj malé množstvá niklu.
- ★ s alkalickými hydroxidmi tvorí svetlozelenú zrazeninu, ktorá sa v nadbytku hydroxidu nerozpúšťa, ale rozpúšťa sa v minerálnych kyselinách.



- ★ s amoniakom tvorí svetlozelenú zrazeninu hydroxidosoli, ktorá sa v nadbytku skúmadla rozpúšťa na modrofialový roztok amminkomplexu.

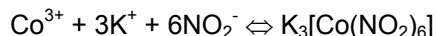


- ★ alkalické uhličitany poskytujú zelenú zrazeninu hydroxidosolí nikelnatých, ktorá sa v nadbytku skúmadla nerozpúšťa. S uhličitanom amónnym reaguje za vzniku modrej komplexnej soli, alebo pridaním hydroxidu amónneho sa rozpúšťa.
- ★ žltozelenú zrazeninu rozpustnú v kyseline octovej tvorí s hydrogenfosforečnanom sodným.
- ★ s chrómanom draselným vzniká hnedá zrazenina rozpustná v kyselinách aj hydroxide amónnom.
- ★ žltá zrazenina hexakynoželezitanu nikelnatého vzniká reakciou s hexakynoželezitanom draselným.

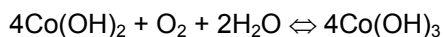
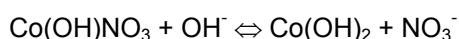
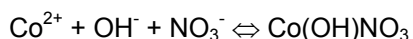


Kobalt - Co^{2+}

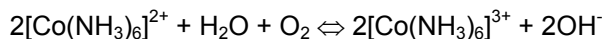
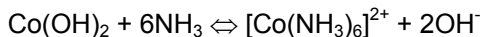
- ★ sulfid amónny vyzráža čiernu zrazeninu sulfidu kobaltnatého CoS rozpustnú za tepla v koncentrovanej kyseline chlorovodíkovej a dusičnej.
- ★ v prítomnosti kyseliny octovej a dusitanu draselného vzniká žltá zrazenina hexanitritokobaltitanu tridraselného (Fischerova soľ).



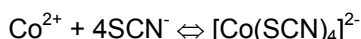
- ★ s alkalickými hydroxidmi tvorí modrú zrazeninu hydroxidosolí, ktorá v nadbytku skúmadla postupne ružovie až hnedne za vzniku hydroxidu kobaltitého. Reakcia sa môže urýchliť pridaním peroxidu vodíka.



- ★ s amoniakom tvorí modrú zrazeninu, ktorá sa v nadbytku skúmadla a účinkom vzdušného kyslíka postupne mení na žltohnedý komplex.



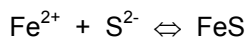
- ★ modré sfarbenie vzniká reakciou s tiosíranom sodným alebo s rodanidom draselným a amónnym.



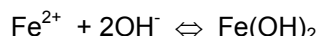
- ★ s uhličitanom sodným tvorí ružovú zrazeninu zásaditých solí.
- ★ s hydrogenfosforečnanom sodným tvorí modrofialovú zrazeninu rozpustnú v zriedenej kyseline chlorovodíkovej a v hydroxide amónnom.
- ★ s chrómanom draselným vzniká červenohnedá zrazenina rozpustná v hydroxide amónnom.

Železo - Fe^{2+}

- ★ so sulfidom amónnym vzniká čierna zrazenina sulfidu železnatého FeS , ktorá na vzduchu hnedne a rozpúšťa sa v kyseline octovej.

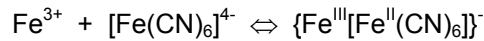
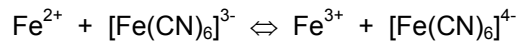


- ★ s alkalickými hydroxidmi reaguje za vzniku svetlozelenej zrazeniny hydroxidu železnatého, ktorý na vzduchu rýchlo hnedne premenou na hydroxid železitý.



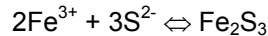
- ★ s alkalickým uhličitanom poskytuje bielu zrazeninu uhličitanu železnatého, ktorá pozvoľne prechádza na hnedý hydroxid železitý.
- ★ s hydrogenfosforečnanom sodným vzniká biela zrazenina, ktorá postupne mení farbu na modrozelenú.
- ★ s chrómanom draselným dáva žltohnedú zrazeninu, ktorá sa po okyslení rozpúšťa na zelený roztok v dôsledku vzniku iónov Cr^{3+} .

- ★ s Čugajevovým skúmadlom (alkoholický roztok dimetylglyoxímu) dáva višňovočervený roztok.
- ★ s hexakynoželeznanom draselným dáva bielu zrazeninu, ktorá na vzduchu postupne oxiduje na berlínsku modrú. Zrazeninu berlínskej modrej dáva aj reakciou s hexakynoželezitanom draselným, ktorý sa pritom redukuje na hexakynoželeznan.

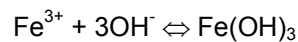


Železo - Fe³⁺

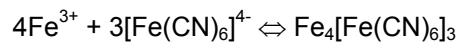
- ★ sulfid amónny vyzráža čiernu zrazeninu sulfidu železitého Fe₂S₃, ktorá sa rozpúšťa v kyseline octovej a v minerálnych kyselinách.



- ★ amoniak, hydroxid amónny a alkalické hydroxidy vyzrážajú z roztoku železitých solí hnedočervenú zrazeninu hydroxidu železitého, ktorá sa rozpúšťa v zriedených minerálnych kyselinách a nerozpúšťa v nadbytku skúmadla.

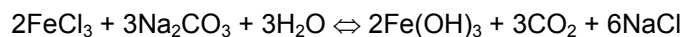


- ★ hexakynoželeznan draselný dáva modré zafarbenie, tzv. berlínsku modrú a hexakynoželezitan draselný červenohnedé sfarbenie v dôsledku vzniku komplexnej zlúčeniny.

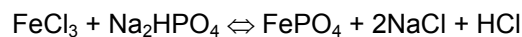


- ★ tiokyanatan (rodanid) draselný alebo amónny dáva s rozpustnými železitými soľami intenzívne červené zafarbenie hexarodanoželezitanu železitého.

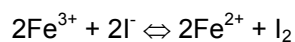
- ★ uhličitan sodný poskytuje hnedú zrazeninu hydroxidu železitého.



- ★ hydrogenfosforečnan sodný poskytuje svetložltú zrazeninu fosforečnanu železitého, ktorá sa nerozpúšťa v zriedenej kyseline octovej, ale rozpúšťa sa v zriedených minerálnych kyselinách.



- ★ pri reakcii s jodidom draselným v kyslom prostredí sa vylučuje jód, ktorý dokazujeme škrobovým mazom.



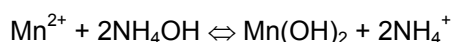
Mangán - Mn²⁺

- ★ sulfid amónny vyzráža z amoniakálneho prostredia ružový (pleťový) sulfid mangánatý MnS, ktorý sa rozpúšťa v zriedenej kyseline octovej, na vzduchu hnedne, povarením s nadbytkom skúmadla prechádza na dehydratovanú formu zelenej farby.

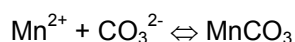


- ★ alkalické hydroxidy zrážajú biely až ružový hydroxid mangánatý Mn(OH)₂, ktorý sa rozpúšťa v kyselinách, nerozpúšťa sa v nadbytku hydroxidu sodného. Na vzduchu oxiduje na hnedý hydroxid manganitý Mn(OH)₃.

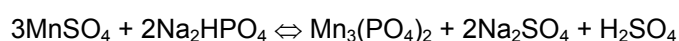
- ★ amoniak zráža biely hydroxid mangánatý Mn(OH)₂, ktorý sa rozpúšťa v nadbytku skúmadla a na vzduchu hnedne. V prítomnosti chloridu amónneho NH₄Cl sa hydroxid mangánatý amoniakom nezráža.

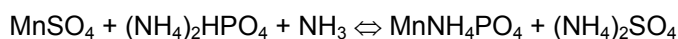


- ★ alkalické uhličitany zrážajú biely uhličitan mangánatý, ktorý sa rozpúšťa v zriedených kyselinách, nerozpúšťa sa v nadbytku skúmadla a na vzduchu hnedne.

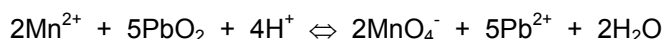


- ★ s alkalickým fosforečnanom dáva bielu zrazeninu fosforečnanu mangánatého, ktorý je rozpustný v kyseline octovej. V amoniakálnom prostredí sa vylúči biela zrazenina fosforečnanu amminomangánatého, ktorá povarením zružovie.

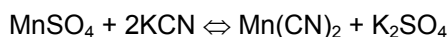




- ★ zahrievaním s chrómanom draselným sa pozvoľna vylučuje hnedá zrazenina hydroxidu manganitého.
- ★ oxidáciou s oxidom olovičitým v prostredí koncentrovanej kyseliny dusičnej sa vytvára fialové sfarbenie roztoku od prítomných iónov MnO_4^- . Za prítomnosti Cl^- iónov reakcia neprebehne.



- ★ kyanid draselný vyzráža svetlohnedý kyanid mangánatý, ktorý v nadbytku skúmadla tvorí žltý nestály komplex.

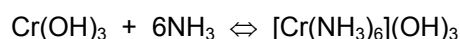


Chróm - Cr^{3+} , Cr^{6+}

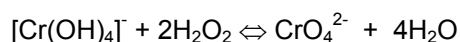
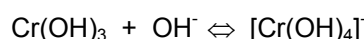
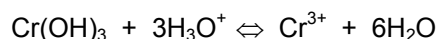
- ★ sulfid amónny zráža z amoniakálneho roztoku šedozelený hydroxid chromitý $\text{Cr}(\text{OH})_3$, ktorý je rozpustný v minerálnych kyselinách.



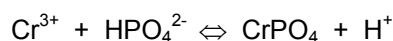
- ★ amoniak zráža šedozelený hydroxid chromitý $\text{Cr}(\text{OH})_3$, ktorý v nadbytku skúmadla a za prítomnosti amónnych solí tvorí červenofialový amminkomplex.



- ★ alkalické hydroxidy zrážajú najskôr šedozelenú zrazeninu hydroxidu chromitého, ktorá sa v minerálnych kyselinách rozpúšťa na chromité soli a v nadbytku skúmadla na chromitany. Po pridaní peroxidu vodíka vznikajú žlté roztoky chrómanov.



- ★ uhličitan sodný poskytuje šedozelený hydroxid chromitý málo rozpustný v nadbytku skúmadla. Podobne reaguje aj kyanid draselný, tiosíran sodný a dusitan sodný.
- ★ reakciu s hydrogenfosforečnanom sodným vzniká zelená zrazenina fosforečnanu chromitého dobre rozpustná v minerálnych kyselinách, v kyseline octovej aj v alkalických hydroxidoch.

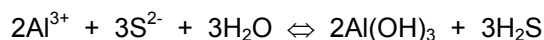


- ★ s chrómanom draselným vzniká žltá zrazenina rozpustná v kyselinách aj hydroxidoch, ktorá pozvoľna hnedne.
- ★ chlorid bárnatý alebo dusičnan bárnatý zrážajú z roztoku chrómu v oxidačnom stupni šesť žltý chróman bárnatý BaCrO_4 .
- ★ octan olovnatý vyzráža z roztoku chrómu v oxidačnom stupni šesť žltý chróman olovnatý PbCrO_4 .
- ★ pôsobením oxidačných skúmadiel sa v alkalickom prostredí zelené chromité soli oxidujú na žlté chrómany a naopak, v kyslom prostredí sa žlté chrómany redukovujú na zelené chromité soli.

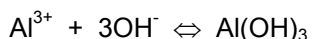


Hliník - Al^{3+}

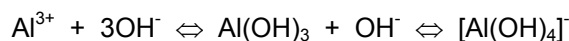
- ★ sulfid amónny vyzráža z amoniakálneho prostredia biely rôsolovitý hydroxid hlinitý $\text{Al}(\text{OH})_3$, ktorý sa rozpúšťa v zriedenej kyseline chlorovodíkovej.



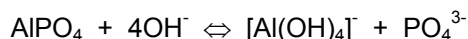
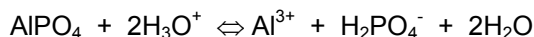
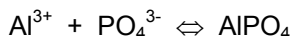
- ★ amoniak zráža biely hydroxid hlinitý $\text{Al}(\text{OH})_3$, málo rozpustný v nadbytku skúmadla.



- ★ alkalické hydroxidy vyzrážajú bielu zrazeninu hydroxidu hlinitého, ktorá sa v nadbytku skúmadla rozpustí.



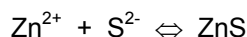
- ★ s uhličitanom sodným vzniká biela zrazenina hydroxidu hlinitého málo rozpustná v nadbytku skúmadla, dobre rozpustná v alkalických hydroxidoch.
- ★ alkalický fosforečnan poskytuje bielu zrazeninu fosforečnanu hlinitého nerozpustnú v zriedenej kyseline octovej, ale dobre rozpustnú v minerálnych kyselinách a alkalických hydroxidoch.



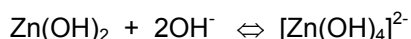
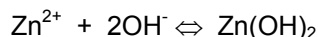
- ★ s chrómanom draselným dáva žltú rôsolovitú zrazeninu rozpustnú v zriedenej kyseline octovej aj v alkalických hydroxidoch.
- ★ varom s octanom sodným, tiosíranom sodným a dusitanom sodným vzniká biely hydroxid hlinitý. Zrazenina s tiosíranom sodným môže obsahovať aj vylúčenú elementárnu síru, teda jej farba môže byť nažltlá.
- ★ reakciou s alizarínom vzniká tehlovočervená zrazenina nerozpustná v kyseline octovej.

Zinok - Zn^{2+}

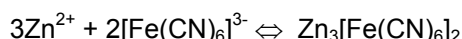
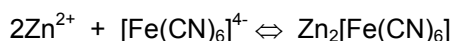
- ★ sulfid amónny zráža z neutrálneho alebo z alkalického prostredia biely sulfid zinočnatý rozpustný v zriedených minerálnych kyselinách.



- ★ alkalické hydroxidy a amoniak vyvrážajú bielu zrazeninu hydroxidu zinočnatého, ktorá sa v nadbytku skúmadla rozpustí na príslušný zinočnan.



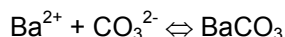
- ★ s uhličitanom sodným vzniká biela zrazenina uhličitanu zinočnatého dobre rozpustná v kyselinách a alkalických hydroxidoch.
- ★ alkalické fosforečnany dávajú bielu zrazeninu fosforečnanu zinočnatého rozpustnú v kyselinách aj alkalických hydroxidoch.
- ★ pri reakcii s hexakynoželeznanom draselným vzniká biela zrazenina málo rozpustná v kyseline chlorovodíkovej a v alkalických hydroxidoch. Hexakynoželezitan draselný dáva hnedožltú zrazeninu rozpustnú v kyseline chlorovodíkovej.



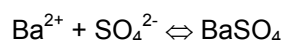
- ★ chrómanom draselným vyvrážame z neutrálnych roztokov žltú zrazeninu, ktorá sa rozpúšťa v zriedených kyselinách aj v alkalických hydroxidoch.

Bárium - Ba^{2+}

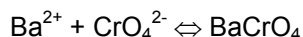
- ★ soli bária farbía nesvietivý plameň do zelena.
- ★ alkalické uhličitaný, napríklad uhličitan amónny, zrážajú bielu zrazeninu uhličitanu bárnateho BaCO_3 , ktorá sa rozpúšťa v teplej zriedenej kyseline octovej.



- ★ zriedená kyselina sírová zráža rozpustné bárnaté soli za vzniku bielej zrazeniny síranu bárnateho BaSO_4 nerozpustného vo vode a v kyselinách.



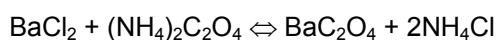
- ★ chróman draselný K_2CrO_4 zráža z rozpustných bárnatých solí žltú zrazeninu chrómanu bárnateho BaCrO_4 nerozpustnú v zriedenej kyseline octovej a v alkalických hydroxidoch.



- ★ s hydrogenfosforečnanom sodným v amoniakálnom prostredí vzniká biela zrazenina fosforečnanu bárnateho rozpustná v zriedených kyselinách.

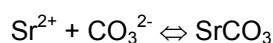


- ★ sadrová voda (nasýtený roztok CaSO_4) zráža bielu zrazeninu síranu bárnateho. Reakcia sa používa na odlišenie iónov Ba^{2+} (zráža okamžite), Sr^{2+} (zráža až po chvíli) a Ca^{2+} (nezráža vôbec).
- ★ alkalické oxaláty, napr. amónny, zrážajú z neutrálneho alebo zásaditého prostredia bielu zrazeninu oxalátu bárnateho dobre rozpustnú vo vode. Varom v zriedenej kyseline octovej sa oxalát bárnatý rozpúšťa, na rozdiel od oxalátu strontnateho, ktorý sa rozpúšťa len čiastočne a od oxalátu vápenateho, ktorý sa nerozpúšťa vôbec.

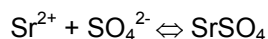


Stroncium - Sr^{2+}

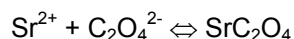
- ★ soli stroncia farbja nesvietivý plameň do karmínovočervena.
- ★ uhličitaný, napr. amónny alebo sodný, zrážajú biely uhličitan strontnatý SrCO_3 , ktorý sa dobre rozpúšťa v kyselinách.



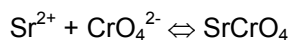
- ★ zriedená kyselina sírová zráža po chvíli bielu zrazeninu síranu strontnateho SrSO_4 čiastočne rozpustnú vo vode aj v zriedených minerálnych kyselinách.



- ★ oxalát amónny zráža bielu zrazeninu oxalátu strontnateho, ktorý sa len čiastočne rozpúšťa v teplej zriedenej kyseline octovej.



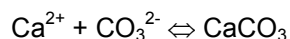
- ★ hydrogenfosforečnan sodný dáva bielu zrazeninu z neutrálneho prostredia, ktorá je rozpustná v kyseline octovej a v minerálnych kyselinách.
- ★ s chrómanom draselným vzniká žltá zrazenina chrómanu strontnateho rozpustného v kyseline octovej (na rozdiel od chrómanu bárnateho).



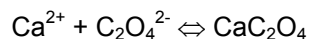
- ★ účinkom sadrovej vody sa po chvíli vylúči biela zrazenina síranu strontnateho, ktorá sa nerozpúšťa v kyseline octovej ale rozpúšťa sa v koncentrovaných minerálnych kyselinách. Reakcia sa používa na odlišenie od iónov Ba^{2+} , ktoré sa zrážajú vo forme bielej zrazeniny okamžite a Ca^{2+} , ktoré sa nezrážajú vôbec.

Vápnik - Ca^{2+}

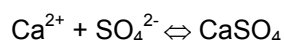
- ★ vápenaté soli sfarbujú nesvietivý plameň tehlovočerveno.
- ★ rozpustné uhličitaný, napríklad uhličitan amónny alebo sodný, vyzrážajú biely uhličitan vápenatý CaCO_3 , ktorý sa dobre rozpúšťa v teplej zriedenej kyseline octovej a v minerálnych kyselinách.



- ★ oxalát amónny zráža rozpustné vápenaté soli vo forme bielej zrazeniny oxalátu vápenateho, ktorá je nerozpustná v kyseline octovej a oxálovej, ale rozpúšťa sa v minerálnych kyselinách.



- ★ s kyselinou sírovou reagujú len koncentrované roztoky vápenatých solí pričom sa pozvoľna vylúči biela zrazenina síranu. Reakciu možno urýchliť povarením alebo pridaním etanolu.



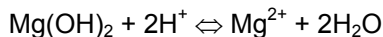
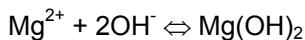
- ★ hydrogenfosforečnan sodný v amoniakálnom prostredí vyzráža bielu zrazeninu fosforečnanu vápenateho, ktorá sa rozpúšťa v kyseline octovej a v zriedených minerálnych kyselinách.



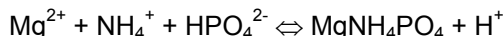
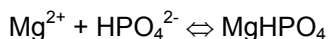
- ★ zahrievaním s hexakvanoželaznatom amónnym v amoniakálnom prostredí vzniká biela zrazenina hexakvanoželeznatanu amónno-vápenateho.

Horčík - Mg²⁺

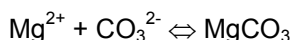
- ★ alkalické hydroxidy zrážajú bielu zrazeninu hydroxidu horečnatého Mg(OH)₂ nerozpustnú v nadbytku skúmadla, rozpustnú v zriedených kyselinách a v amoniaku. Hydroxid horečnatý sa sfarbuje do červena po pridaní titánovej žltej.



- ★ hydrogenfosforečnan amónny zráža z amoniakálneho prostredia za prítomnosti chloridu amónneho po krátkej dobe bielu kryštalickú zrazeninu fosforečnanu amónnohorečnatého MgNH₄PO₄ rozpustnú v kyselinách.



- ★ alkalické uhličitan zrážajú z neutrálnych roztokov bielu zrazeninu, ktorá sa rozpúšťa v nadbytku iónov NH₄⁺.



- ★ amoniak zráža biely hydroxid horečnatý len z neutrálnych roztokov.

Sodík - Na⁺

- ★ sodík farbí nesvietivý plameň intenzívne žltó.
- ★ dihydrogenantimoničnan draselný dáva v neutrálnom prostredí s rozpustnými soľami bielu zrazeninu dihydrogenantimoničnanu sodného NaH₂(SbO₃)₃. Podobne reaguje v neutrálnych alebo slabo alkalických roztokoch aj hexahydroxoantimoničnan draselný K[Sb(OH)₆].
- ★ octany uranylzinočnatý a uranylhorečnatý vyžrážajú z roztokov zneutralizovaných amoniakom a mierne okyslených kyselinou octovou žltú zrazeninu octanu uranylzinočnatosodného, prípadne uranylhorečnatosodného.

Draslík - K⁺

- ★ draslík farbí nesvietivý plameň fialovočerveno.
- ★ kyselina chloristá zráža z rozpustných draselných solí bielu zrazeninu chloristanu draselného KClO₄ nerozpustnú v etanole. Podobne reaguje aj chloristan zinočnatý.
- ★ hexakyanokobaltitan sodný zráža z rozpustných draselných solí žltú zrazeninu hexanitritokobaltitanu draselného.
- ★ hexanitritokobaltitan trisodný zráža z neutrálnych alebo slabo kyslých roztokov žltú zrazeninu nestáleho zloženia. Skúmadlo sa pridáva do neutrálnej vzorky v pomere 1:1 a dôkaz sa uskutoční v prostredí kyseliny octovej. Vzniknutá zrazenina sa rozpúšťa v minerálnych kyselinách.
- ★ kyselina vínna zráža z neutrálnych alebo slabo kyslých roztokov draselných solí biely kryštalický hydrogenvínan draselný málo rozpustný vo vode, nerozpustný v kyseline octovej, ale dobre rozpustný v minerálnych kyselinách a silných zásadách.
- ★ žltú zrazeninu z neutrálnych alebo slabo kyslých roztokov draselných solí zráža kyselina hexachloroplatičitá H₂PtCl₆. Zrážanie sa urýchľuje prídavkom etanolu.

Lítium - Li⁺

- ★ soli lítia farbía nesvietivý plameň intenzívne karmínovočerveno.
- ★ alkalické fosforečnany (hydrogenfosforečnan sodný) vytvárajú v amoniakálnom prostredí bielu zrazeninu fosforečnanu lítneho, ktorý sa dobre rozpúšťa v kyselinách a málo vo vode. Pridaním etanolu reakcia prebieha intenzívnejšie.
- ★ alkalické uhličitan (sodný, draselný) zrážajú biely uhličitan lítny málo rozpustný vo vode. Uhličitan amónny zráža biely uhličitan lítny z amoniakálneho prostredia. V prítomnosti vyššieho nadbytku amónnych solí však zrazenina nevzniká.
- ★ s octanom uranylzinočnatým vytvárajú lítne soli zelenožltú zrazeninu octanu uranylzinočnatolítneho.

- ★ jodistan draselnoželezitý tvorí s lítnymi soľmi žltobielu zrazeninu.
- ★ hlinitan sodný alebo draselný dávajú bielu zrazeninu hydroxidu nerozpustnú v alkalických hydroxidoch.

Amóniový katión - NH_4^+

- ★ do skúmaného roztoku pridáme alkalický hydroxid a mierne zahrejeme. Z roztoku je cítiť unikajúci plyný amoniak (červený lakmusový papierik nad skúmvkou zmodrie).
- ★ reakcia s Nesslerovým skúmadlom (alkalický roztok tetrajodoortutnatu draselného). Ak je roztok amónia málo koncentrovaný, vytvorí sa žlté zafarbenie, pri vyššej koncentrácii vzniká až hnedá zrazenina.
- ★ reakciu s kyselinou hexachloroplaticitou H_2PtCl_6 vzniká žltá kryštalická zrazenina, ktorá sa po pridaní nadbytku hydroxidu sodného rozkladá za súčasného uvoľňovania amoniaku.
- ★ z neutrálnych roztokov sa zrážajú amónne soli kyselinou vínou alebo vínami za vzniku bielej kryštalickej zrazeniny.

ÚLOHA:

USKUTOČNITE SKUPINOVÉ REAKCIE KATIÓNOV DANÝMI SKUPINOVÝMI SKÚMADLAMI A UROBTE PREHLADNÚ TABUĽKU SKUPINOVÝCH REAKCIÍ

Podstata skúšky: Na dôkaz prítomných katiónov použijeme čo najväčší počet skupinových skúmadiel, čím získame presnejšiu orientáciu o zložení skúmaného roztoku. Pri práci si pomôžeme nasledujúcim prehľadom:

skupinové skúmadlo	zrážaná skupina katiónov
kyselina chlorovodíková	nerozpustné chloridy
kyselina sírová	nerozpustné sírany
kyselina oxálová	Ca^{2+} , Sr^{2+} a katióny vzácnych zemín
uhličitan sodný alebo amónny	ťažké kovy
sulfid amónny	ťažké kovy
vodný roztok sulfánu	nerozpustné sulfidy
hydroxidy alkalických kovov	neamfotérne hydroxidy, oxidy a zásadité soli
amoniak	nerozpustné hydroxidy a hydroxidosoli
hydrogenfosforečnan sodný	nerozpustné fosforečnany okrem alkalických kovov
jodid draselný	nerozpustné jodidy
chróman draselný	všetky okrem Ca^{2+} , Mg^{2+} a alkalických kovov
octan sodný	nerozpustné hydroxidy a zásadité soli, rozpustné acetátzlúčeniny

Chemikálie:

0,1M HCl, 1M H_2SO_4 , 0,5M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, nasýtený roztok H_2S (čerstvo pripravený), $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ alebo NH_4HS (čerstvý roztok pripravený zmiešaním 1M Na_2S a 2M NH_4Cl v pomere 1:1), 0,1M, 2M a koncentrovaný amoniak, 0,1M a 2M KOH alebo NaOH, 0,1M a 1M KI, 0,05M K_2CrO_4 , 0,05M Na_2HPO_4 , 1M Na_2CO_3 alebo 1M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 2M CH_3COONa .

Postup a zadanie:

Do skúmviek s neznámou vzorkou (asi 1 ml) postupne pridáme jednotlivé skupinové skúmadlá a sledujte vznik a farbu zrazenín. Z pozorovaní zostavíme prehľadnú tabuľku prítomných skupín katiónov.

Vzor tabuľky č. 1:

Katión	skúmadlo					
	HCl	H ₂ SO ₄	H ₂ C ₂ O ₄	H ₂ S	(NH ₄) ₂ S	NH ₄ OH
Ag ⁺	biela zraz.	-	biela zraz.	čierna zraz.	čierna zraz.	hnedá zraz.
Hg ₂ ²⁺	biela zraz.	-	biela zraz.	čierna zraz.	čierna zraz.	čierna zraz.
Pb ²⁺	biela zraz.	biela zraz.	biela zraz.	čierna zraz.	čierna zraz.	biela zraz.
Ba ²⁺	-	biela zraz.	-	-	-	-
Sr ²⁺	-	biela zraz.	biela zraz.	-	-	-
Ca ²⁺	-	biela zraz.	biela zraz.	-	-	-
Hg ²⁺	-	-	biela zraz.	čierna zraz.	čierna zraz.	biela zraz.
Cu ²⁺	-	-	biela zraz.	čierna zraz.	čierna zraz.	modrá zraz.
Cd ²⁺	-	-	-	žltá zraz.	žltá zraz.	biela zraz.
Bi ³⁺			biela zraz.	hnedá zraz.	hnedá zraz.	biela zraz.
Sb ³⁺	-	-		oranžová zraz.	oranžová zraz.	biela zraz.
Sn ²⁺	-	-	-	hnedá zraz.	hnedá zraz.	biela zraz.

Vzor tabuľky č. 2:

skúmadlo	farba zrazeniny	pravdepodobné katióny
HCl	biela	Ag ⁺ , Pb ²⁺ , Hg ₂ ²⁺
H ₂ SO ₄	biela	Pb ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺
H ₂ S	čierna	Ag ⁺ , Pb ²⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Hg ²⁺ , Cu ²⁺
	žltá	Cd ²⁺ , As ³⁺ , As ⁵⁺ , Sn ⁴⁺
	hnedá	Bi ³⁺ , Sn ²⁺
	oranžová	Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺

ÚLOHA:**USKUTOČNITE DELENIE KATIÓNOV I. SKUPINY AMONIAKÁLNYM POSTUPOM**

Podstata skúšky: Pri amoniakálnom spôsobe delenia katiónov I.skupiny sa využíva ich reakcia so zriedenou kyselinou chlorovodíkovou, pri ktorej vzniká biela zrazenina nerozpustných chloridov týchto katiónov. Vzniknutú zrazeninu delíme filtráciou predpísaným postupom, pričom používame také skúmadlá, ktoré reagujú len s dokazovaným katiónom a prítomnosť ostatných látok dôkazu neprekáža.

Rozsah použitia: Dokazujeme prítomnosť Ag⁺, Hg₂²⁺, Pb²⁺.

Chemikálie:

0,1M HCl, 0,1M a 2M NH₃, HNO₃, H₂S (nasýtený roztok), 0,1M a 2M NaOH alebo KOH, 0,1M a 1M KI, 0,2M K₂Cr₂O₇ alebo 0,05M K₂CrO₄, 1M H₂SO₄, 2M CH₃COONa, 0,05M NaHPO₄, Na₂S₂O₇, (NH₄)₂S (čerstvý roztok).

Postup:

Dané katióny sa zrážajú zriedenou kyselinou chlorovodíkovou na bielu zrazeninu nerozpustných chloridov. Vzniknutá zrazenina sa dekantuje alebo prefiltruje. Filtrát obsahujúci katióny ostatných analytických skupín sa odloží na ďalšie spracovanie. Zrazenina na filtračnom papieri sa premyje zriedenou HCl, aby sa znížila rozpustnosť prítomných chloridov.

Zrazeninu premyjeme horúcou vodou, pričom na filtračnom papieri zostane zrazenina chloridov striebra a ortuti. Rozpustný chlorid olovnatý prejde do filtrátu, v ktorom môžeme prítomnosť Pb²⁺ dokázať niektorými selektívnymi reakciami (napr. ako žltý chróman, biely síran, čierny sulfid a pod.).

Chloridy striebra a ortuti na filtračnom papieri premyjeme zriedeným amoniakom, pričom do roztoku tentoraz prechádzajú katióny striebra, ktoré môžeme dokázať selektívnymi reakciami (napr. pridaním HNO₃ vzniká biely AgCl). Zrazenina na filtračnom papieri obsahuje zmes amidochloridu ortutnatého a čiernej ortuti, čo je súčasne aj dôkazom jej prítomnosti. V prípade, že zmes amidochloridu ortutnatého a ortuti rozpustíme v lúčavke kráľovskej, odparíme do sucha a odparok rozpustíme vo vode, v takto získanom roztoku môžeme dokazovať prítomnosť Hg²⁺ aj ostatnými selektívnymi reakciami.

Zadanie:

Uskutočnite delenie katiónov I. skupiny amoniakálnym postupom a dokážte ich prítomnosť aspoň dvoma selektívnymi reakciami. Napíšte schému delenia a popíšte svoje pozorovania.

ÚLOHA:

USKUTOČNITE DELENIE KATIÓNOV II. SKUPINY AMONIAKÁLNYM POSTUPOM

Podstata skúšky: Pri reakcii s kyselinou sírovou ako skupinovým skúmadlom sa katióny II. skupiny amoniakálnym spôsobom delenia vyzrážajú vo forme nerozpustných síranov. Jednotlivé zlúčeniny oddeľujeme predpísaným postupom pomocou vhodne zvolených skúmadiel a filtráciou.

Rozsah použitia: Dokazujeme prítomnosť Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} .

Chemikálie:

1M H_2SO_4 , 1M Na_2CO_3 , konc. CH_3COOH , 0,1M a 2M NH_3 , konc. NH_3 , 0,05M K_2CrO_4 , sadrová voda (nasýtený roztok $CaSO_4$), 0,5M $C_2H_2O_4$, 0,05M $NaHPO_4$, 1M $(NH_4)_2CO_3$, 1M $(NH_4)_2C_2O_4$.

Postup:

Roztok vzorky povaríme so skupinovým skúmadlom zriedenou kyselinou sírovou. Po vychladnutí sa vylúči biela zrazenina nerozpustných síranov bárnateho, stronnatého a vápenateho. Zrazeninu prefiltrujeme alebo dekantujeme. Filtrát obsahuje katióny ostatných analytických skupín, odložíme ho na ďalšiu analýzu.

Biela zrazenina nerozpustných síranov sa povarí s roztokom uhličitanu sodného (asi 2 min.), pričom vznikajú uhličitan stronnatý a vápenatý. Tieto dva uhličitaný sú rozpustné v kyseline octovej a preto premytím zrazeniny na filtračnom papieri prechádzajú do filtrátu. Na filtračnom papieri zostáva zrazenina síranu bárnateho.

Biela zrazenina síranu bárnateho sa povarením (10 min.) s nasýteným roztokom uhličitanu sodného mení na uhličitan bárnatý, ktorý sa rozpúšťa v kyseline octovej, čím prechádza do roztoku. V tomto roztoku môžeme ióny Ba^{2+} dokázať selektívnymi reakciami.

Filtrát s katiónmi Sr^{2+} a Ca^{2+} podrobíme ďalšej úprave tak, že pridáme amoniak a chróman draselný. Po filtrácii na filtračnom papieri zostáva zrazenina chrómanu stronnatého a do filtrátu prechádzajú ióny Ca^{2+} , ktoré môžeme dokázať niektorou selektívnou reakciou.

Zrazeninu chrómanu stronnatého rozpustíme kyselinou octovou a ióny Sr^{2+} môžeme dokazovať selektívnymi reakciami.

Zadanie:

Uskutočnite delenie katiónov II. skupiny uvedeným spôsobom a dokážte ich prítomnosť aspoň dvomi selektívnymi reakciami. Napíšte schému delenia a popíšte svoje pozorovania.

ÚLOHA:

STANOVTE V DEVIATICH NEZNÁMYCH ROZTOKOCH KATIÓNY I., III. a IV. SKUPINY SÍROVODÍKOVÝM POSTUPOM

Podstata skúšky: Pomocou skupinových skúmadiel stanovte skupinu, do ktorej patrí katión v skúmanej vzorke a potom ho dokážte selektívnymi skúmadlami. Každý katión dokážte minimálne dvomi dôkazmi.

Rozsah použitia: Určovať budete katióny Ag^+ , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} .

Chemikálie:

0,1M HCl , 2M a konc. NH_3 , 0,2M $K_2Cr_2O_7$, 0,1M a 2M KOH alebo $NaOH$, 0,1M $KSCN$, amylalkohol (1:1), éter, Čugajevovo skúmadlo – 1% roztok dimetylglyoxímu v etanole, tuhý PbO_2 , 1M H_2SO_4 , 1M Na_2CO_3 , kyselina octová (1:1), 0,05M K_2CrO_4 , 2M CH_3COONa , $(NH_4)_2S$ – čerstvý roztok.

Postup:

V deviatich neznámých vzorkách máme sírovodíkovým postupom delenia katiónov dokázať katióny I., III. a IV. skupiny. V jednotlivých vzorkách môže byť prítomný jeden, dva alebo žiadny katión.

Zo vzorky č.1 odlejeme asi po 1 ml do troch skúmaviek. Do prvej skúmavky pridáme skupinové skúmadlo I. skupiny katiónov (HCl), do druhej skúmavky skupinové skúmadlo III. skupiny katiónov (sulfid amónny, príp. KOH) a do tretej skúmavky pridáme skupinové skúmadlo IV. skupiny katiónov (Na_2CO_3). Na základe reakcie s jednotlivými skupinovými skúmadlami a farby zrazeniny môžeme usudzovať o skupine z ktorej príslušný katión vo vzorke pochádza. Tento katión potom dokážeme dvoma selektívnymi reakciami. Podobne postupujeme pri všetkých ostatných vzorkách.

Príklad:

Neznáma vzorka

pridať $\ominus\text{HCl}$

- vznikla biela zrazenina sfarbená jemne do fialova (Ag)
dôkaz napr. rozpustnosť zrazeniny s NH_3
- vznikla biela kryštalická zrazenina (Pb)
dôkaz napr. s $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a NH_3

Neznáma vzorka

pridať $\ominus\text{KOH}$

- vzniklo zelené zafarbenie (Ni)
dôkaz napr. dimetylglyoxímom a NH_3
- vznikla modrá zrazenina (Co)
dôkaz napr. rodanidom draselným a éterom
- vznikla hrdzavočervená zrazenina (Fe)
dôkaz napr. rozpustnosť zrazeniny v HCl
- vznikla zrazenina bledej ružovohnedej farby (Mn)
dôkaz napr. s PbO_2 a H_2SO_4

Neznáma vzorka

pridať $\ominus\text{Na}_2\text{CO}_3$

- vzniká vždy rovnaká biela zrazenina
zahrievať v skúmavke 5 min., prefiltrovať a premyť teplou kyselinou octovou (1 : 1)
skúška na Ba napr. s K_2CrO_4
skúška na Sr napr. s H_2SO_4 , alebo plameňovou skúškou
skúška na Ca napr. oxalátom sodným, plameňovou skúškou

Zafarbenie plameňa niektorými látkami:

zafarbenie plameňa	prvok, zlúčenina
žlté (intenzívne, dlhotrvajúce)	Na
fialové	K
zelené	Ba, Tl, Cu, H_3BO_3
červené	Ca, Sr, Li
modré	As, Hg, Pb, Sn

Zadanie:

Stanovte katióny, ktoré sa nachádzali v jednotlivých vzorkách označených od 1 po 9. Do protokolu uveďte písmeno, ktorým bola označená vaša skupina vzoriek.

3.2.2 DŮKAZY ANIÓNOV

Anióny, na rozdiel od katiónov, nemajú primerane teoreticky zdôvodnený systém. Väčšinou sa triedia do troch analytických skupín. Do týchto skupín sa triedia na základe reakcie s dvomi skupinovými skúmadlami:

- ★ chloridom alebo dusičnanom bárnatým
- ★ dusičnanom strieborným

Pri dôkaze jedného aniónu ostatné neprekážajú. Pri reakcii s týmito skúmadlami ide hlavne o zistenie, či sa daný anión vo vzorke nachádza. Väčšinou sa využívajú reakcie, ktoré sa používajú aj pri dôkaze katiónov.

Vzhľadom na to, že analýza aniónov sa zvyčajne uskutočňuje až po analýze katiónov, už podľa prítomnosti určitých katiónov vo vzorke môžeme uvažovať o prítomnosti alebo neprítomnosti istých aniónov. Prítomnosť silných oxidačných skúmadiel automaticky vylučuje prítomnosť silných redukčných skúmadiel. Katióny Ba^{2+} reagujú v neutrálnych roztokoch s aniónmi CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, PO_4^{3-} , IO_3^- za vzniku zrazeniny, preto ich prítomnosť môžeme v takejto vzorke vylúčiť. Naproti tomu v kyslých roztokoch Ba^{2+} nebudú prítomné anióny SO_4^{2-} , F^- alebo SiF_6^{2-} . Anióny Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , $[Fe(CN)_6]^{3-}$ sa nenachádzajú v kyslých roztokoch Ag^+ . Kyslé roztoky neobsahujú anióny prchavých kyselín, napr. CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , CN^- , HS^- alebo $S_2O_3^{2-}$.

I. SKUPINA:

Patria sem anióny, ktoré dávajú vo vode nerozpustné bárnaté soli. Rozpúšťajú sa v zriedenej kyseline dusičnej s výnimkou síranu bárnateho. Strieborné soli, ktoré obsahujú anióny prvej skupiny sú tiež vo vode nerozpustné, okrem síranu strieborného a fluoridu strieborného. Patria sem anióny: CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , BO_2^- , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , F^- , SiF_6^{2-} , IO_3^- , $Cr_2O_7^{2-}$.

II. SKUPINA:

Dávajú s dusičnanom strieborným nerozpustné soli. Bárnaté soli sú vo vode dobre rozpustné. Patria sem anióny: Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , SCN^- , $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, CN^- , HS^- .

III. SKUPINA:

Anióny tejto skupiny sa nezrážajú ani chloridom bárnatým ani dusičnanom strieborným. Patria sem anióny: NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- , MnO_4^- , ClO_3^- , ClO_4^- .

Postup delenia aniónov

Vzhľadom na to, že delenie aniónov v zmesiach je náročné, uskutočňujeme najskôr orientačné skúšky (napr. stanovenie pH, reakcie s kyselinou sírovou – vytesnenie prchavých kyselín), pri ktorých určíme pravdepodobnú prítomnosť aniónov, ktoré potom dokazujeme selektívnymi reakciami.

Keďže katióny ťažkých kovov reagujú s niektorými aniónmi, musia sa pred stanovením aniónov zo vzorky odstrániť, napr. vyzrážaním vo forme nerozpustných uhličitanov, ktoré sa oddelia filtrovaním.

V upravenej vzorke stanovujeme buď skupiny aniónov pomocou skupinových skúmadiel alebo priamo selektívnymi skúmadlami jednotlivé anióny.

3.2.2.1 Skupinové reakcie aniónov

ZRÁŽACIE REAKCIE

Reakcie Ba^{2+}

Skupinové skúmadlo: $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$ $c = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$

Ióny SO_4^{2-} , IO_3^- , F^- , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , SiF_6^{2-} tvoria biele zrazeniny. Ión CrO_4^{2-} a $Cr_2O_7^{2-}$ dáva zrazeninu žltú.

Podľa rozpustnosti sa bárnaté soli rozdeľujú na:

- ★ nerozpustné vo vode ani v kyselinách octovej a dusičnej – SO_4^{2-} , IO_3^- , SiF_6^{2-}

- ★ nerozpustné vo vode a v kyseline octovej, ale rozpustné v kyseline dusičnej – SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CrO_4^{2-} , F^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
- ★ nerozpustné vo vode, ale rozpustné v kyseline octovej a kyseline dusičnej – CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , BO_2^- , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , SiO_3^{2-} .

Rozpustnosť zrazenín sa skúša kyselinami octovou a dusičnou s koncentráciou 2 mol.dm^{-3} .

Reakcie Ag^+

Skupinové skúmadlo: AgNO_3 $c = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$

Týmto skupinovým skúmadlom sa z neutrálnych roztokov tvoria rôzne sfarbené zrazeniny alebo zákaly nasledovných iónov:

biele	Cl^- , SCN^- , CN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, IO_3^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, BO_2^- , NO_2^-
bledožlté	I^- , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , AsO_3^{3-} , CO_3^{2-} , Br^- , I^-
červené	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
hnedočervené	CrO_4^{2-}
hnedé	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, AsO_4^{3-}
čierne	S^{2-}

Podľa rozpustnosti sa strieborné soli rozdeľujú na:

- ★ nerozpustné v zriedenej kyseline dusičnej – Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , CN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, HS^- , IO_3^- , BrO_3^-
- ★ rozpustné v zriedenej kyseline dusičnej – CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , BO_2^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , IO_4^-
- ★ nerozpustné a málo rozpustné v amoniaku – I^- , HS^- , Br^- , SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Rozpustnosť zrazenín sa skúša roztokom kyseliny dusičnej a amoniaku s koncentráciou 2 mol.dm^{-3} .

REAKCIE REDOXNÉ

Oxidácia manganistanom draselným

Skupinové skúmadlo: KMnO_4 $c = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$

Roztok manganistanu draselného sa v kyslom prostredí ($1\text{M H}_2\text{SO}_4$) odfarbí iónmi SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, HS^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , NO_2^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, AsO_3^{3-} .

Ak pozorujeme vznik hnedého zákalu MnO_2 , roztok je nedostatočne okyslený a treba pridať väčšie množstvo kyseliny sírovej.

Redukcia jódu

Skupinové skúmadlo: roztok jódu v jodide draselnom I_2 $c = 0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$ a KI $c = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ ($1,3 \text{ g I}_2$ a 4 g KI sa rozpustí v 100 ml vody).

Roztok jódu sa redukuje na jodidy v prítomnosti aniónov SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, HS^- , CN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, SCN^- , AsO_3^{3-} , čo môžeme dokázať škrobovým mazom v prítomnosti malého množstva NaHCO_3 . Modrý roztok jódu a škrobového mazu sa po redukcii na jodidy odfarbuje.

Reakcie s jodidom draselným

Skupinové skúmadlo: KI $c = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$

Jodidy sa oxidujú na jód v prítomnosti aniónov CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, AsO_4^{3-} , NO_2^- , ClO_3^- , IO_3^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, MnO_4^- , BrO_3^- . Ku skúmanému roztoku sa pridá skúmadlo, škrobový maz a malé množstvo zriedenej kyseliny chlorovodíkovej. Za prítomnosti uvedených aniónov sa jodidy oxidujú na jód a škrobový maz sfarbí roztok na modro.

VYTESŇOVANIE PRCHAVÝCH KYSELÍN

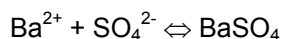
Skupinové skúmadlo: H_2SO_4 $c = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$

So skúmadlom reagujú ióny CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CN^- , NO_2^- , HS^- , F^- , BO_2^- pričom sa uvoľňujú plyny, často s charakteristickým zápachom (H_2S , SO_2 , HCN).

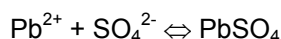
3.2.2.2 Reakcie dôkazov aniónov

Sírany - SO_4^{2-}

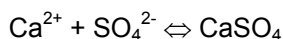
- ★ rozpustné bárnaté soli chlorid bárnatý a dusičnan bárnatý tvoria bielu zrazeninu síranu bárnatého BaSO_4 , ktorý sa nerozpúšťa v zriedených minerálnych kyselinách, rozpúšťa sa v horúcej koncentrovanej kyseline sírovej.



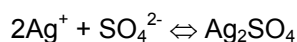
- ★ rozpustné olovnaté soli (octan olovnatý a dusičnan olovnatý) tvoria bielu zrazeninu síranu olovnatého PbSO_4 , ktorá je rozpustná v hydroxide draselnom KOH .



- ★ s chloridom vápenatým v etanolovom prostredí sa zráža biely síran vápenatý rozpustný v zriedenej HCl a HNO_3 .

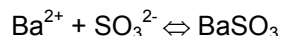


- ★ benzidín rozpustený v kyseline octovej dáva z neutrálnych alebo slabo kyslých roztokov bielu zrazeninu síranu benzidínu.
- ★ zo silne koncentrovaných roztokov síranov sa môže pôsobením dusičnanu strieborného AgNO_3 vyzrážať biela zrazenina síranu strieborného, ktorý je rozpustný vo vode.

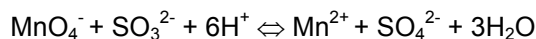


Siričitany - SO_3^{2-}

- ★ rozpustné bárnaté soli (chlorid a dusičnan) zrážajú biely siričitan bárnatý BaSO_3 , ktorý sa rozkladá pôsobením zriedenej kyseliny chlorovodíkovej a dusičnej a pritom uniká štipľavo páchnuci oxid siričitý SO_2 . Zrazenina úplne nezmizne, pretože časť siričitanu sa zoxiduje vzdušným kyslíkom na síran bárnatý BaSO_4 .



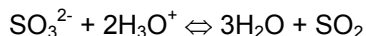
- ★ zriedené vodné roztoky manganistanu draselného KMnO_4 a jódu sa odfarbujú v prítomnosti siričitanov. Prítom sa redukuje manganistan na mangánatú soľ a jód na jodid.



- ★ reakciu s dusičnanom strieborným sa vytvára biela zrazenina Ag_2SO_3 , ktorý sa rozpúšťa v zriedenej kyseline dusičnej a v amoniaku. V nadbytku iónov SO_3^{2-} sa tvorí komplex, ktorý sa zahrievaním rozkladá a vylučuje sa kovové striebro.



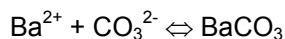
- ★ pôsobením zriedených minerálnych kyselín (napr. H_2SO_4) sa siričitany rozkladajú a uvoľňuje sa štipľavo zapáchajúci oxid siričitý SO_2 .



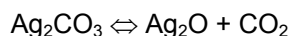
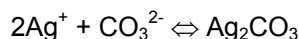
- ★ v neutrálnom alebo slabo alkalickom prostredí reagujú siričitanové anióny s nitroprusidom sodným za vzniku ružového sfarbenia. Po pridaní niekoľkých kvapiek nasýteného síranu zinočnatého sa farba zmení na intenzívne červenú. Ak pridáme roztok hexakvanoželeznatého draselného vznikne červená zrazenina.
- ★ siričitanmi sa v neutrálnom prostredí odfarbuje roztok fuchsínu a malachitovej zelene tzv. Votočkovo skúmadlo.

Uhličitaný - CO_3^{2-}

- ★ rozpustné bárnaté soli (chlorid a dusičnan) dávajú bielu zrazeninu uhličitanu bárnateho BaCO_3 , ktorý sa rozpúšťa v zriedených kyselinách a pritom uniká vo forme bubliniek oxid uhličitý CO_2 . Oxid uhličitý je možné uvoľniť priamo z roztokov uhličitanov zriedenými kyselinami (chlorovodíkovou, sírovou). Zrazenina je rozpustná aj v kyseline octovej.



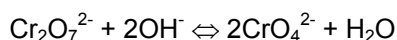
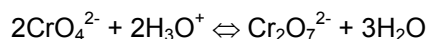
- ★ roztok dusičnanu strieborného AgNO_3 zráža biely až žltý uhličitan strieborný Ag_2CO_3 , ktorý sa rozpúšťa v minerálnych aj v slabých organických kyselinách a v amoniaku. Varom sa rozkladá na hnedý oxid strieborný a oxid uhličitý.



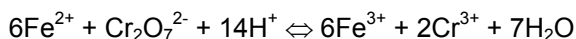
- ★ reakciou s minerálnymi kyselinami sa uvoľňuje oxid uhličitý, čo sa prejaví šumením skúmaného roztoku. Unikajúci oxid uhličitý môžeme dokázať pomocou sklenej tyčinky namočenej v barytovej vode (nasýtený roztok hydroxidu bárnateho), na ktorej sa po ponorení do unikajúceho plynu vyzráža biela zrazenina uhličitanu bárnateho. Túto reakciu môžu rušiť prítomné siričitany a tiosírany, ktoré tiež reagujú s hydroxidom bárnatým za vzniku siričitanu. Rušiacie účinky siričitanov a tiosíranov odstránime pridaním kyseliny chrómsírovej.
- ★ účinkom chloridu ortuťnatého sa vyzráža červenohnedá zrazenina, pričom vzniká najprv biely zákal (HCO_3^-) a zrazenina sa vylučuje až po dlhšej dobe alebo po povarení.

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

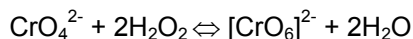
- ★ žlté roztoky chrómanov sa okyslením menia na oranžové roztoky dichrómánov. Alkalizáciou oranžových dichrómánov dostaneme opäť žlté chrómány.



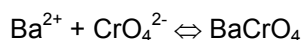
- ★ chrómány a dichrómány sú silné oxidačné skúmadlá a pri oxidačno-redukčných reakciách (napr. so železnatými alebo cínatými soľami) sa redukujú na zelené chromité soli.



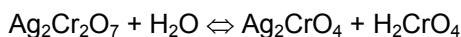
- ★ peroxid vodíka v kyslom prostredí H_2SO_4 dáva s chrómanmi resp. s dichrómánmi intenzívne modré sfarbenie vytrepateľné éterom. Modré sfarbenie súvisí so vznikom aniónu kyseliny peroxochrómovej.



- ★ chlorid bárnatý vylučuje žltý chróman bárnatý nerozpustný v kyseline octovej, rozpustný v minerálnych kyselinách.



- ★ dusičnan strieborný vylučuje z neutrálnych roztokov červenohnedú zrazeninu chrómanu alebo dichrómanu strieborného, ktorá je rozpustná v kyseline dusičnej a v amoniaku. Dichróman strieborný sa povarením s vodou mení na chróman strieborný.

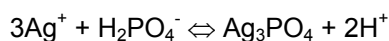


- ★ octan olovnatý zráža z neutrálnych roztokov žltý chróman a dichróman olovnatý rozpustný v kyseline dusičnej a v alkalických hydroxidoch. Prídavkom amoniaku prechádzajú na oranžové zásadité chrómány olovnaté.

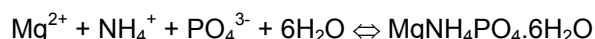
Fosforečnany - PO_4^{3-}

- ★ rozpustné bárnaté soli (chlorid a dusičnan) zrážajú biely hydrogenfosforečnan bárnatý BaHPO_4 a čiastočne tiež fosforečnan bárnatý $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, ktoré sa rozpúšťajú v zriedených minerálnych kyselinách a v kyseline octovej.

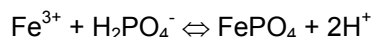
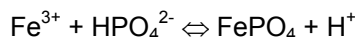
- ★ rozpustná strieborná soľ (dusičnan strieborný AgNO_3) zráža žltú zrazeninu fosforečnanu strieborného Ag_3PO_4 , rozpustnú v zriedených kyselinách a v amoniaku. Do skúmavky sa pridá trochu octanu sodného, ktorý znižuje kyslosť.



- ★ horečnatá solúcia (amoniakálny roztok chloridu horečnatého a amónneho) vylučuje bielu kryštalickú zrazeninu fosforečnanu amónnohorečnatého MgNH_4PO_4 , rozpustnú v kyselinách.

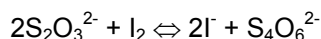


- ★ molybdénová solúcia (roztok molybdénu amónneho v kyseline dusičnej) dáva žltú zrazeninu, ktorá sa rozpúšťa v alkalických hydroxidoch a v amoniaku.
- ★ žltá zrazenina fosforečnanu železitého vzniká pri reakcii s chloridom železitým za prítomnosti octanu sodného. Je rozpustná v zriedených minerálnych kyselinách a nerozpustná v kyseline octovej.

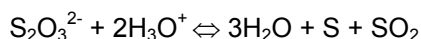


Tiosířany - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

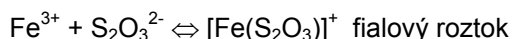
- ★ tiosířany sa zrážajú chloridom bárnatým BaCl_2 z neutrálneho prostredia na biely tiosířan bárnatý, ktorý sa účinkom minerálnych kyselín rozkladá na síru a oxid siričitý.
- ★ tiosířany sa zrážajú dusičnanom strieborným AgNO_3 na bielu zrazeninu tiosířanu strieborného, ktorá sa rozpúšťa v zriedenej kyseline dusičnej a v amoniaku. Státím alebo zahriatím sa zrazenina sfarbuje do čiernej v dôsledku jej rozkladu a vzniku sulfidu strieborného. Podobne reaguje dusičnan olovnatý.
- ★ roztok jódu sa v neutrálnom prostredí tiosířanmi odfarbuje, vznikajú tetratióřany.



- ★ charakteristická pre tiosířany je reakcia so zriedenými minerálnymi kyselinami, pri ktorej vzniká biely zrážka uvoľnenej koloidnej síry a uniká oxid siričitý.

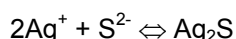


- ★ s chloridom železitým vytvárajú tiosířany fialové roztoky, ktoré sa postupne odfarbujú v dôsledku redukcie Fe^{3+} na Fe^{2+} .

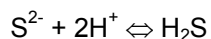


Sulfidy - S^{2-}

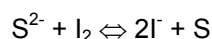
- ★ dusičnan strieborný zráža čierny sulfid strieborný Ag_2S .



- ★ octan olovnatý zráža čierny sulfid olovnatý PbS .
- ★ kyseliny uvoľňujú zo sulfidov sulfán, ktorý indikujeme čuchom alebo papierikom namočeným do roztoku octanu olovnatého (čierna sfarbenie), resp. kademnatého (žlté sfarbenie).



- ★ reakcia s nitroprusidom sodným $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ (čerstvý 1%-ný roztok) v alkalickom prostredí dáva červenofialové roztoky, ktoré sa v kyslom prostredí odfarbujú.
- ★ roztok jódu sa v prítomnosti sulfidov odfarbuje.



- ★ *p* – dimetylaminoanilín v prostredí kyseliny chlorovodíkovej po prídavku chloridu železitého vytvára so sulfidmi modré sfarbenie tzv. metylénovú modrú.

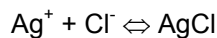
Kyanidy - CN^-

- ★ dusičnan strieborný tvorí s kyanidmi najskôr bielu zrazeninu kyanidu strieborného AgCN , ktorá sa v nadbytku KCN rozpúšťa. Vo veľkom nadbytku sa vylúči opäť biela zrazenina AgCN , ktorá sa nerozpúšťa v zriedenej kyseline dusičnej ale rozpúšťa sa v amoniaku.

- ★ kyanidy odfarbujú v kyslom prostredí roztok jódu.
- ★ pôsobením zriedených kyselín sa uvoľňuje z kyanidov nebezpečný prudko jedovatý kyanovodík HCN s typickým zápachom po horkých mandliach.
- ★ dusičnan olovnatý reaguje s kyanidmi za vzniku bielej zrazeniny kyanidu olovnatého, ktorá je rozpustná v kyseline dusičnej.
- ★ so síranom železnatým v alkalickom prostredí NaOH (alebo KOH) vzniká žltý roztok hexakynoželeznanu, ktorý po zahriatí a pridaní kyseliny sírovej a chloridu železitého dáva tzv. berlínsku modrú.
- ★ zahrievaním kyanidov so žltým disulfidom amónnym vznikajú tiokyanáty (rodanidy), ktoré po pridaní chloridu železitého vytvárajú červený roztok.

Chloridy - Cl⁻

- ★ dusičnan strieborný poskytuje bielu zrazeninu chloridu strieborného AgCl, ktorá na svetle postupne fialovie až šedne. Rozpúšťa sa v zriedenom amoniaku NH₃ a tiosírane sodnom Na₂S₂O₃, nerozpúšťa sa v zriedených minerálnych kyselinách.



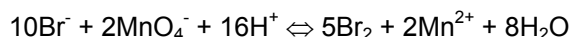
- ★ octan olovnatý tvorí bielu zrazeninu chloridu olovnatého PbCl₂, rozpustnú v horúcej vode.
- ★ dusičnan ortuťný Hg₂(NO₃)₂ dáva bielu zrazeninu chloridu ortuťného. Ak ju polejeme amoniakom - hydroxidom amónnym, sčernie od vylúčenej ortuti.



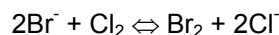
- ★ koncentrovaná kyselina sírová za súčasného zahrievania vytesňuje z chloridov plynny chlorovodík, ktorého prítomnosť spoznáme podľa ostrého zápachu, prípadne pomocou modrého lakmusového papierika, ktorý v parách chlorovodíka sčervenie. Sklená tyčinka namočená do amoniaku alebo roztoku dusičnanu strieborného sa v atmosfére vznikajúceho chlorovodíka pokryje povlakom bieleho chloridu amónneho alebo strieborného.
- ★ silné oxidačné skúmadlá (KMnO₄, MnO₂, PbO₂) v prostredí kyseliny sírovej oxidujú chloridy na žltozelený chlór charakteristického štipľavého zápachu.

Bromidy - Br⁻

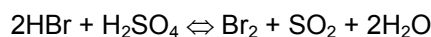
- ★ dusičnan strieborný AgNO₃ zráža žltkavý bromid strieborný AgBr, ktorý sa rozpúšťa len v koncentrovanom amoniaku NH₃ (na rozdiel od AgCl), v tiosírane sodnom a kyanide draselnom.
- ★ v prítomnosti manganistanu draselného KMnO₄ a kyseliny sírovej H₂SO₄ sa bróm oxiduje. Manganistan sa redukuje a prechádza z fialovej na žltú (je potrebné trochu zahriať).



- ★ chlóróvka voda uvoľňuje do roztokov alkalických bromidov elementárny bróm, ktorý je možné vytrepať sírouhlíkom alebo chloridom uhličitým CCl₄. Vrstva sa sfarbí hnedo.



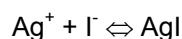
- ★ koncentrovaná kyselina sírová rozkladá bromidy a uvoľňuje bromovodík, ktorý sa na vzduchu oxiduje na bróm. Tento môžeme dokázať pomocou fluoresceínu (žlté farbivo), ktorý poskytuje s voľným brómom červené zafarbenie.



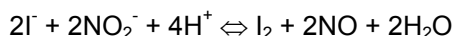
- ★ filtračný papier namočený v Schiffovom skúmadle sa parami brómu sfarbí na modro. Reakcia je charakteristická pre bróm, chlór ani jód takto farebne nereagujú.

Jodidy - I⁻

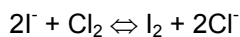
- ★ dusičnan strieborný vylučuje z roztokov jodidov žltú zrazeninu jodidu strieborného AgI, ktorá sa nerozpúšťa v koncentrovanom amoniaku (na rozdiel od chloridov a bromidov), iba v ňom zbelie. Rozpúšťa sa v kyanide draselnom a v tiosírane sodnom.



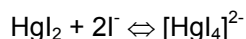
- ★ octan olovnatý $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ alebo dusičnan olovnatý $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ zrážajú žltý jodid olovnatý PbI_2 , ktorý je rozpustný v horúcej vode. Chladnutím roztoku sa opäť vylúčia žlté kryštáliky PbI_2 .
- ★ pridaním dusitanu draselného KNO_2 a kyseliny octovej CH_3COOH sa vylučuje jód, ktorý dokážeme škrobovým mazom. Pôvodne žltý roztok sa po pridaní škrobu sfarbí na modro.



- ★ chlóróvová voda uvoľňuje z roztokov jodidov elementárny jód. Po pridaní sírouhľíka alebo chloroformu sa organická vrstva po vytrepaní v prítomnosti jódu zafarbí na fialovo. Chlóróvej vody pridáme len málo, pretože jej nadbytok ruší reakciu. Vznikajúci elementárny jód sa môže dokázať aj škrobovým mazom, pričom vzniká modré sfarbenie.



- ★ reakciou s chloridom ortuťnatým HgCl_2 vzniká červená zrazenina jodidu ortuťnatého, ktorá sa v nadbytku skúmadla rozpúšťa na žltý roztok tetrajodoortuťnatanu.



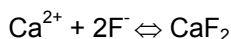
- ★ síran meďnatý CuSO_4 reaguje s jodidmi za vzniku bledožltého ťažko rozpustného jodidu meďného CuI a voľného jódu. Reakčná zmes sa uvoľneným jódom sfarbí do hneda.

Fluoridy - F^-

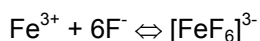
- ★ chlorid bárnatý vytvára s fluoridovými aniónmi bielu zrazeninu fluoridu bárnateho rozpustnú v minerálnych kyselinách a v roztokoch amónnych solí.



- ★ reakciou s chloridom vápenatým vzniká biela rôsolovitá zrazenina fluoridu vápenateho nerozpustná vo vode, v kyseline octovej a v zriedených minerálnych kyselinách. Zrazenina sa rozpúšťa v koncentrovaných kyselinách a v roztoku chloridu amónneho.

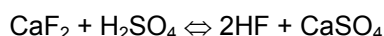


- ★ červený roztok tiokyanatanu (rodanindu) železitého sa nadbytkom fluoridových iónov odfarbuje, pričom vznikajú stabilné hexafluoroželezité komplexy.



- ★ sadrová voda (nasýtený roztok síranu vápenateho) vyzráža bielu zrazeninu zmesi $\text{CaF}_2 + \text{CaSO}_4$, ktorá je rozpustná v zriedených minerálnych kyselinách.

- ★ koncentrovaná kyselina sírová uvoľňuje z tuhých fluoridov fluorovodík, ktorý leptá sklo. Reakcia je pre fluoridy charakteristická.

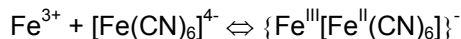


- ★ dusičnan strieborný nezráža vodné roztoky fluoridov, čím sa líši od ostatných halogenidov strieborných, ktoré sú nerozpustné vo vode a v zriedených kyselinách. Táto reakcia dovoľuje ľahké rozlíšenie od ostatných halogenidov.

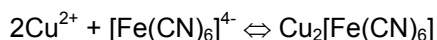
Hexakynoželeznanový anión - $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

- ★ dusičnanom strieborným sa zráža na bielu zrazeninu. Táto zrazenina nie je rozpustná v amoniaku a v kyseline dusičnej.

- ★ s chloridom železitým FeCl_3 dáva modro sfarbený komplex tzv. berlínsku modrú.



- ★ so síranom meďnatým reaguje za vzniku hnedej zrazeniny hexakynoželeznanu meďnatého (Hatchettova hnedá), ktorá sa nerozpúšťa v kyseline octovej a v zriedených minerálnych kyselinách. Rozpúšťa sa v koncentrovanom amoniaku na roztok modrej komplexnej soli.

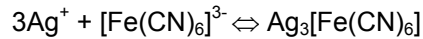


- ★ octan alebo dusičnan olovnatý zrážajú bielu zrazeninu hexakynoželeznanu olovnateho (rozdiel s hexakynoželezitanmi) nerozpustnú v kyseline dusičnej.

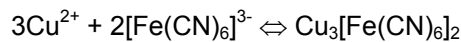
- ★ octan uranylu zráža v prostredí zriedenej kyseliny octovej hnedú zrazeninu, ktorá sa po pridaní alkalického hydroxidu farbí do žltá.

Hexakynoželezitanový anión - $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

- ★ s dusičnanom strieborným sa zráža za vzniku červenohnedej zrazeniny. Tá je rozpustná v amoniaku (rozdiel od hexakynoželezitatej) a nerozpustná v kyseline dusičnej.



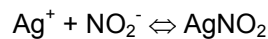
- ★ jodidy (napr. draselný) sa v prostredí kyseliny chlorovodíkovej hexakynoželezitanmi oxidujú na voľný jód, ktorý môžeme dokázať škrobovým mazom.
- ★ síran železnatý s hexakynoželezitanmi dáva berlínsku modrú.
- ★ síran meďnatý reaguje s hexakynoželezitanmi za vzniku zelenožltej zrazeniny hexakynoželezitanu meďnatého.



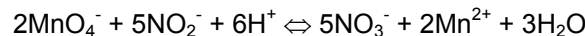
- ★ octan kademnatý v kyslom prostredí zráža žltý hexakynoželezitan kademnatý nerozpustný v zriedených kyselinách.

Dusitany - NO_2^-

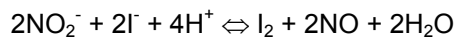
- ★ dusičnan strieborný AgNO_3 dáva z koncentrovaných roztokov svetložltú zrazeninu dusitanu strieborného AgNO_2 rozpustnú v zriedenej HNO_3 a v horúcej vode.



- ★ červenofialový roztok manganistanu draselného KMnO_4 sa v prítomnosti zriedenej kyseliny sírovej pôsobením dusitanov odfarbuje. Dusitany sa oxidujú na dusičnany.



- ★ jodid draselný KI sa v prostredí kyseliny octovej dusitanmi oxiduje a uvoľnený jód zafarbí roztok do hneda, prípadne ho dokážeme škrobovým mazom.



- ★ tiokyanatan (rodanid) draselný alebo amónny v prostredí HCl dáva červené roztoky nitrozylrodanidov, ktoré sa zahrievaním odfarbujú.

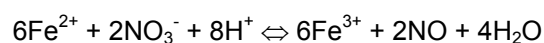


- ★ síran železnatý v prostredí zriedenej kyseliny sírovej alebo octovej reaguje s dusitanmi za vzniku hnedej prechodnej zrazeniny. Môžeme takto dokázať dusitany vedľa dusičnanov, ktoré za týchto podmienok nereagujú. Dusičnany vyžadujú prostredie koncentrovanej kyseliny sírovej.

- ★ hexakynoželezitan draselný v prostredí kyseliny octovej tvorí s dusitanmi žlté sfarbenie. Dusičnany s týmto skúmadlom nereagujú.

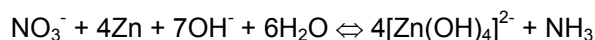
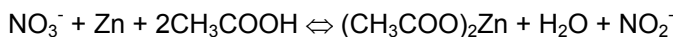
Dusičnany - NO_3^-

- ★ difenylamín v prítomnosti koncentrovanej kyseliny sírovej dáva modré zafarbenie.
- ★ alkaloid brucín poskytuje s dusičnanmi v prítomnosti kyseliny sírovej najskôr červené zafarbenie, ktoré sa po chvíli mení na oranžové až žlté.
- ★ železnaté soli (napr. síran FeSO_4) v kyslom prostredí redukujú kyselinu dusičnú na oxid dusnatý NO, ktorý s prebytkom železnatej soli dáva hnedú nestálu zlúčeninu, ktorá sa zahrievaním rozkladá. Reakcia sa uskutoční tak, že ku skúmanej vzorke pridáme približne rovnaké množstvo nasýteného roztoku síranu železnatej, opatrne po stene skúmavky prilejeme koncentrovanú H_2SO_4 , tak aby podvrstvila roztok. Na rozhraní oboch kvapalín sa vytvorí hnedý krúžok zlúčenín $\text{FeSO}_4 \cdot \text{NO}$ a $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{NO}$.



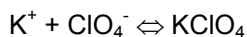
- ★ zahrievaním koncentrovanej kyseliny sírovej a kovovej medi s dusičnanmi sa vytvára oxid dusnatý, ktorý sa vzdušným kyslíkom oxiduje na hnedočervené pary oxidu dusičitého.

- ★ dusičnany sa v prostredí kyseliny octovej redukujú zinkom alebo horčíkom na dusitany, ktoré môžeme dokázať napr. jodidom draselným. V alkalickom prostredí (napr. NaOH) sa dusičnany redukujú zinkom alebo hliníkom až na amoniak.

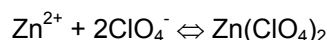


Chloristany - ClO_4^-

- ★ chlorid draselný KCl dáva s rozpustnými chloristanmi bielu kryštalickú zrazeninu chloristanu draselného KClO_4 , ktorá sa nerozpúšťa v koncentrovanom etanole.

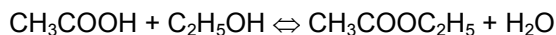


- ★ metylénová modrá vo vodnom roztoku dáva s chloristanmi v prítomnosti octanu alebo dusičnanu sodného modrofialové kryštáliky, ktoré sa vylučujú z vopred zahriatej zmesi.
- ★ octan zinočnatý zráža z neutrálnych alebo slabokyslých roztokov bielu zrazeninu chloristanu zinočnatého.



Octany - CH_3COO^-

- ★ ak roztok mierne zahrejeme, čuchom zachytíme zápach po octe. Podobne aj po prídavku kyseliny sírovej sa z octanov uvoľňuje kyselina octová s charakteristickým zápachom.
- ★ s chloridom železitým FeCl_3 a hydroxidom sodným NaOH dáva červenohnedé zafarbenie, ktoré sa po okyslení stráca. Zahriatím červenohnedého roztoku sa vylúči hnedá zrazenina, ktorá sa po ochladení opäť rozpustí a roztok sa zafarbí na červenohnedo.
- ★ etanol v prostredí kyseliny sírovej reaguje s kyselinou octovou na etylester kyseliny octovej, ktorý má charakteristickú ovocnú vôňu. Reakcia vyžaduje dokonalé vysušenie vzorky, pretože voda podporuje spätnú reakciu. K odparku vzorky sa pridá niekoľko kvapiek H_2SO_4 a niekoľko kvapiek etanolu. Vznikajúci ester identifikujeme čuchom.



ÚLOHA:

USKUTOČNITE VYBRANÉ ORIENTAČNÉ SKÚŠKY ANIÓNOV A ODDEĽTE ZO VZORKY PRÍTOMNÉ KATIÓNY ŤAŽKÝCH KOVOV

Podstata skúšky: Zisťovanie aniónov v zmesiach je pomerne zložitá, pretože nepoznáme presný systematický postup dôkazov jednotlivých aniónov. Vzhľadom na to, že vo vzorkách sa zvyčajne vyskytuje menší počet aniónov, stačí keď orientačne stanovíme pravdepodobnú prítomnosť aniónov, ktoré potom dokážeme selektívnymi reakciami.

Chemikálie:

1M H_2SO_4 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ nasýtený roztok, 0,05M $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$, 1M Na_2CO_3 , 2M CH_3COOH , 2M HNO_3

Postup:

I. časť úlohy

Orientačné skúšky s kyselinou sírovou uskutočňujeme v skúmavke s malým množstvom neznámej vzorky. K skúmanej vzorke pridáme asi 1 ml 1M H_2SO_4 a pozorujeme reakciu najprv za studena, potom po zahriatí.

V prítomnosti uhličitanov uniká bezfarebný, nezapáchajúci oxid uhličitý CO_2 , roztok šumí. Roztok barytovej vody $\text{Ba}(\text{OH})_2$ na sklenej tyčinke ponorený do hrdla skúmavky sa zakalí vznikajúcim uhličitanom bárnatým.

Prítomnosť siričitanov a tiosíranov sa prejaví ostrým zápachom unikajúceho oxidu siričitého SO_2 a zakalením roztoku od vylúčenej elementárnej síry.

Za prítomnosti sulfidov sa uvoľňuje sulfán H_2S zápachajúci po skazených vajciach. Papierik namočený v octane olovnatom sa v hrdle skúmavky sfarbí na čierne, vzniká PbS .

Kyanidy uvoľňujú účinkom kyseliny sírovej jedovatý kyanovodík HCN s typickým zápachom po horkých mandliach.

Prítomnosť dusitanov sa prejaví dusivým zápachom a červenohnedými parami unikajúceho oxidu dusičitého.

Chlórnany uvoľňujú zelenožltý a dráždivý chlór. Prítomnosť octanov sa prejaví octovým zápachom.

II. časť úlohy

Odstránenie katiónov ťažkých kovov uskutočníme reakciou s uhličitanom sodným. Vzorku (15–20 ml) zohrievame v porcelánovej miske na vodnom kúpeli. K roztoku pridávame po malých dávkach uhličitan sodný (1M) a pozorujeme vznik zrazeniny. Uhličitan pridáme v malom nadbytku tak, aby roztok nad zrazeninou vykazoval alkalickú reakciu. Zmes zahrievame ďalších 5 až 10 minút. Teplý roztok so zrazeninou prefiltrujeme a premyjeme malým množstvom horúcej vody.

Filtrát (sodný výluh) rozdelíme na dve časti a po neutralizácii použijeme na skupinové reakcie aniónov a na priame dôkazy selektívnymi reakciami. Neutralizáciu filtrátu uskutočňujeme opatrne, pričom jej priebeh kontrolujeme zisťovaním hodnoty pH. Správna neutralizácia sodného výluhu je dôležitou podmienkou pri získaní dobrých výsledkov skupinových reakcií aniónov, vzhľadom na to, že rýchlym prechodom do kyslej oblasti môže dôjsť k stratám rozkladom alebo vyprčaním plynov. Jednu časť filtrátu neutralizujeme zriedenou kyselinou octovou a použijeme ju na skupinové reakcie s Ba^{2+} a určenie prítomnosti oxidovadiel a redukovadiel s KMnO_4 a KI . Druhú časť filtrátu neutralizujeme zriedenou kyselinou dusičnou a použijeme na skupinové reakcie s Ag^+ .

Zrazenina na filtračnom papieri obsahuje uhličitaný, ktoré možno rozpustiť kyselinou chlorovodíkovou a použiť na dokazovanie katiónov.

V pôvodnej vzorke dokazujeme uhličitaný. Pri zrážaní sa môžu na vznikajúce uhličitaný čiastočne viazať aj sírany, fosforečnany, fluoridy, boritany a kyanidy, preto tieto anióny dokazujeme tiež v pôvodnej vzorke aj vo filtráte, ktorý dostaneme po odstránení uhličitanov.

Zadanie:

Uskutočnite orientačné skúšky zriedenou kyselinou sírovou a pozorovania zaznamenajte prehľadným spôsobom. Katióny ťažkých kovov zo vzorky odstráňte vyzrážaním uhličitanom sodným a prichystajte výluhy potrebné na určovanie aniónov skupinovými reakciami.

ÚLOHA:

STANOVTE SKUPINU ANIÓNOV A ODDEĽTE ANIÓNY I. A II. SKUPINY V NEZNÁMEJ VZORKE. DOKÁŽTE PRÍTOMNOSŤ VYBRANÝCH ANIÓNOV.

Podstata skúšky: Pomocou reakcií so skupinovými skúmadlami izolujte jednotlivé skupiny aniónov a stanovte ich. Selektívnymi reakciami dokážte prítomnosť vybraných aniónov.

Chemikálie:

0,1M BaCl_2 alebo $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 2M CH_3COOH , 2M HCl , 0,1M AgNO_3 , 2M HNO_3 , 2M a konc. NH_3 , 0,02M KMnO_4 , 1M H_2SO_4 , 0,1M KI , škrobový maz, Lugolov roztok, chlórová voda, Votočkovo skúmadlo, Schiffovo skúmadlo, horečnatá solúcia, molybdénová solúcia, etanol, metylénová modrá, difenylamín, KSCN (w = 10 %), FeCl_3 (w = 3%), HgCl_2 (w = 5%), fluoresceín, 0,05M $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$, 0,1M $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0,1M a 2M NaOH alebo KOH , KNO_2 (w = 3%), $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd}$ (w = 10%), $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (w = 20%), Cu , Zn , Mg .

Postup:

Delenie aniónov I. skupiny

Neutrálny roztok alebo sodný výluh vzorky, pripravený v predchádzajúcej úlohe, použijeme na reakciu so skupinovým skúmadlom BaCl_2 alebo $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Vznikajúca zrazenina sa prefiltruje a na filtračnom papieri bude obsahovať anióny I. skupiny. Do filtrátu prechádzajú anióny II. a III. skupiny.

Zrazeninu na filtračnom papieri podrobíme skúške rozpustnosti s kyselinou octovou. Do filtrátu prechádzajú rozpustné anióny CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} , BO_2^- , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} . Selektívnymi reakciami dokážte prítomnosť CO_3^{2-} a PO_4^{3-} .

Zrazenina obsahuje anióny nerozpustné v kyseline octovej. Podrobíme ju skúške rozpustnosti s kyselinou chlorovodíkovou. Do filtrátu prechádzajú anióny SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CrO_4^{2-} , F^- . Dokážte ich prítomnosť selektívnymi reakciami.

Vymenujte anióny, ktoré zostali na filtračnom papieri vo forme zrazeniny.

Delenie aniónov II. skupiny

Sodný výluh neutralizovaný kyselinou dusičnou, pripravený v predchádzajúcej úlohe, alebo filtrát po zrážaní bárnatými iónmi s obsahom aniónov II. a III. skupiny použijeme na reakciu so skupinovým skúmadlom AgNO_3 .

Vzniknutú zrazeninu prefiltrujeme. Do filtrátu prechádzajú anióny III. skupiny NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- , ClO_4^- , ClO_3^- , MnO_4^- . Selektívnymi reakciami dokážte prítomnosť prvých štyroch aniónov.

Zrazeninu na filtračnom papieri premyjeme zriedenou kyselinou dusičnou a koncentrovaným amoniakom. Do filtrátu prechádzajú anióny Cl^- , Br^- , I^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, CN^- , SCN^- . Dokážte prítomnosť prvých štyroch aniónov selektívnymi reakciami.

Vymenujte anióny, ktoré sa nerozpustili a zostali vo forme zrazeniny na filtračnom papieri.

Zadanie:

Uskutočnite delenie aniónov skupinovými skúmadlami a dokážte prítomnosť niektorých vybraných aniónov podľa uvedeného postupu. Pozorovania zapíšte do protokolu.

ÚLOHA:

STANOVTE V DESIATICH NEZNÁMYCH ROZTOKOCH ANIÓN Y JEDNOTLIVÝCH ANALYTICKÝCH SKUPÍN

Podstata skúšky: Pomocou skupinových skúmadiel určite skupinu, do ktorej patrí anión v skúmanej vzorke a dokážte ho pomocou minimálne dvoch selektívnych reakcií.

Rozsah práce: Určovať budete anióny SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , Cl^- , I^- , Br^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, NO_2^- , CH_3COO^- .

Chemikálie:

0,1M BaCl_2 alebo 0,1M $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 2M CH_3COOH , 2M HCl , 2M HNO_3 , 0,05M $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$, 0,1M a 2M KOH alebo NaOH , 0,1M AgNO_3 , 2M a konc. amoniak, 1M H_2SO_4 , 0,1M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0,01M KMnO_4 , KNO_2 ($w = 3\%$), FeCl_3 ($w = 3\%$), škrobový maz, Lugolov roztok, ZnSO_4 ($w = 20\%$), CuSO_4 ($w = 0,1\%$).

Postup:

Z neznámej vzorky č.1 odlejeme asi po 1 ml do troch skúmaviek. Do každej skúmavky pridáme skupinové čidlo inej skupiny aniónov. Podľa výsledku reakcie usudzujeme o prítomnosti jednotlivých aniónov a dokazujeme ich aspoň dvoma selektívnymi reakciami. Podobne postupujeme aj pri ostatných neznámych vzorkách.

Príklad:

Neznáma vzorka

pridať BaCl_2

➤ vytvorila sa biela zrazenina

Pridať kyselinu octovú, ak sa rozpustí - uhličitanový anión, ak sa nerozpustí, treba robiť skúšku na síranový anión napr. octanom olovnatým $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$.

➤ nevytvorila sa zrazenina

Pridať dusičnan strieborný, ak sa vytvorí zrazenina je to tiosíranový anión, dôkaz napríklad jódom.

Neznáma vzorka

 pridať © AgNO_3

- vytvorila sa biela zrazenina

Takto reaguje buď hexakvanoželeznatanový alebo chloridový ión. Ak sa zrazenina rozpustí v amoniaku urobte dôkaz chloridových iónov napr. octanom olovnatým. Ak sa zrazenina nerozpustí v amoniaku, ale sa rozpustí v $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, sú tam hexakvanoželeznatanové ióny, treba ich dokázať napr. chloridom železitým FeCl_3 .

- vytvorila sa žltá zrazenina

Je to buď bromidový alebo jodidový anión. Dôkaz bromidového aniónu napr. kyselinou sírovou a manganistanom draselným KMnO_4 . Dôkaz jodidového aniónu napr. dusitanom draselným KNO_2 a kyselinou octovou + škrobovým mazom.

- vytvorila sa žltočervená zrazenina

Ión hexakvanoželeznatanový. Dôkaz napr. rôznou rozpustnosťou v kyseline dusičnej HNO_3 a amoniaku NH_3 .

Neznáma vzorka

- ak vzorku jemne zahrejeme, páchne po octe – octanový anión, dôkaz napr. chloridom železitým FeCl_3 a hydroxidom sodným NaOH .

- dôkaz na dusitanový anión napr. manganistanom draselným KMnO_4 a kyselinou sírovou H_2SO_4 .

Zadanie:

Vymenujte anióny, ktoré sa nachádzali v jednotlivých vzorkách označených od 1 po 10. Svoje pozorovania zapíšte do protokolu a uveďte aj písmeno, akým bola označená vaša skupina vzoriek.

KVALITATÍVNA ANALÝZA ORGANICKÝCH LÁTOK

Kvalitatívna analýza organických látok sa vzhľadom na odlišný charakter týchto látok vo svojich postupoch výrazne líši od kvalitatívnej analýzy anorganických zlúčenín.

Väčšina organických látok je vo vode nerozpustná a v roztokoch organických rozpúšťadiel sa nachádza vo forme molekúl, pokým anorganická analýza sa uskutočňuje zväčša vo vodných roztokoch a pracuje s iónmi jednotlivých anorganických zlúčenín, ktoré dokazuje skupinovými a selektívnymi reakciami. Organická látka sa pre svoj molekulový charakter musí analyzovať ako samostatný jedinec. Ak ide o zmes organických látok, treba ich navzájom oddeliť vhodnou metódou (napr. destiláciou, extrakciou, chromatografiou).

Molekuly organických zlúčenín tvorí pomerne malé množstvo prvkov (najčastejšie uhlík, vodík, kyslík, dusík, niekedy síra a halogény, zriedkavo aj iné prvky). Na druhej strane je organických zlúčenín oveľa viac ako anorganických. Vzhľadom na to, nestačí uskutočniť analýzu jednotlivých prvkov prítomných vo vzorke, ale analýza organickej látky vyžaduje oveľa väčšiu prácnosť a časovú náročnosť.

Celkový postup v organickej analýze je zložený z nasledovných krokov:

- ★ Prípravné práce – zistenie, či ide o zmes alebo čistú látku, oddeľovanie organickej látky zo zmesi, popis a čistenie látky, určenie rozpustnosti a pod.
- ★ Stanovenie fyzikálnych konštánt – teplota topenia a varu, hustota, index lomu, optická otáčavosť a pod.
- ★ Dokazovanie prvkov v organickej látke – hlavne C, O, H, N, S, P, kovov a halogénov.
- ★ Dokazovanie funkčných skupín v organických zlúčeninách – hlavne hydroxylovej, karboxylovej, aldehydov, ketónov, aminoskupín, sulfoskupín prípadne násobných väzieb.

ÚLOHA:

DOKÁŽTE PRÍTOMNOSŤ UHLÍKA, VODÍKA A KYSLÍKA VO VZORKE ORGANICKEJ LÁTKY

Podstata skúšky: Prvky prítomné v organickej látke môžeme dokázať až po deštrukcii jej molekúl. Preto sa v prvej fáze elementárnej analýzy musí uskutočniť rozklad organickej látky na jednoduché anorganické zlúčeniny, alebo sa získajú prvky v iónovej forme. Potom môžeme použiť bežné kvalitatívne reakcie ako u anorganických zlúčenín. Rozklad organickej látky sa uskutočňuje mineralizáciou, spôsob ktorej závisí od množstva vzorky, od vlastností analyzovanej látky, od prvku, ktorý ideme stanoviť a pod.

Rozsah stanovenia: Dokážte prítomnosť uhlíka, vodíka a kyslíka vo vzorke mletej kukurice, v drevených pilinách, v múke, v sušenom bielku, kyseline vínnej, v močovine a pod.

Chemikálie:

CuO práškový, barytová voda – nasýtený roztok $\text{Ba}(\text{OH})_2$, kryštalický jód, skúmadlo na ferrox test – KSCN (w = 10%), FeCl_3 (w = 10%), bezvodý Na_2SO_4 , dietyléter.

Postup:

Prítomnosť uhlíka a vodíka vo vzorke dokazujeme tzv. oxidačnou skúškou

10 až 15 mg skúmanej vzorky premiešame s päť až desaťnásobným množstvom práškového oxidu meďnatého CuO. Pozorne vsypeme do skúmavky a dosypeme CuO asi do výšky 1 – 2 cm. Skúmavku zazátkujeme gumenou zátkou s otvorom, do ktorého vsunieme ohnutú rúrku. Rúrku ponoríme do skúmavky s barytovou vodou. Skúmavku so vzorkou zahrievame kahanom do červeného žiaru. Uhlík sa oxiduje na CO_2 , ktorý rúrkou prechádza do barytovej vody. V roztoku $\text{Ba}(\text{OH})_2$ sa vytvára zákal alebo až zrazenina BaCO_3 . Vodík sa oxiduje na vodu, kvapôčky ktorej kondenzujú v hornej časti zahrievanej skúmavky na chladnejších stenách. Vznikajúca voda sa môže dokázať aj poprášením bezvodým (bielym) síranom meďnatým, ktorý sa mení na pentahydrát a zmodrá. V zahrievanej skúmavke môžeme pozorovať vyredukovanú meď vo forme medeného zrkadielka.

Prítomnosť kyslíka vo vzorke dokazujeme tzv. ferrox testom alebo jódovou skúškou

Ferrox test alebo Davidsonova skúška je založený na poznatku, že hexarodanoželezitan železitý $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$ v dietyléri sa v organických látkach obsahujúcich kyslík rozpúšťa za vzniku červených komplexov. V bezkyslíkatých rozpúšťadlách farebné komplexy nevznikajú.

Príprava skúmadla:

10 ml vodného roztoku KSCN a 10 ml vodného roztoku FeCl_3 sa zmieša a extrahuje sa dietyléterom. Éterická vrstva sa oddelí, vysuší sa pridaním malého množstva bezvodého síranu sodného a prefiltruje. Takto pripravené skúmadlo uchováame v tmavej fľaši.

Na kvapkovaciu doštičku alebo hodinové sklíčko kvapneme vzorku. Sklenú tyčinku namočíme do skúmadla a chvíľku necháme odpariť éter. Tyčinku so skúmadlom namočíme do skúmanej vzorky. V prítomnosti kyslíka sa kvapalina sfarbí do červena až fialova. Tuhé látky rozpúšťame v bezkyslíkatých rozpúšťadlách alebo ich roztavíme a reakciu sledujeme v tavenine.

Jódová skúška je založená na poznatku, že jód sa v kyslíkatých organických zlúčeninách rozpúšťa na hnedé roztoky a v bezkyslíkatých na fialové roztoky. Jódová skúška je však vhodná iba pre látky bezfarebné, neobsahujúce jód, dusík a síru.

Na kvapkovaciu doštičku alebo hodinové sklíčko kvapneme skúmanú vzorku. Pridáme kryštálik jódu a podľa sfarbenia roztoku usudzujeme o prítomnosti resp. neprítomnosti kyslíka vo vzorke.

Zadanie:

Vo vzorkách organických látok dokážte prítomnosť, resp. neprítomnosť uhlíka, vodíka a kyslíka. Pozorovania zapíšte do protokolu a uveďte reakcie, ktoré ste počas práce uskutočnili.

ÚLOHA:**DOKÁŽTE PRÍTOMNOSŤ SÍRY A DUSÍKA VO VZORKE SUŠENÉHO VAJEČNÉHO BIELKA**

Podstata skúšky: Pred samotným dokazovaním prítomnosti síry a dusíka v danej vzorke musíme uskutočniť jej mineralizáciu. Mineralizáciu robíme Lassaigneovou (čítaj Laseňovou) skúškou, t.j. tavením so sodíkom. Prítomný dusík sa mení na kyanid a síra na sulfid. Kyanidy a sulfidy môžeme dokázať niektorou selektívnou reakciou.

Rozsah stanovenia: Vzorku sušeného vaječného bielka zmineralizujeme tavením so sodíkom a v mineralizáte dokážeme prítomnosť, resp. neprítomnosť síry a dusíka.

Chemikálie:

Kovový Na, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - nitroprusid sodný (w = 1%), 0,05M $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$, FeSO_4 (w = 20%), 2M HCl, 2M NaOH, FeCl_3 (w = 3%).

Postup:

Mineralizácia

Do skúmavky navážime asi 10 – 15 mg vzorky. Do hrdla skúmavky vsunieme malý kúsok čerstvo okrájaného a filtračným papierom osušeného sodíka, napichnutého na sklenej tyčinke. Skúmavku zahrievame tak, aby sa sodík najprv postupne rozpustil a po stene stiekol do vzorky. Skúmavku zahrievame až do červeného žiaru, tak aby sodík celý zreagoval. Horúcu skúmavku vložíme do 5 – 10 ml studenej destilovanej vody v roztieracej miske, alebo hrubostennej kadičky. Skúmavka praskne a obsah sa vylúhuje do vody. Postupujeme veľmi opatrne, použijeme ochranný štít. Zvyšky kovového Na likvidujeme v etanole. Výluh prefiltrujeme a tak ho zbavíme skla a uhlíkatého zvyšku. Takto pripravený mineralizát rozdelíme na dve časti. V jednej časti dokazujeme síru a v druhej dusík.

Dôkaz síry

Na kvapkovaciu doštičku kvapneme trošku mineralizátu a pridáme kvapku čerstvo pripraveného roztoku nitroprusidu sodného. V prítomnosti síry vznikne červenofialové sfarbenie.

Ak kvapneme do mineralizátu octan olovnatý, vzniká čiernohnedá zrazenina sulfidu olovnatého, ktorá dokazuje prítomnosť síry.

Dôkazy môžeme robiť aj v skúmavkách s 1 ml mineralizátu.

Dôkaz dusíka

K 1 ml mineralizátu v skúmavke pridáme 2 kvapky síranu železnateho, povaríme a okyslíme 2 kvapkami HCl. V prítomnosti dusíka vznikne modré sfarbenie, prípadne zrazenina berlínskej modrej.

Ak je vo vzorke prítomná síra musíme ju najprv odstrániť. K mineralizátu preto pridáme prebytok NaOH a prikvapkáme FeSO_4 . Najprv sa zráža čierny FeS, potom sivozelený $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Skúmavku s obsahom povaríme (2 minúty) a prefiltrujeme. Bezfarebný alkalický filtrát ochladíme a okyslíme HCl. Potom pridáme 2 kvapky roztoku FeCl_3 . Modré sfarbenie alebo zrazenina dokazuje prítomnosť dusíka.

Zadanie: Uskutočnite mineralizáciu organickej vzorky a dokážte uvedeným postupom prítomnosť síry a dusíka vo vzorke. Pozorovania zapíšte. V protokole uveďte reakcie, ktoré ste počas práce uskutočnili.

ÚLOHA:**DOKÁŽTE PRÍTOMNOSŤ HYDROXYLOVEJ SKUPINY, ALKOHOLOV A FENOLOV VO VZORKE ORGANICKEJ LÁTKY**

Podstata skúšky: Organické látky s rovnakou funkčnou skupinou sa vyznačujú podobnými vlastnosťami a zvyčajne aj reakciami. Táto skutočnosť umožňuje roztriedenie organických látok na základe prítomnosti určitej funkčnej skupiny. Preto reakcie používané na určenie funkčnej skupiny môžeme prirovnať k reakciám skupinovým, ktorými určíme typ organickej látky a potom môžeme jednotlivé látky ľahšie identifikovať špecifickými reakciami.

Rozsah stanovenia: Dokážte prítomnosť OH skupiny reakciou s chloridom fosforečným a xantogénovou reakciou. Uskutočnite dôkaz acetylchloridom a rozlíšenie primárnych, sekundárnych a terciálnych

alkoholov Lucasovým skúmadlom a chrómsírovou kyselinou. Dokážte prítomnosť fenolov reakciou s chloridom železitým.

Chemikálie:

PCl_5 (5% roztok v benzéne), C_6H_6 alebo CCl_4 , acetylchlorid, Lucasovo skúmadlo (136g ZnCl_2 v 105g konc.HCl), HCl konc., CS_2 , tuhý KOH alebo NaOH, CuSO_4 (w = 5%), kyselina chrómsírová, Schiffovo skúmadlo, 2,4-dinitrofenylhydrazín, FeCl_3 (w = 1%), pyridín, ľadová CH_3COOH .

Postup:

Dôkaz hydroxylovej skupiny

Prítomnosť OH skupiny dokazujeme reakciou s chloridom fosforečným PCl_5 . V skúmavke rozpustíme malé množstvo vzorky v 1 ml benzénu alebo chloridu uhličitého. Ak je vzorka tekutá, rozpúšťanie odpadá. Pridáme niekoľko kvapiek chloridu fosforečného. Prítomnosť OH skupiny sa prejaví exotermickou reakciou, vznikom chlórderivátov, ktoré sú vo vode rozpustné a uvoľňuje sa plyný chlorovodík.

Xantogénová reakcia

Podstata reakcie je založená na poznatku, že mnohé organické hydroxylzúčeniny reagujú v alkalickom prostredí so sírouhlíkom za vzniku vo vode rozpustných xantogénanov. Po pridaní mednatej soli sa menia na nerozpustný žltý xantogénan medný.

Do skúmavky so vzorkou prikvapkáme 2 – 3 kvapky sírouhlíka a pridáme 1 – 2 granulky hydroxidu. Vzniká žltý roztok, ktorý zriedime 2 ml vody. Pridáme roztok síranu mednatého pričom vzniká hnedá zrazenina, ktorá po čase zožltne.

Dôkaz alkoholov acetylchloridom

Do suchej skúmavky dáme neznámu vzorku vysušenú bezvodým síranom sodným. Prikvapkáme acetylchlorid. Reakcia je exotermická a uvoľňuje sa plyný chlorovodík. Reakčnú zmes zriedime troškou vody a vylejeme na hodinové sklíčko alebo porcelánovú misku. Vznikajúce estery kyseliny octovej majú príjemnú ovocnú vôňu.

Rozlíšenie primárnych, sekundárnych a terciárnych alkoholov pomocou Lucasovho skúmadla

Do skúmavky so vzorkou pridáme skúmadlo a intenzívne pretrepeme. Sekundárne a terciárne alkoholy dávajú s Lucasovým skúmadlom alkylchloridy. Roztok sa zakalí a ihneď sa oddelí vrstva nerozpustného terciárneho alkylchloridu. Sekundárne alkylchloridy sa oddeľujú po chvíli státia (5 min.). Primárne alkoholy pri laboratórnej teplote takto nereagujú.

Rozlíšenie sekundárnych a terciárnych alkoholov reakciou s koncentrovanou HCl

Do skúmaného alkoholu pridáme trošku koncentrovanej HCl. Vznik zákalu a oddelenie vrstvy ukazuje na prítomnosť terciárneho alkoholu, ktorý tvorí s HCl alkylchlorid. Sekundárne alkoholy za týchto podmienok nereagujú.

Rozlíšenie alkoholov pomocou kyseliny chrómsírovej

Nasýtené primárne a sekundárne alkoholy sa kyselinou chrómsírovou oxidujú na aldehydy, resp. ketóny. Aldehydy dokážeme Schiffovým skúmadlom a ketóny roztokom 2,4-dinitrofenylhydrazínu.

Do 50 ml banky dáme 1 ml skúmaného alkoholu a 20 ml chrómsírovej kyseliny. Oranžový dichróman sa redukuje na zelené chromité soli, farba roztoku sa mení. Po tejto reakcii roztok predestilujeme a destilát rozdelíme na dve časti. Do jednej pridáme 2ml Schiffovho skúmadla do druhej časti pridáme 2ml nasýteného roztoku 2,4-dinitrofenylhydrazínu. Aldehyd so Schiffovým skúmadlom dáva červenofialové zafarbenie, ketón s roztokom 2,4-dinitrofenylhydrazínu oranžovú zrazeninu.

Dôkaz prítomnosti fenolov

Fenoly poskytujú reakciu so železitými iónmi rôzne sfarbené komplexy. Vzorka sa rozpustí v 2 ml rozpúšťadla (voda, metanol, benzén), ak je tekutá, rozpúšťadlo sa pridá. Prikvapkáme roztok chloridu železitého (v rovnakom rozpúšťadle ako vzorka), pyridín a ľadovú kyselinu octovú. Pozitívna reakcia sa prejaví sfarbením roztoku.

Fenol a kyselina salicylová dávajú fialové sfarbenie roztoku, krezoly modré, *m*-nitrofenol purpurové, pyrokatechín zelené, kyselina *p*-hydroxybenzoová žlté až oranžové sfarbenie roztoku.

Zadanie:

Dokážte prítomnosť OH skupiny, alkoholov a fenolov podľa uvedených postupov a pozorovania zapíšte. Napíšte všeobecné rovnice reakcie hydroxylových skupín s chloridom fosforečným a reakcie alkoholu s acetylchloridom.

ÚLOHA:

DOKÁŽTE PRÍTOMNOSŤ AMINOSKUPINY A NÁSOBNÝCH VÄZIEB VO VZORKÁCH ORGANICKÝCH LÁTOK

Podstata skúšky: Rozpustnosť dusíkatej organickej látky vo vode alebo v zriedenej kyseline chlorovodíkovej nás informuje o povahe neznámej vzorky. Ak sa látka rozpúšťa ľahšie v kyseline ako vo vode, je pravdepodobné, že ide o amín. Amíny sa pritom vyznačujú bázickými vlastnosťami, t.j. vo vodnom roztoku reagujú zásadito. Ich zásaditosť klesá od primárnych k terciárnym amínom. Alifatické amíny sú zásaditejšie ako amíny aromatické.

Na dôkaz nenasýtených väzieb sa používajú adičné reakcie halogénov alebo oxidačné reakcie hydroxylových skupín.

Rozsah stanovenia: Dokážte prítomnosť primárneho amínu izonitrilovou reakciou a reakciou s kyselinou dusitou. Dokážte prítomnosť nenasýtených väzieb brómom a manganistanom draselným.

Chemikálie:

Etanol, tuhý NaOH, chloroform, 2M a konc. HCl, NaNO₂ (w = 10%), β-naftol (w = 1%), brómová voda, acetón alebo benzén, KMnO₄ (w = 2%)

Postup:

Reakcia izonitrilová

Primárne alifatické a aromatické amíny reagujú s chloroformom a hydroxidom sodným v alkoholovom prostredí za vzniku nepríjemne zapáchajúceho izonitrilu. V skúmavke rozpustíme v 1 ml etanolu asi 0,1 mg skúmanej vzorky. Pridáme granulu NaOH, niekoľko kvapiek chloroformu a mierne zahrejeme. Vzniká odporne zapáchajúci izonitril. Zápach likvidujeme prídavkom koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej a až potom môžeme reakčný produkt vyliať do výlevky.

Reakcia s kyselinou dusitou

Primárne aromatické amíny reagujú s kyselinou dusitou za vzniku diazóniových solí, ktoré v alkalickom prostredí tvoria azofarbvá. V skúmavke rozpustíme 0,1 g alebo 3 kvapky vzorky so 4 ml zriedenej HCl a obsah ochladíme v ľadovom kúpeli. Po kvapkách pridáme roztok dusitanu sodného až do prebytku kyseliny dusitej (jodidoškrobový papierik sa farbí na modro). Pridáme 3 ml alkalického roztoku β-naftolu a zmes necháme stáť 30 minút v ľadovom kúpeli. Vznikajú oranžové až červené azofarbvá.

Reakcia s brómom

Adícia brómu na nenasýtené väzby sa prejaví jeho odfarbením. V skúmavke rozpustíme 0,1 g alebo pár kvapiek vzorky v 2 ml chloroformu. Prikvapkávame brómovú vodu až pokým sa roztok odfarbuje.

Reakcia s manganistanom draselným

Fialový manganistan draselný sa pri reakcii s nenasýtenými zlúčeninami redukuje na hydroxid manganičitý, ktorý sa vylúči z roztoku vo forme hnedej zrazeniny. V skúmavke rozpustíme 0,1 g vzorky vo vode (látky nerozpustné vo vode rozpúšťame v 2 ml acetónu alebo benzénu) a po kvapkách pridáme roztok manganistanu draselného. V prítomnosti násobnej väzby sa manganistan odfarbuje a postupne vzniká hnedá zrazenina.

Zadanie:

Ukutočnite dôkazy primárneho amínu a násobných väzieb uvedenými reakciami a pozorovania zapíšte do protokolu.

4 ANALYTICKÁ CHÉMIA KVANTITATÍVNA

Úlohou kvantitatívnej analýzy je stanovenie množstva zložiek vo vzorke. Kvantitatívnej analýze sa podrobuje skúmaná vzorka po predchádzajúcom uskutočnení kvalitatívnej analýzy. Analýza môže byť čiastočná alebo úplná, podľa toho, či určujeme množstvá všetkých jej zložiek, alebo len niektorých.

Neexistuje všeobecná metóda použiteľná na kvantitatívnu analýzu vzorky akéhokoľvek zloženia. Vždy sa postupuje na základe známeho kvalitatívneho zloženia.

Všeobecne by sme mohli metódy kvantitatívnej analýzy rozdeliť na chemické a inštrumentálne metódy. K chemickým metódam patria odmerná analýza (volumetria) a vážková analýza (gravimetria). Inštrumentálne metódy sa rozdeľujú na elektrochemické, optické, termické a separačné.

4.1 ODMERNÁ ANALÝZA, VOLUMETRIA

V odmernej analýze sa množstvo stanovovanej látky určuje z presne známeho množstva skúmadla potrebného na stechiometrickú reakciu so stanovovanou látkou. Látkové množstvo skúmadla sa najčastejšie zisťuje meraním objemu jeho odmerného roztoku s presne známou koncentráciou, t.j. štandardného roztoku.

Proces, pri ktorom sa k stanovovanej látke postupne pridáva známe množstvo skúmadla (najčastejšie vo forme roztoku), sa nazýva *titrácia*. Stav, pri ktorom je pridané látkové množstvo skúmadla (*titrantu*) chemicky ekvivalentné látkovému množstvu prítomnej stanovovanej zložky (*titrandu*), sa označuje ako bod ekvivalencie (tiež stechiometrický bod, alebo teoretický koncový bod titrácie). Na zistenie dosiahnutia tohto stavu sa používajú rôzne spôsoby indikácie, ktoré využívajú výrazné zmeny niektorej vlastností titrovanej roztoku v najbližšom okolí bodu ekvivalencie. Signál vykazovaný indikačným systémom označuje koncový bod titrácie (koniec titrácie). Zmeny v oblasti bodu ekvivalencie možno pozorovať vizuálne (subjektívne) alebo pomocou prístrojov (objektívne). Na vizuálne pozorovanie sa využívajú *indikátory*, t.j. látky, ktoré zmenou niektorej svojej vlastnosti (farba, vznik zrazeniny, vznik farebného komplexu a pod.) signalizujú ukončenie titrácie.

Na výpočet výsledku odmerného stanovenia treba poznať účinnosť odmerného roztoku chemického skúmadla použitého na titráciu, ktorú možno vyjadriť buď jeho koncentráciou alebo titrom (hmotnosť titrandu, ktorá zodpovedá jednému cm^3 roztoku titrantu). Odmerné roztoky s presne známou koncentráciou, t.j. štandardné roztoky, možno priamo pripraviť iba z čistých látok s presným stechiometrickým zložením.

Podľa druhu reakcie v titrovanom roztoku, možno metódy odmernej analýzy rozdeliť na:

- ★ neutralizačné (acidobázické), založené na protolytických reakciách,
- ★ komplexometrické, založené na vzniku málo disociovaných komplexov,
- ★ zrážacie, založené na vzniku málo rozpustných zrazenín,
- ★ metódy založené na oxidačno-redukčných reakciách.

Podľa druhu použitého chemického skúmadla sa odmerné metódy označujú aj názvami ako jodometria, merkurimetria, argentometria, manganometria a pod.

Postup pri titracii

Zariadenie na odmernú analýzu pozostáva z odmerného skla (odmerné banky, pipety, byrety) a titračných nádobiek, ktorými sú najčastejšie širokohrdlé titračné banky, kuželové banky - pre jodometriu so zabrúsenými zátkami, prípadne kadičky. Pri manuálnej titracii sa titračnou bankou počas pridávania odmerného roztoku z byrety za stáleho miešania ručne krúživom pohybuje, aby sa titrant s titrovaným roztokom dobre premiešali. Odmerný roztok sa pridáva najskôr v prúde a potom po kvapkách (ktoré v prípade potreby môžeme ešte čistou tyčinkou deliť). Pri posledných kvapkách treba vždy počkať na ustálenie chemickej rovnováhy. Na miešanie roztoku sa môžu využiť aj magnetické miešačky.

Pri vizuálnej titracii sa farebné zmeny najlepšie pozorujú proti filtračnému papieru. Zákaly sa dobre identifikujú proti čiernemu lesklému papieru.

Výsledok titrácie (odmerného stanovenia) sa vyjadří buď ako látkové množstvo stanovovanej súčasti n , hmotnosť stanovovanej súčasti m alebo ako pomerné zastúpenie stanovovanej súčasti napr. v %.

K samotnému výpočtu výsledku titrácie je potrebné poznať stechiometrickú rovnicu stanovenia, objem odmerného skúmadla so známou koncentráciou, prípadne hmotnosť naváženej vzorky, ak sa má výsledok vyjadriť pomerným zastúpením.

4.1.1 PROTOLYTICKÉ ODMERNÉ METÓDY

Teória a princípy

Alkalimetria je titračná metóda na stanovenie kyselín, pri ktorej sa ako titračné skúmadlo používa odmerný roztok zásady. *Acidimetria* je metóda na stanovenie zásad pri použití odmerných roztokov kyselín.

Príprava odmerných roztokov kyselín a zásad

Najbežnejšie používané odmerné roztoky kyselín sú roztoky kyseliny chlorovodíkovej a sírovej. Najčastejšie používané odmerné roztoky hydroxidov sú roztoky hydroxidu sodného a draselného. Zloženie týchto roztokov sa časom mení. Kyseliny prchajú, absorbujú vodu, pohlcujú plyny z ovzdušia. Zásady pohlcujú oxid uhličitý zo vzduchu, sú hygroskopické. Nie sú vhodné na prípravu roztokov s presne vyžadovaným zložením. Preto sa štandardizujú (t.j. stanovuje sa ich presná koncentrácia) na vhodné základné látky.

Základnou látkou sa rozumie látka, ktorú možno použiť na stanovenie presnej koncentrácie odmerných roztokov. Musí spĺňať nasledovné požiadavky:

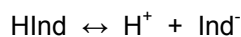
- ★ *definované zloženie*, množstvo nečistôt nesmie byť väčšie ako 0,1%
- ★ *stálosť na vzduchu*, nesmie sa samovoľne oxidovať vzdušným kyslíkom, ani reagovať so zložkami vzduchu
- ★ *dobrá rozpustnosť vo vode* za vzniku bezfarebných roztokov
- ★ *rýchla, stechiometricky úplná reakcia s odmerným skúmadlom*, bez vedľajších reakcií
- ★ *ľahké určenie bodu ekvivalencie*
- ★ *cenová prístupnosť základnej látky a nezávadnosť* z hľadiska bezpečnosti pri práci
- ★ *väčšia molekulová hmotnosť základnej látky*, táto požiadavka súvisí so znížením chýb pri navažovaní.

V alkali-acidimetrii sa najčastejšie používajú tieto základné látky a indikátory:

- ★ hydrogenuhličitan draselný, resp. hydrogenuhličitan sodný, ako indikátor sa používa metyloranž
- ★ uhličitan sodný, metyloranž
- ★ tetraboritan disodný, metyloranž
- ★ oxid ortuťnatý, metylčerveň
- ★ hydrogenftalan draselný, fenolftaleín
- ★ kyselina oxálová, fenolftaleín.

Ak roztoky obsahujú uhličitany, uvoľňuje sa pri titracii oxid uhličitý, ktorý predčasne odfarbuje červeno sfarbený roztok. Pred bodom ekvivalencie sa roztok krátko povarí a dotitruje sa do odfarbenia.

Na určenie bodu ekvivalencie v alkali-acidimetrii sa používajú acidobázické indikátory, ktorých sfarbenie sa mení v závislosti od pH roztoku. Sú to slabé organické kyseliny alebo zásady, ktoré majú inú farbu v disociovannej forme a inú farbu vo forme nedisociovannej. Ak je indikátorom slabá kyselina, môžeme jej disociáciu vyjadriť rovnovážnou reakciou:



Rovnováhu potom charakterizuje disociačná konštanta

$$K_{Ind} = \frac{[H^+][Ind^-]}{[HInd]}$$

ktorá sa nazýva *konštanta indikátora*.

[HInd] znamená kyslú formu a [Ind⁻] zásaditú formu indikátora.

Úpravou predchádzajúceho vzťahu dostaneme pre hodnotu pH nasledovnú rovnicu:

$$pH = pK_{Ind} + \log \frac{[Ind^-]}{[HInd]}$$

To znamená, že zmenou koncentrácie vodíkových iónov sa mení pomer koncentrácie kyslej [HInd] a zásaditej [Ind⁻] formy indikátora a tým sa mení aj jeho sfarbenie. Záporný logaritmus indikátorovej konštanty pK_{Ind} sa nazýva *indikátorový exponent* a ak je polovica kyslej formy indikátora premenená na zásaditú, potom platí:

$$pK_{Ind} = pH$$

Táto hodnota je dôležitá pre voľbu správneho indikátora k príslušnej titrácii. Indikátorový exponent sa musí približne zhodovať s tzv. *titračným exponentom* pT , t.j. hodnotou pH v bode ekvivalencie.

Rozsah medzi dvoma hodnotami pH, kde pozorujeme farebnú premenu, sa nazýva farebný prechod indikátora alebo „funkčná oblasť indikátora“. Zrakom postrehnuteľná farebná zmena nastáva, keď sa zmení asi 10% jednej formy indikátora na druhú a koniec farebného prechodu nastáva pri zmene asi 90% jednej formy na druhú. Funkčná oblasť indikátora teoreticky leží v intervale $pH = pK_{Ind} \pm 1$.

Stanovenie silných zásad

Ak roztoky neobsahujú uhličitany, stanovenie silných zásad je jednoduché. Výber vhodných indikátorov je široký. Pri zriedených roztokoch sa požiadavky na výber indikátora zvyšujú.

V prítomnosti uhličitanov treba titrovaný roztok pred bodom ekvivalencie povariť, aby sa rozložil hydrogenuhličitanový anión a vyvaril oxid uhličitý rozpustený vo vode.

Stanovenie silných kyselín

Silné kyseliny sa vo svojich zriedených roztokoch titrujú odmerným roztokom zásady – hydroxidom sodným alebo draselným. Ak je koncentrácia titrantu 0,1M možno použiť každý indikátor, ktorého funkčná oblasť sa nachádza medzi pH 4 až 10. Ak je koncentrácia titrantu 0,01M treba použiť indikátory s funkčnou oblasťou pH 5 až 9, vždy v roztokoch bez prítomnosti oxidu uhličitého.

Stanovenie slabých kyselín, ktorých pK je menšie ako 7

Takéto kyseliny sa stanovujú titráciou odmerným roztokom hydroxidu sodného alebo draselného s koncentráciou 0,1M. Roztok titrovanej kyseliny nemá byť veľmi zriedený.

Bod ekvivalencie sa vypočíta presne, ak je známa pK príslušnej kyseliny a jej počiatočná koncentrácia.

Prehľad najčastejšie používaných acidobázických indikátorov a ich charakteristiky:

indikátor	farba formy		funkčná oblasť [pH] pri 20°C
	kyslej	zásaditej	
dimetylenová žltá	červená	žltá	2,9 – 4,1
brómfenolová modrá	žltá	modrá	3,0 – 4,6
metyloranž	červená	žltá	3,1 – 4,4
brómkrezolová zelená	žltá	modrá	3,8 – 5,4
metylčerveň	červená	žltá	4,4 – 6,2
brómtymolová modrá	žltá	modrá	6,0 – 7,6
fenolftaleín	bezfarebná	červená	8,2 – 10,0
tymolftaleín	bezfarebná	modrá	9,3 – 10,5

Alkalimetria

Odmerná metóda, pri ktorej meriame objem roztoku zásady potrebný na neutralizáciu stanovovanej kyseliny sa nazýva alkalimetria. Ako odmerné roztoky sa najčastejšie používajú roztoky KOH a NaOH s koncentráciami 0,1 - 0,5 mol.dm⁻³. Na štandardizáciu odmerných roztokov sa zvyčajne používajú základné látky kyselina oxálová, benzoová alebo hydrogentfalát draselný.

ÚLOHA:

STANOVENIE KYSELINY OCTOVEJ V POTRAVINÁRSKOM OCTE

Podstata stanovenia: Titrujeme odmerným roztokom KOH, ktorého presnú koncentráciu zistíme titráciou základnej látky. Použijeme kyselinu benzoovú.

Chemikálie:

Tuhá C₆H₅COOH, 0,1M KOH, etanol, fenolftaleín, vzorka potravinárskeho octu

Postup:

★ *Štandardizácia odmerného roztoku KOH na kyselinu benzoovú*

Na analytických váhach si odvážime kyselinu benzoovú tak, aby bola jej hmotnosť približne 0,4 g presne. V titračnej banke ju rozpustíme v etanole, zriedime destilovanou vodou a pridáme indikátor – fenolftaleín. Kyselinu titrujeme roztokom KOH, ktorého presnú koncentráciu chceme stanoviť. Zo známych hodnôt vypočítame presnú koncentráciu odmerného roztoku KOH. Titráciu opakujeme 2-krát a berieme priemernú hodnotu výsledkov.

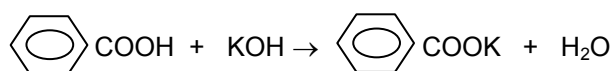
★ *Stanovenie kyseliny octovej v potravinárskom octe*

Asi 25 ml potravinárskeho octu odvážime na predvážkach s presnosťou na 0,1 g a kvantitatívne preniesieme do odmernej banky (250 ml). Doplníme po značku destilovanou vodou, dobre premiešame a odpipetujeme do titračnej banky 25 ml. Titrujeme odmerným roztokom KOH na fenolftaleín. Titráciu opakujeme 2-krát.

Výpočet:

★ *Výpočet koncentrácie odmerného roztoku KOH*

V sústave prebehla reakcia:



Látkové množstvá kyseliny benzoovej a hydroxidu draselného sa rovnajú. Potom platia vzťahy:

$$c_1(\text{KOH}) = \frac{n_1(\text{KOH})}{V_1(\text{KOH})} \quad c_2(\text{KOH}) = \frac{n_2(\text{KOH})}{V_2(\text{KOH})}$$

$$n_1(\text{KOH}) = \frac{m_1(\text{kys.})}{M(\text{kys.})} \quad n_2(\text{KOH}) = \frac{m_2(\text{kys.})}{M(\text{kys.})}$$

n₁ (KOH) – látkové množstvo hydroxidu pri prvej titrácii

n₂ (KOH) – látkové množstvo hydroxidu pri druhej titrácii

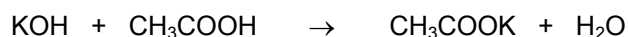
m₁ (kys.) – hmotnosť naváženej kyseliny benzoovej pri prvej titrácii

m₂ (kys.) – hmotnosť naváženej kyseliny benzoovej pri druhej titrácii

V_1 (KOH) – objem spotrebovaného KOH pri prvej titrácii
 V_2 (KOH) – objem spotrebovaného KOH pri druhej titrácii
 M (kys.) – mólová hmotnosť kyseliny benzoovej – z tabuliek
 c_1, c_2 – koncentrácie hydroxidu pre jednotlivé merania
 c (KOH) – výsledná koncentrácia KOH – získame ju ako aritmetický priemer c_1 a c_2

★ *Výpočet koncentrácie kyseliny octovej v potravinárskom octe*

V sústave prebehla reakcia:



Výsledkom bude vyjadrenie hmotnostného percenta kyseliny octovej v octe, podľa vzťahu:

$$w = \frac{m(\text{kys. octovej})}{m(\text{octu})}$$

Poznáme koncentráciu a objem spotrebovaného hydroxidu, z ktorých si vypočítame látkové množstvo. Z rovnice vyplýva, že látkové množstvá hydroxidu a kyseliny sa rovnajú. V tabuľkách si vyhľadáme mólovú hmotnosť kyseliny octovej a vypočítame jej hmotnosť. Pri výpočte koncentrácie nesmieme zabúdať na zriedenie. Vzorec pre výpočet:

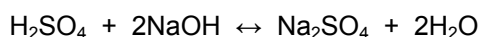
$$\% \text{CH}_3\text{COOH} = \frac{10.1 \cdot c(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}) \cdot M(\text{CH}_3\text{COOH})}{m(25 \text{ ml octu})} \cdot 100$$

Zadanie: Vypočítajte na základe získaných údajov z merania skutočnú koncentráciu odmerného roztoku hydroxidu draselného. Hodnotu vyjadrite v jednotkách mol.dm⁻³. Vypočítajte hmotnostný zlomok kyseliny octovej v potravinárskom octe. Výsledok vyjadrite v percentách.

ÚLOHA:

STANOVENIE KYSELINY SÍROVEJ

Podstata stanovenia: Kyselina sírová je silná dvojsýtna kyselina, ktorá vo vodnom roztoku do prvého stupňa disociuje úplne a jej disociačná rovnováha do druhého stupňa je charakterizovaná disociačnou konštantou $K_2 = 10^{-2}$. Pri pH zodpovedajúcom farebnému prechodu metyloranže je disociovaná úplne aj do druhého stupňa. Jej odmerné stanovenie je založené na kvantitatívnom priebehu reakcie:



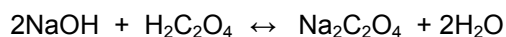
Chemikálie:

0,1M NaOH, 0,05M H₂C₂O₄, fenolftaleín, metyloranž, vzorka

Postup:

★ *Štandardizácia NaOH štandardným roztokom kyseliny oxálovej*

Kyselina oxálová reaguje s hydroxidom sodným za vzniku oxalátu sodného a vody podľa reakcie:



Oxalát sodný má zásaditú reakciu, preto na indikáciu bodu ekvivalencie použijeme indikátor s farebným prechodom v alkalickej oblasti (fenolftaleín). Roztok hydroxidu sodného obsahuje zvyčajne aj určité množstvo uhličitanu sodného, ktorý tiež reaguje s kyselinou oxálovou a vzniká pri tejto reakcii hydrogenuhličitan sodný, ktorý môže spôsobiť farebnú zmenu ešte pred bodom ekvivalencie a výsledok môže byť skreslený. Preto ho odstraňujeme z roztoku krátkym povarením.

Do titračnej banky odpipetujeme presne 25 ml 0,1M NaOH a zriedime asi 10-25 ml destilovanej vody. Pridáme 2 kvapky fenolftaleínu a titrujeme 0,05M H₂C₂O₄ do odfarbenia. Roztok zahrejeme do varu, až kým nesčervenie a po vychladnutí dotitrujeme roztokom kyseliny oxálovej opäť do odfarbenia. Stanovenie opakujeme 3-krát.

★ Stanovenie kyseliny sírovej

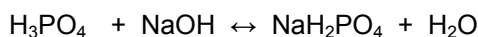
Z neznámej vzorky kyseliny sírovej odpipetujeme 25 ml a dáme do 100 ml odmernej banky, doplníme po značku destilovanou vodou. Z takto pripraveného zásobného roztoku pipetujeme 10 ml do titračnej banky, pridáme 10 ml destilovanej vody a 2 kvapky indikátora metyloranž. Titrujeme 0,1M NaOH do oranžového sfarbenia. Postup opakujeme 3-krát a výslednú spotrebu NaOH vypočítame z priemeru týchto stanovení.

Zadanie: Vypočítajte presnú koncentráciu NaOH v mol.dm⁻³ a zistite látkové množstvo, koncentráciu a hmotnosť kyseliny sírovej vo vzorke.

ÚLOHA:

STANOVENIE H₃PO₄ DO PRVÉHO A DRUHÉHO STUPŇA

Podstata stanovenia: Kyselina fosforečná je trojsýtna kyselina s disociačnými konštantami pK₁ = 2,17, pK₂ = 7,21 a pK₃ = 12,63. Rozdiel medzi konštantami pK₁ a pK₂, umožňuje stanoviť kyselinu fosforečnú ako silnú do prvého stupňa a ako slabú kyselinu do druhého stupňa. Do tretieho stupňa priama alkalická titrácia vo vode nie je možná. Indikáciu do prvého stupňa uskutočňujeme pomocou metyloranže, do druhého stupňa pomocou tymolftaleínu. Priebeh titrácií vyjadrujú rovnice:



Chemikálie:

štandardizovaný 0,1M NaOH, metyloranž, tymolftaleín, porovnávací roztok NaH₂PO₄

Postup:

Vzorku kyseliny fosforečnej (25 ml) zriedime v 250 ml odmernej banke. Na stanovenie odpipetujeme zo zásobného roztoku 25 ml a v titračnej banke zriedime pridaním 10 ml destilovanej vody. Pridáme 2-3 kvapky metyloranže a titrujeme 0,1M NaOH do žltého sfarbenia. Pretože farebný prechod indikátora nie je výrazný, použijeme porovnávací roztok dihydrogenfosforečnanu sodného s približne takou koncentráciou, akú má titrovaný roztok v bode ekvivalencie s tým istým indikátorom, t.j. metyloranžou. Pri titrácii porovnáваме sfarbenie titrovaného roztoku s porovnávacím roztokom. Po titrácii a odčítaní spotrebovaného množstva NaOH pridáme do roztoku 3 kvapky tymolftaleínu a titrujeme do druhého stupňa. Koniec titrácie indikuje zelené sfarbenie. Opäť odčítame spotrebu NaOH. Celý postup opakujeme 3-krát a vypočítame priemernú spotrebu.

Zadanie: Na základe získaných hodnôt spotreby odmerného roztoku hydroxidu sodného vypočítajte hmotnosť a koncentráciu kyseliny fosforečnej pri titrácii do prvého stupňa a pri titrácii do druhého stupňa.

Acidimetria

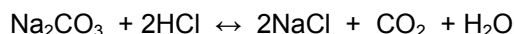
Látky zásaditého charakteru sa stanovujú acidimetriou, t.j. odmernou metódou, ktorou sa meria objem roztoku kyseliny potrebný na neutralizáciu stanovovanej zásady. Ako odmerné roztoky sa používajú silné kyseliny s koncentráciou 0,01 – 1 mol.dm⁻³. Na ich štandardizáciu sa najčastejšie používajú uhličitan sodný, hydrogenuhlíčan draselný, tetraboritan disodný alebo štandardizovaný roztok hydroxidu sodného.

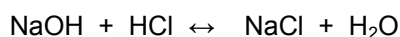
ÚLOHA:

STANOVENIE UHLIČITANU SODNÉHO V HYDROXIDE SODNOM PODĽA WINKLERA

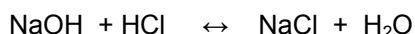
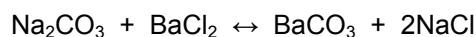
Podstata stanovenia: Stanovovanú vzorku rozdelíme na dve časti. V prvej časti stanovíme alkalický uhličitan a hydroxid spolu titráciou na metyloranž, čím stanovíme celkovú alkalitu. V druhej časti vzorky vyzrážame uhličitan chloridom bárnatým a stanovíme obsah hydroxidu titráciou na fenolftaleín. Rozdielom oboch stanovení dostávame obsah alkalického uhličitanu. Priebeh stanovenia vyjadrujú nasledovné reakcie.

Prvá časť vzorky:





Druhá časť vzorky:



Chemikálie:

Tuhý Na_2CO_3 bezvodý, 0,1M HCl, 0,5M BaCl_2 , metyloranž, fenolftaleín, vzorka

Postup:

★ *Štandardizácia odmerného roztoku HCl na Na_2CO_3*

Bezvodý uhličitan sodný sa používa ako základná látka na určenie presnej koncentrácie acidimetrických odmerných roztokov. Je to silná zásada, a preto treba na indikáciu bodu ekvivalencie použiť indikátor s prechodom v kyslej oblasti (metyloranž).

Na štandardizáciu odvážeme na analytických váhach presne 79,5 až 132,5 mg Na_2CO_3 , čo zodpovedá spotrebe 15 až 25 ml odmerného roztoku 0,1M HCl. Navážený uhličitan spláchneme kvantitatívne do titračnej banky a objem v banke upravíme asi na 50 ml. Pridáme indikátor metyloranž a titrujeme roztokom HCl do oranžového sfarbenia. Pri titrácii sa uvoľňuje CO_2 , ktorý ovplyvňuje farebný prechod indikátora. Preto titrovaný roztok pred ukončením titrácie mierne zahrejeme, ochladíme a dotitrujeme do oranžového sfarbenia. Stanovenie opakujeme 3-krát a na výpočet použijeme priemernú hodnotu týchto stanovení.

★ *Stanovenie uhličitanu sodného v hydroxide sodnom podľa Winklera*

10 ml vzorky odpipetujeme do 100 ml odmernej banky a doplníme destilovanou vodou. Z takto pripraveného zásobného roztoku odpipetujeme 10 ml do titračnej banky, pridáme 3 kvapky metyloranže a titrujeme 0,1M HCl do oranžového sfarbenia. Tesne pred koncom titrácie krátko povaríme, aby sme odstránili z roztoku CO_2 a po ochladení dotitrujeme. Stanovili sme celkovú alkalitu vzorky.

V druhej časti stanovenia odpipetujeme 10 ml zo zásobného roztoku do titračnej banky, pridáme 10 ml 0,5M BaCl_2 , 3 kvapky fenolftaleínu a titrujeme 0,1M HCl do odfarbenia roztoku. Zrazeninu BaCO_3 , ktorá vznikne po pridaní chloridu bárnateho netreba z titrovaného roztoku odstraňovať, pretože titrácia končí pri $\text{pH} \approx 8$ a pri tomto pH sa zrazenina uhličitanu bárnateho nerozpúšťa. Napriek tomu treba odmerný roztok pridávať po malých prídavkoch a intenzívne miešať, aby nedošlo k lokálnemu zvýšeniu koncentrácie HCl, a tým k rozpušťaaniu zrazeniny.

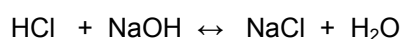
Stanovenie opakujeme 3-krát a výpočty robíme s priemernou hodnotou spotreby odmerného roztoku.

Zadanie: Zo zistenej celkovej alkality roztoku a obsahu hydroxidu sodného vypočítajte obsah Na_2CO_3 v mg v pôvodnej vzorke.

ÚLOHA:

STANOVENIE AMONIAKU

Podstata stanovenia: Amoniak sa vo vodnom prostredí chová ako slabá zásada. Pri priamej titrácii by sme preto mali použiť indikátor s prechodom v kyslej oblasti. Vzhľadom na to, že amoniak je prchavý, nepoužívame pri jeho stanovení priamu titráciu, ale použijeme spätnú titráciu nadbytku odmerného roztoku HCl odmerným roztokom NaOH. Priebeh reakcie vyjadríme rovnicou:



Chemikálie:

0,1M NaOH, 0,1M HCl, metyloranž, metylčerveň, vzorka amoniaku

Postup:

★ *Štandardizácia odmerného roztoku HCl na NaOH*

Do titračnej banky odpipetujeme 25 ml 0,1M HCl a pridáme 3 kvapky indikátora metyloranž. Titrujeme štandardizovaným odmerným roztokom 0,1M NaOH do žltého sfarbenia. Opakujeme 3-krát a vypočítame priemernú hodnotu koncentrácie roztoku HCl.

★ *Stanovenie amoniaku*

25 ml vzorky odpipetujeme do 250 ml odmernej banky a doplníme po značku destilovanou vodou. Do titračnej banky odpipetujeme z takto pripraveného zásobného roztoku 10 ml, pridáme 25 ml 0,1M HCl a 3 kvapky indikátora metylčerveň. Titrujeme odmerným roztokom NaOH z červeného do žltého sfarbenia. Stanovenie opakujeme 3- krát a vypočítame priemernú hodnotu spotreby.

Vzorka aj zásobný roztok musia byť dobre uzavreté, aby nedochádzalo k stratám amoniaku v dôsledku jeho prchavosti.

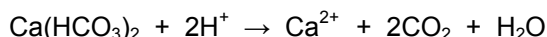
Zadanie: Vypočítajte koncentráciu a hmotnosť amoniaku v danej vzorke.

ÚLOHA:

STANOVENIE PRECHODNEJ TVRDOSTI VODY

Podstata stanovenia: Tvrdosť je charakteristická vlastnosť vody, ktorá sa stanovuje pri rozbere vody na úžitkové účely. Tvrdosť vody je spôsobená rozpustnými soľami vápenatými a horečnatými. Podľa aniónov, na ktoré sú ióny Ca^{2+} a Mg^{2+} naviazané, rozoznávame prechodnú a stálu tvrdosť vody.

Prechodná tvrdosť vody je spôsobená rozpustnými hydrogenuhličitanmi vápnika a horčíka. Dá sa odstrániť varom, pričom hydrogenuhličitaný prechádzajú na nerozpustné uhličitaný. Stanovuje sa titráciou štandardným roztokom silnej kyseliny s použitím indikátora s farebným prechodom v kyslej oblasti. Reakcia sa dá vyjadriť rovnicou:



Chemikálie:

0,1M HCl, metyloranž, vzorka vody z vodovodu

Postup:

Do titračnej banky odpipetujeme 100 ml skúšanej vody, pridáme 3 kvapky indikátora metyloranž a titrujeme 0,1M HCl do oranžového sfarbenia.

Stanovenie opakujeme 3-krát a vypočítame priemernú spotrebu.

Prechodná tvrdosť vody sa udáva počtom milimólov HCl prepočítaných na liter vody. Vypočítame ju zo vzťahu:

$$T = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot 10$$

Zadanie: Stanovte a vypočítajte prechodnú tvrdosť vody z vodovodu.

ÚLOHA:

STANOVENIE VO VODE NEROZPUSTNÝCH UHLIČITANOV

Podstata stanovenia: Uhličitaný nerozpustný vo vode sa ľahko rozpúšťajú už v zriedených kyselinách. Vzorku tuhého uhličitanu rozpustíme v známom nadbytočnom množstve odmerného roztoku HCl, krátkym povarením vypudíme z roztoku CO_2 a po ochladení stanovíme nadbytok HCl titráciou odmerným roztokom NaOH. Najvhodnejšie je použitie indikátora s prechodom v kyslej oblasti. Rozpustnosť uhličitanov v kyseline chlorovodíkovej vyjadruje rovnica:



Chemikálie:

0,1M HCl, 0,1M NaOH, metylčerveň, vzorka tuhého uhličitanu

Postup:

Na analytických váhach navážime presne 0,12 až 0,15 g jemne rozotrenej vzorky tuhého uhličitanu. Vzorku kvantitatívne spláchneme destilovanou vodou do titračnej banky, pridáme 25 ml odmerného roztoku 0,1M HCl a prikrytú hodinovým sklom opatrne zahrievame pokým sa uvoľňuje CO₂. Postupujeme opatrne, aby pri reakcii kyseliny s uhličitanmi nedošlo k stratám v dôsledku prudkého vývoja CO₂. Roztok povaríme ešte asi 1 minútu a ochladíme. Hodinové sklo opláchneme destilovanou vodou, pridáme 3 kvapky indikátora a titrujeme odmerným roztokom 0,1M NaOH do žltého sfarbenia. Opakujeme 3-krát, vypočítame priemernú spotrebu.

Zadanie: Výsledok stanovenia vyjadrite hmotnostným zlomkom CaCO₃ v percentách.

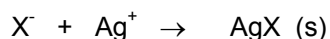
4.1.2 ODMERNÉ METÓDY ZALOŽENÉ NA ZRÁŽACÍCH REAKCIÁCH

Teória a princípy

V analytickej chémii sa veľmi často využívajú chemické reakcie, pri ktorých vznikajú málo rozpustné zlúčeniny. V kvantitatívnej analýze našli uplatnenie hlavne v gravimetrii. Ak zrážacie reakcie prebiehajú dostatočne rýchle, kvantitatívne a so známou stechiometriou, môžeme ich využiť aj na odmerné stanovenie.

Argentometria

Z odmerných metód založených na zrážacích reakciách je najpoužívanejšia argentometria. Titračným skúmadlom je roztok dusičnanu strieborného. Je vhodná najmä na stanovenie chloridov, bromidov, jodidov, ako aj niektorých pseudohalogenidov (tiokyanatanový anión). Základná rovnica stanovenia (X=halogenid):



Podľa spôsobu indikácie koncového bodu rozdeľujeme argentometriu na tieto metódy:

- ★ *Mohrova metóda stanovenia chloridov a bromidov.* Ako titračné skúmadlo sa používa roztok dusičnanu strieborného. Bod ekvivalencie sa indikuje prídavkom malého množstva roztoku chrómanu draselného. Pri titracii sa najprv zráža biely alebo žltkastý halogenid strieborný a po vyzrážaní prakticky všetkého halogenidu vzniká červenohnedý chróman strieborný. Sfarbenie indikuje bod ekvivalencie. Pri titracii musí byť pH roztoku v intervale 6,5 až 10. V kyslejšom roztoku je rozpustnosť chrómanu strieborného príliš vysoká, pri pH väčšom ako 10 sa zráža oxid strieborný. Vhodné prostredie vytvára hydrogenuhličitan sodný alebo tetraboritan sodný.
- ★ *Volhardova metóda stanovenia halogenidov.* Do roztoku halogenidu sa pridá nadbytočné množstvo roztoku dusičnanu strieborného. Nezreagované strieborné ióny sa spätne titrujú roztokom KSCN alebo NH₄SCN v prítomnosti železitých iónov ako indikátora. Prvé nadbytočné množstvo tiokyanatanových (rodanidových) iónov reaguje s indikátorom za vzniku červenofarbeného komplexu. Pri stanovení chloridov treba vyzrážaný AgCl odfiltrovať alebo chrániť ochrannou látkou, napr. nitrobenzénom, lebo konštanta rozpustnosti AgCl je väčšia ako pre AgSCN. Volhardovou metódou možno stanoviť i tiokyanatany (rodanidy) a roztoky so striebornými kationmi. Indikátorom je tiež železitá soľ (zvyčajne síran amónnoželezitý).
- ★ *Fajansova metóda stanovenia halogenidov a pseudohalogenidov.* Používajú sa tzv. adsorpčné indikátory (napr. fluoresceín, rodamín). Pri indikácii sa využíva schopnosť adsorpčných indikátorov adsorbovať sa na zrazeniny halogenidu strieborného v bode ekvivalencie pri súčasnej zmene farby zrazeniny. V bode ekvivalencie sa zmení náboj micel zrazeniny. Pred bodom ekvivalencie sú micely nabité záporne, pretože adsorbujú na povrchu anión z roztoku, po bode ekvivalencie sú micely nabité kladne, lebo adsorbujú strieborné kationy. Vtedy sa naadsorbuje farebný anión indikátora a farba roztoku (micel) sa mení. Pri použití fluoresceínu sa mení farba prudko zo žltozelenej fluoreskujúcej na ružovo fluoreskujúcu farbu.

ÚLOHA:

STANOVENIE CHLORIDOV PODĽA MOHRA

Podstata stanovenia: Stanovenie sa robí titráciou odmerným roztokom dusičnanu strieborného so známou koncentráciou. Vzniká zrazenina, ktorá sa v bode ekvivalencie zafarbí v prítomnosti indikátora do hneda.

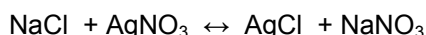
Chemikálie:

0,1M AgNO₃, 0,1M NaCl, indikátor K₂CrO₄ (w=5%), neznáma vzorka chloridu

Postup:

★ *Štandardizácia odmerného roztoku AgNO₃ pomocou štandardného roztoku NaCl podľa Mohra*

Dusičnan strieborný nie je základnou látkou, preto jeho roztok štandardizujeme roztokom NaCl podľa reakcie:



Pripravíme si 0,1M štandardný roztok navážením potrebného množstva NaCl na analytických váhach s presnosťou na štyri desatinné miesta.

Potom pripravíme 0,1M odmerný roztok AgNO₃ navážením potrebného množstva dusičnanu na technických váhach s presnosťou na jedno desatinné miesto.

Na štandardizáciu odpipetujeme do titračnej banky 25 ml štandardného roztoku NaCl, pridáme 1 ml indikátora, objem upravíme asi na 50 ml destilovanou vodou a titrujeme odmerným roztokom AgNO₃ do trvalého červenohnedého sfarbenia. Pri titrácii musíme titrovaný roztok intenzívne premiešavať, lebo lokálnym zvýšením koncentrácie Ag⁺ iónov vzniká červenohnedý Ag₂CrO₄, ktorý sa len pomaly rozpúšťa. Titráciu zopakujeme 3-krát a z priemernej spotreby vypočítame koncentráciu odmerného roztoku v mol.dm⁻³ s presnosťou na štyri desatinné miesta.

★ *Stanovenie chloridov podľa Mohra*

Neznámy roztok v odmernej banke doplníme na 100 ml. Odpipetujeme 25 ml do titračnej banky, pridáme 1 ml indikátora (chróman draselný). Roztok titrujeme štandardným roztokom dusičnanu strieborného. Keď vznikne jemné hnedé zafarbenie (zákal) odčítame objem na stupnici. Opakujeme 3-krát. Zo získaných hodnôt vypočítame priemernú spotrebu a potom hmotnosť chloridových aniónov v pôvodnom roztoku.

Výpočet:

V sústave prebehla reakcia:



Pomer látkových množstiev NaCl a AgNO₃ je 1 : 1. Látkové množstvo dusičnanu strieborného, ktoré si vypočítame zo známej hodnoty objemu spotrebovaného dusičnanu strieborného a jeho koncentrácie, sa rovná látkovému množstvu chloridu (chloridových aniónov). V tabuľkách si vyhľadáme mólovú hmotnosť chloridu sodného a vypočítame hmotnosť chloridu sodného, ktorá bola rozpustená v stanovovanom roztoku.

Zadanie: Na základe získaných hodnôt z merania vypočítajte hmotnosť chloridu sodného, ktorý bol rozpustený v skúmanej vzorke. Výsledok vyjadrite v gramoch.

ÚLOHA:

STANOVENIE CHLORIDU SODNÉHO PODĽA MOHRA VO VZORKE MÄSOVÉHO VÝROBKU

Podstata stanovenia: Stanovenie je založené na titrácii vodného výluhu analyzovanej vzorky po neutralizácii titračným roztokom dusičnanu strieborného za prítomnosti chrómanu draselného ako indikátora.

Chemikálie:

0,1M AgNO₃, indikátor K₂CrO₄ (w = 5%), tuhý NaHCO₃, vzorka mäsového výrobku

Postup:

Na technických váhach navážime 2g zhomogenizovanej vzorky mäsového výrobku do titračnej banky a zalejeme približne 100 ml teplej destilovanej vody. Vzorku v banke dobre rozptýlime a necháme 30 minút vylúhovať. Občas premiešame a prefiltrujeme. Pomocou malých prídavkov kyslého uhličitanu sodného upravíme pH filtrátu tak, aby sa pohybovalo v rozpätí 6,5 až 10,5. Pridáme 2 ml roztoku indikátora chrómanu draselného a titrujeme 0,1M AgNO₃ do prvého slabooranžového zafarbenia, ktoré nezmizne do 30 sekúnd. Teplota titrovaného roztoku musí byť nižšia ako 40° C.

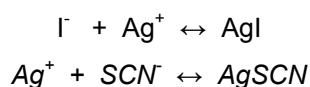
Zadanie: Vypočítajte obsah chloridu sodného vo vzorke mäsového výrobku a výsledok vyjadrite v gramoch a v %.

ÚLOHA:

STANOVENIE JODIDOV PODĽA VOLHARDA

Podstata stanovenia: Ide o spätnú titráciu roztoku vzorky jodidov, do ktorej sme pridali známe nadbytočné množstvo odmerného roztoku dusičnanu strieborného. Po vyzrážaní jodidu strieborného stanovíme nadbytočné množstvo iónov Ag⁺ odmerným roztokom tiokyanatanu (rodanidu) amónneho.

Stanovenie prebieha podľa reakcii:



Chemikálie:

0,1M AgNO₃, 0,1M NH₄SCN, 6M HNO₃, indikátor NH₄Fe(SO₄)₂ (w = 40%), vzorka jodidu

Postup:

★ *Štandardizácia odmerného roztoku NH₄SCN podľa Volharda*

Priebeh štandardizácie môžeme zapísať chemickou rovnicou:



Pretože tiokyanatan (rodanid) amónny obsahuje vždy trochu vlhkosti, na prípravu odmerného 0,1M roztoku navážime na technických váhach o niečo viac látky, ako zodpovedá jej molekulovej hmotnosti.

Na štandardizáciu použijeme štandardizovaný 0,1M roztok AgNO₃ (príprava vid'. predchádzajúca úloha). Do titračnej banky odpipetujeme 25 ml 0,1M AgNO₃, pridáme 5 ml 6M HNO₃ a asi 1 ml indikátora síranu amónnoželezitého. Objem roztoku upravíme destilovanou vodou asi na 50 ml a titrujeme odmerným roztokom NH₄SCN do trvalého červeného sfarbenia. Titrovaný roztok treba intenzívne premiešavať, pretože ióny Ag⁺ majú tendenciu adsorbovať sa na povrchu zrazeniny AgSCN a tým posúvať bod ekvivalencie. Intenzívnym pretrepaním, hlavne tesne pred bodom ekvivalencie, sa ióny striebra uvoľnia z povrchu zrazeniny. Titráciu opakujeme 3-krát a na výpočet koncentrácie (na štyri desatinné miesta) odmerného roztoku tiokyanatanu amónneho použijeme priemernú hodnotu spotreby zo všetkých stanovení.

★ *Stanovenie jodidov podľa Volharda*

Neznámu vzorku v odmernej banke doplníme do 100 ml destilovanou vodou. Na stanovenie odpipetujeme 25 ml do titračnej banky. Pridáme presne 25 až 35 ml odmerného roztoku AgNO₃, asi 5 ml 6M HNO₃ a 1 ml indikátora. Titrujeme odmerným roztokom 0,1M NH₄SCN do trvalého červeného sfarbenia roztoku nad zrazeninou. Stanovenie opakujeme 3-krát. Na výpočet použijeme priemernú hodnotu spotreby zo všetkých stanovení.

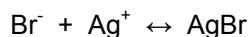
Zadanie: Vypočítajte obsah jodidu v mg v neznámej vzorke.

ÚLOHA:

STANOVENIE BROMIDOV PODĽA FAJANSA

Podstata stanovenia: Ide o stanovenie bromidov v neznámej vzorke titráciou s odmerným roztokom dusičnanu strieborného za použitia fluoresceínu, alebo jeho sodnej soli, ako indikátora. Keďže fluoresceín je slabou kyselinou, pH titrovaného roztoku sa musí pohybovať v rozmedzí 6,5 až 10. Po dosiahnutí bodu

ekvivalencie sa anióny indikátora začnú adsorbovať na kladne nabitú koloidnú micelu zrazeniny AgBr, čo sa prejaví zánikom žltozelenej fluorescence roztoku a ružovým sfarbením zrazeniny. Pribeh stanovenia vyjadruje rovnica:



Chemikálie:

0,1M AgNO₃, indikátor fluoresceín – 0,2% roztok v etanole, alebo 0,2% roztok sodnej soli fluoresceínu vo vode, vzorka bromidu

Postup:

Roztok vzorky doplníme v odmernej banke na objem 250 ml destilovanou vodou. Na stanovenie odpipetujeme 25 ml do titračnej banky, pridáme 3 kvapky indikátora a objem v banke upravíme približne na 50 ml. Titrujeme štandardizovaným odmerným roztokom dusičnanu strieborného do vymiznutia žltozelenej fluorescence a súčasného sfarbenia zrazeniny na ružovo. Titráciu zopakujeme 3-krát a vypočítame priemernú hodnotu spotreby odmerného roztoku.

Zadanie: Zistite obsah bromidov v neznámej vzorke, výsledok uveďte v mg.

4.1.3 ODMERNÉ METÓDY ZALOŽENÉ NA KOMPLEXOTVORNÝCH REAKCIÁCH

Teória a princípy

Táto metóda je založená na iónových reakciách, pri ktorých vznikajú málo disociované komplexné ióny. K týmto metódam patrí napríklad chelatometria a merkurimetria.

Merkurimetria

Je to metóda odmernej analýzy, pri ktorej ortuťnaté ióny reagujú s iónmi Cl⁻, Br⁻, CN⁻ a SCN⁻ za vzniku rozpustných komplexov zlúčenín všeobecného zloženia HgX⁺ až HgX₄²⁻. Komplexy HgX₄²⁻ a HgX₃⁻ sa svojou stabilitou príliš medzi sebou nelíšia, vznik komplexov HgX₂ je sprevádzaný výraznou zmenou koncentrácie Hg²⁺ iónov. Túto vlastnosť možno využiť na stanovenie aniónov X⁻ titráciou odmerným roztokom disociovej ortuťnatej soli (dusičnanom alebo chloristanom ortuťnatým). Na indikáciu sa používajú farebné alebo zrážacie indikátory, ktoré reagujú na zvýšenie koncentrácie ortuťnatých iónov v okolí bodu ekvivalencie zmenou farby alebo tvorbou zákalu. Najčastejšie sa používa nitroprusid sodný, ktorý vytvára opalescenciu koloidného nitroprusidu ortuťnatého a difenylkarbazón, ktorý s voľnými ortuťnatými iónmi reaguje za vzniku fialovomodrého komplexu.

Odmerné roztoky určené na stanovenie chloridov sa štandardizujú na základnú látku NaCl, pri stanovení bromidov sa používa na štandardizáciu roztok KBr.

Chelatometria

Chelatometria je metóda odmernej analýzy, ktorá je založená na reakcii kovového iónu v roztoku s odmerným roztokom aminopolykarboxylových kyselín. Vzniká pritom jednoduchý stabilný produkt - chelát. Vznik tohto cyklického komplexu je sprevádzaný zmenou sfarbenia. Kovový ión, ktorý sa takýmto spôsobom stanovuje je v cheláte viazaný viacerými väzbami, ktoré vznikajú na základe existencie funkčných skupín v skúmadle. Sú to kyslé skupiny a cykloskupiny. Vytvárajú sa datívne väzby a elektrostatické interakcie.

Medzi najčastejšie používané odmerné roztoky patrí kyselina etyléndiaminotetraoctová – H₄L (skrátene EDTA), ktorá sa označuje aj ako chelátón 2 a disodná soľ kyseliny etyléndiamintetraoctovej – Na₂H₂L, chelátón 3. Anión kyseliny EDTA môže byť vo vodnom roztoku v závislosti od pH rôzne disociovaný, napr. pri pH = 3-6 prevažujú v roztoku ióny H₂L²⁻, pri pH = 7-10 ióny HL³⁻, pri pH > 10 ióny L⁴⁻. Rovnováhy pri komplexotvorných reakciách sú teda ovplyvňované koncentráciou iónov H⁺, ktorú treba udržiavať počas priebehu titrácie na stálej hodnote prídavkom dostatočného množstva vhodného tlmivého roztoku. Uvedené rovnováhy sú pritom posunuté v smere doprava tým viac, čím väčšia je stabilita vznikajúceho komplexu. Komplexy kovov v oxidačnom stupni dva sú veľmi stále v alkalickom alebo mierne kyslom prostredí. Komplexy kovov v oxidačnom stupni tri sú stále v kyslých roztokoch do pH 2. Rozdielna stabilita vznikajúcich komplexov umožňuje stanoviť viacero kovov vedľa seba postupnou titráciou pri rôznom pH.

Ako tzv. metalochrómne (farebné) indikátory sa používajú organické látky (slabé kyseliny, zásady a ich soli), ktoré vo vodnom roztoku disociujú a v závislosti od pH poskytujú rôzne sfarbené komplexy.

Najčastejšie sa používa *murexid* - amónna soľ kyseliny purpurovej ($C_8H_5O_6N_5$). Anión tejto kyseliny je vo vodnom roztoku modrofialový. Titrovaný roztok musí mať však $pH > 9$, čo sa dosahuje pridaním tlmivého roztoku. V kyslejšom prostredí ($pH < 6$) je roztok murexidu červenofialový. S dvojmocnými kationmi medi a niklu tvorí žlté komplexy, s vápnikom tvorí komplex červený. Tento komplex je menej stály ako komplex kationu s EDTA a preto sa prídavkom chelatónu 3 indikátor uvoľňuje (vytesňuje) a červené zafarbenie sa mení na modrofialové. Tento indikátor sa hodí na titráciu vápnika, medi, niklu a kobaltu.

Ďalším indikátorom, často používaným v chelatometrii, je *eriochrómová čierna T*. Pri $pH 10$ sa vytvárajú červeno sfarbené cheláty s Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} a Cd^{2+} , ktoré sú menej stabilné ako cheláty týchto kovov s EDTA a možno ich teda titrovať priamo. Farebný prechod indikátora je z vínovočerveného na modré sfarbenie.

Xylenolová oranžová je vhodným indikátorom na titrácie v kyslom prostredí. Vytvára červené alebo červenofialové cheláty s oxidačným číslom dva až štyri. V bode ekvivalencie sa uvoľní jeho žltá forma. Bizmutité soli možno stanoviť pri $pH 1$ až 2 , lantanoidy, Th^{4+} a Sc^{3+} pri $pH 3$, Cs^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} a Zn^{2+} pri $pH 5$ až 6 . Spätnou titráciou možno stanoviť soli titanité, hlinité, meďnaté, nikelnaté a kobaltnaté.

Fluorexon je indikátor vhodný na stanovenie Ca^{2+} , Sr^{2+} a Ba^{2+} v alkalickom prostredí ($pH \sim 12$). Pri titracii sa zmení žltozelená fluorescencia roztoku na ružové sfarbenie.

Pri chelatometrických titráciách reaguje anión komplexného skúmadla (chelátón) s určeným iónom kovu vždy v pomere 1 mól kovu ku 1 mólu titračného skúmadla. Pre stechiometrické výpočty preto platí v bode ekvivalencie vzťah:

$$n_{\text{kovu}} = n_{\text{chelátónu}}$$

ÚLOHA:

ŠTANDARDIZÁCIA ODMERNÉHO ROZTOKU DUSIČNANU ORTUTNATÉHO A
MERKURIMETRICKÉ STANOVENIE CHLORIDOV

Podstata stanovenia: Ortutnaté ióny reagujú s chloridovými aniónmi za vzniku takmer nedisociovaných zlúčenín:



V bode ekvivalencie sa vytvára biela zrazenina nitroprusidu ortutnatého.

Chemikálie:

0,05M $Hg(NO_3)_2$, 0,05M NaCl, nitroprusid sodný (w=20%), zried. HNO_3 (1:1), vzorka.

Postup:

★ *Príprava 0,05M odmerného roztoku dusičnanu ortutnatého a jeho šandardizácia na NaCl*

Navážime približne 18,031g dusičnanu ortutnatého, ktorý rozpustíme v 20 ml zriedenej HNO_3 (1:1) a doplníme destilovanou vodou na 1000 ml. Ak sa roztok počas prípravy zakalí, pretože dusičnan ortutnatý ľahko hydrolyzuje, pridáme po kvapkách koncentrovanú kyselinu dusičnú, kým sa zákal nestrafí.

Na prípravu 0,05M štandardného roztoku chloridu sodného navážime na analytických váhach presne 2,9221g NaCl, ktorý kvantitatívne preniesieme do odmernej banky a doplníme do 1000 ml.

Do titračnej banky odpipetujeme 5 ml štandardného roztoku chloridu sodného a pridáme asi 20 ml destilovanej vody. Roztok okyslíme 0,5 ml zriedenej kyseliny dusičnej a pridáme asi 6 kvapiek čerstvo pripraveného roztoku indikátora nitroprusidu sodného vo vode. Titrujeme odmerným roztokom dusičnanu ortutného. Opalescencia, ktorá vznikne na konci titrácie sa pozoruje oproti čiernemu lesklému pozadiu. Titráciu opakujeme 3-krát a vypočítame priemernú spotrebu. Na základe spotreby odmerného roztoku stanovíme jeho presnú koncentráciu ($mol \cdot dm^{-3}$) na štyri desatinné miesta.

★ *Stanovenie chloridov 0,05M roztokom dusičnanu ortutnatého na indikátor nitroprusid sodný*

Do titračnej banky odpipetujeme 10 ml neznámej vzorky, pridáme 0,5 až 1 ml zriedenej HNO_3 a niekoľko kvapiek indikátora. Titrujeme oproti čiernemu pozadiu do vzniku opalescencie. Titráciu opakujeme 3-krát a vypočítame priemernú spotrebu odmerného roztoku dusičnanu ortutnatého. Na základe získanej hodnoty vypočítame obsah chloridov v pôvodnej vzorke.

Zadanie: Pripravte odmerný roztok dusičnanu ortuťnatého a zistíte obsah chloridov v mg v neznámej vzorke.

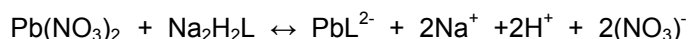
ÚLOHA:

ŠTANDARDIZÁCIA ODMERNÉHO ROZTOKU CHELATÓNU 3 NA DUSIČNAN OLOVNATÝ

Podstata stanovenia: Na prípravu štandardných roztokov v chelatometrii sa najčastejšie používajú roztoky chelatónu 3 s koncentráciou 0,001 až 0,1 mol.dm⁻³. Ako štandardné látky sa používajú kovové soli, napr. chlorid olovnatý, dusičnan olovnatý a pod.

Pri štandardizácii 0,05M roztoku chelatónu 3 dusičnanom olovnatým sa ióny Pb²⁺ titrujú odmerným roztokom chelatónu 3 na indikátor xylenolová oranžová pri pH = 5 až 6, čo sa dosiahne prídavkom urotropínu.

Titrácia prebieha podľa rovnice:



Chemikálie:

0,05M chelatón 3, tuhý Pb(NO₃)₂, 0,05M Pb(NO₃)₂, indikátor xylenolová oranžová (w = 2%), HNO₃ zriedená 1:1, tuhý urotropín, tlmivý roztok urotropínu .

Tlmivý roztok urotropínu – 250 ml roztoku urotropínu (w = 10%) sa zmieša s 30 ml HNO₃ (1M).

Postup:

★ *Príprava odmerného roztoku 0,05M chelatónu 3*

Navážime približne 18,6 g chelatónu 3, rozpustíme v destilovanej vode a doplníme do 1000 ml. Presná koncentrácia odmerného roztoku chelatónu sa určí na presný objem štandardného roztoku dusičnanu olovnatého, alebo na návažok dusičnanu olovnatého.

★ *Príprava štandardného roztoku 0,05M Pb(NO₃)₂*

Na analytických váhach navážime presne na štyri desatinné miesta 16,5605 g dusičnanu olovnatého vysušeného v exsikátore. Navážené množstvo sa rozpustí v destilovanej vode s prídavkom niekoľkých kvapiek koncentrovanej HNO₃ na potlačenie hydrolyzy dusičnanu olovnatého. Po rozpustení sa doplní roztok do 1000 ml.

★ *Štandardizácia roztoku chelatónu 3 na štandardný roztok dusičnanu olovnatého:*

Do titračnej banky odpipetujeme 25 ml štandardného roztoku dusičnanu olovnatého, pridáme roztok indikátora xylenolová oranžová a tlmivým roztokom urotropínu upravíme pH na hodnotu 5 až 5,5. Roztok má fialovočervené sfarbenie. Titrujeme odmerným roztokom chelatónu 3 do žltého sfarbenia. Pred ukončením titrácie sa pridá trochu tuhého urotropínu alebo 1 – 3 ml tlmivého roztoku. Titráciu opakujeme 3-krát a z priemernej spotreby vypočítame presnú koncentráciu (mol.dm⁻³) odmerného roztoku chelatónu 3 na štyri desatinné miesta.

★ *Štandardizácia roztoku chelatónu 3 na tuhý dusičnan olovnatý:*

Na analytických váhach navážime približne 0,8 g dusičnanu olovnatého presne. Tuhý dusičnan sa preniesie do titračnej banky a rozpustí sa v malom množstve destilovanej vody okyslenej niekoľkými kvapkami HNO₃ zriedenej v pomere 1:1. Tuhým urotropínom sa upraví pH roztoku na 5 až 5,5, pridá sa indikátor xylenolová oranžová a titruje sa odmerným roztokom chelatónu 3 z fialového do žltého sfarbenia. Titrácia sa opakuje 3-krát a vypočíta sa priemerná spotreba. Na základe spotreby roztoku vypočítame jeho presnú koncentráciu (mol.dm⁻³) na štyri desatinné miesta.

Zadanie: Pripravte odmerný roztok 0,05M chelatónu 3 a štandardizujte ho dusičnanom olovnatým. Vypočítajte jeho presnú koncentráciu v mol.dm⁻³.

ÚLOHA:

STANOVENIE VÁPNIKA VO VODE

Podstata stanovenia: Na základe vzniku komplexnej zlúčeniny reakciou vápnika s odmerným roztokom chelatónu stanovíme množstvo vápnika v neznámej vzorke vody.

Chemikálie:

0,05M chelatón 3, 1M NaOH, KCN (w = 10%), indikátor murexid, vzorka vody z vodovodu a minerálnej vody

murexid - v trecej miske rozotrieme murexid s chloridom sodným tak, aby vznikla 1% zmes (t.j. v pomere 1:100). Do titrovaného roztoku stačí pridať malé množstvo.

Postup :

100 ml stanovovanej vody zalkalizujeme 2 ml NaOH (1M), pridáme dve kvapky 10% roztoku KCN na maskovanie ťažkých kovov. Pridáme indikátor - murexid, vznikne červené zafarbenie. Roztok titrujeme 0,05M roztokom chelatónu 3 do fialového zafarbenia, ktoré sa už ďalej nebude meniť.

Upozornenie:

Ak obsahuje voda viac ako 50 mg vápnika, je potrebné zriediť vzorku destilovanou vodou tak, aby v 100 ml vzorky bolo najviac 50 mg Ca^{2+} .

Výpočet:

Pomer látkových množstiev skúmadla chelatónu 3 a stanovovaného katiónu vápnika je 1:1. Z nameraného množstva spotrebovaného skúmadla, jeho koncentrácie a mólovej hmotnosti vápnika vypočítame hmotnosť vápnika v 100 ml stanovovanej vzorky.

Zadanie: Na základe nameraných hodnôt vypočítajte, koľko mg vápnika sa nachádza v 100 ml vody.

ÚLOHA:

STANOVENIE Ca^{2+} a Mg^{2+} IÓNOV VEDĽA SEBA

Podstata stanovenia: Samotný vápnik stanovíme titráciou odmerným roztokom chelatónu 3 na indikátor murexid v silne alkalickom prostredí, v ktorom sa prítomné Mg^{2+} ióny vyzrážajú vo forme $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a nerušia stanovenie Ca^{2+} iónov.

V ďalšej časti práce sa stanoví suma Ca^{2+} a Mg^{2+} iónov titráciou roztokom chelatónu 3 na indikátor eriochrómovú čerň T v prostredí amoniakálneho tlmivého roztoku.

Z rozdielu oboch stanovení vypočítame obsah Mg^{2+} iónov.

Chemikálie:

0,05M chelatón 3, indikátor murexid a eriochrómová čerň T, amoniakálny tlmivý roztok, 2M KOH alebo NaOH, neznáma vzorka.

Eriochromová čerň T – pripraví sa zmes indikátora s NaCl alebo KNO_3 v pomere 1:100.

Amoniakálny tlmivý roztok - pripraví sa rozpustením 54 g NH_4Cl v 350 ml konc. NH_3 a doplnením na objem 1000 ml destilovanou vodou.

Postup :

★ Titrácia Ca^{2+} na murexid

Do titračnej banky odpipetujeme 10 ml neznámej vzorky a zriedime asi 100 ml destilovanej vody. Pridáme 5 ml roztoku KOH alebo NaOH, malé množstvo murexidu a titrujeme odmerným roztokom chelatónu 3 do modrofialového sfarbenia. Opakujeme 3-krát a vypočítame priemernú spotrebu odmerného roztoku. Zo zistenej spotreby vypočítame obsah Ca^{2+} iónov v mg v pôvodnej vzorke.

★ Titrácia Ca^{2+} a Mg^{2+} na eriochrómovú čerň T

Do titračnej banky odpipetujeme 10 ml neznámej vzorky a zriedime asi 100 ml destilovanej vody. Pridáme 5 ml amoniakálneho tlmivého roztoku a malé množstvo indikátora eriochrómovej černej T. Titrujeme

odmerným roztokom chelatónu 3 z vínočerveného do modrého sfarbenia. Titráciu opakujeme 3-krát a vypočítame priemernú spotrebu odmerného roztoku.

Výpočet:

Z rozdielu priemernej spotreby pri titrácií sumy Ca^{2+} a Mg^{2+} a priemernej spotreby pri titrácií Ca^{2+} vypočítame obsah Mg^{2+} v mg v pôvodnej vzorke.

Zadanie: Na základe uskutočnených stanovení vypočítajte obsah Ca^{2+} v mg na 100 ml vzorky a obsah Mg^{2+} v mg na 100 ml vzorky.

ÚLOHA:

CHELATOMETRICKÉ STANOVENIE TVRDOSTI VODY

Podstata stanovenia: Tvrdosť vody vyjadruje celkový obsah iónov Ca^{2+} a Mg^{2+} vo vode. Pretože ióny Mg^{2+} tvoria s chelatónom slabší komplex, titruje sa na indikátor eriochromovú čerň T (pri titrácii na murexid, alebo fluorexon by sme stanovili len vápnik). Farebný prechod indikátora je ostrý len za prítomnosti určitého minimálneho množstva Mg^{2+} iónov, ktoré musíme vopred do roztoku pridať, ak nie je isté, či vzorka obsahuje dostatok horčíka. V takomto prípade pridáme do vzorky malé množstvo chelatonátu horečnatého, ktorý pripravíme zmiešaním ekvivalentných množstiev roztokov 0,05M chelatónu 3 a 0,05M MgSO_4 . Stopy ťažkých kovov tvoria s indikátorom veľmi stabilné zlúčeniny, ktoré ho blokujú. Musia byť preto odstránené vo forme sulfidov, alebo maskované kyanidom.

Chemikálie:

0,05M chelatón 3, Na_2S (w = 5%) alebo tuhý KCN, amoniakálny tlmivý roztok, indikátor eriochromová čerň T, vzorka vodovodnej a minerálnej vody.

Postup :

K 100 ml analyzovanej vody pridáme 10 – 20 ml amoniakálneho tlmivého roztoku (príprava v predchádzajúcej úlohe), niekoľko kvapiek roztoku Na_2S alebo malé množstvo tuhého KCN. Indikátor pridáme v takom množstve, aby sme dostali vínočervené sfarbenie analyzovaného roztoku. Titrujeme odmerným roztokom chelatónu 3 do modrého sfarbenia. Stanovenie opakujeme 3-krát a vypočítame priemernú spotrebu odmerného roztoku.

Zadanie: Uskutočnite stanovenie tvrdosti vody a vypočítajte obsah Ca^{2+} a Mg^{2+} v mg na 100 ml vzorky vody.

4.1.4 METÓDY OXIDAČNO-REDUKČNÝCH ODMERNÝCH STANOVENÍ

Teória a princípy

Oxidačno-redukčné titrácie sú metódy odmernej analýzy založené na oxidačno-redukčných reakciách, pri ktorých si reagujúce látky vymieňajú elektróny. To znamená, že nastáva prenos jedného alebo viacerých elektrónov z donorového iónu alebo molekuly redukovaďa na akceptor – oxidovaďo. Ak sa meria pri titrácii objem spotrebovaného roztoku oxidovaďa ide o oxidimetrické metódy, ak sa meria objem spotrebovaného redukovaďa ide o reduktometrické metódy.

Jednotlivé oxidačno-redukčné metódy sa zvyknú nazývať podľa použitého titračného skúmadla a preto napr. oxidimetrické metódy nazývame aj *manganometria* (titračné skúmadlo manganistan draselný), *jodometria* (titrácia jódom prípadne titrácia vylúčeného jódu), *bromátometria* (titračné skúmadlo bromičnan draselný). Medzi reduktometrické metódy patrí napr. *chromometria*, *titanometria* a pod.

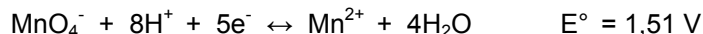
Priebeh oxidačno-redukčných reakcií je výrazne ovplyvňovaný reakčnými podmienkami (pH, teplota, prítomnosť iných látok, ktoré pôsobia ako katalyzátory, indikátory vedľajších reakcií a pod.) Je preto nevyhnutné presne dodržiavať podmienky jednotlivých stanovení.

Na indikáciu bodu ekvivalencie sa používajú oxidačno-redukčné indikátory. Sú to látky, ktorých sfarbenie sa mení v závislosti od oxidačno-redukčného potenciálu roztoku, v ktorom sú rozpustené. Ide väčšinou o organické zlúčeniny, ktorých redukovaná forma má iné sfarbenie ako forma oxidovaná. Oxidačno-redukčné indikátory sú buď vratné t.j. jedna forma ľahko prechádza na druhú (napr. bezfarebná redukovaná forma benzidínu ľahko prechádza na modrofialovú oxidovanú formu a naopak) alebo

nevrátne, pri ktorých je prechod možný len jedným smerom (organické farbivo sa v nadbytku oxidovadla rozruší a odfarbí).

Manganometria

Týmto názvom sa označuje súbor metód, pri ktorých sa používa ako oxidimetrické titračné skúmadlo roztok manganistanu draselného. V kyslom prostredí sa mangán v oxidačnom stupni sedem redukuje na mangán v oxidačnom stupni dva.



V neutrálnom alebo slabo zásaditom prostredí sa manganistan redukuje na oxid manganičitý.

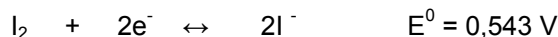


Na určenie bodu ekvivalencie pri titrácii bezfarebných alebo slabo sfarbených roztokov redukovadiel sa obyčajne nepoužívajú indikátory. Roztok manganistanu je totiž intenzívne fialovočervený a pridáva sa tak dlho, pokým sa titrovaná zmes prvým nepatrným prebytkom manganistanu sfarbí do ružova. Objem manganistanu potrebný na vyvolanie sfarbenia sa zistí pokusne a odpočíta sa od objemu spotrebovanom pri samotnej titrácii.

Odmerný roztok manganistanu draselného nie je stály, pozvoľna sa rozkladá, uvoľňuje kyslík a vylučuje oxid manganičitý, ktorý katalyzuje ďalší rozklad manganistanu, hlavne za tepla. Koncentrácia odmerného roztoku sa musí častejšie kontrolovať pomocou základných látok, napr. kyselinou oxálovou, oxalátom sodným, oxidom arzenitým prípadne Mohrovou soľou $(\text{HN}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ t.j. hexahydrátom síranu amónno-železnatého.

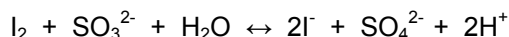
Jodometria

Popri manganometrii je jodometria jednou z najpoužívanejších metód oxidačno-redukčných titrácií. Jodometrické stanovenia sú založené na vratnej reakcii



a dajú sa rozdeliť do dvoch skupín:

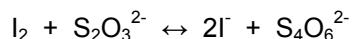
priame metódy, ktoré používajú roztok jódu ako oxidačné skúmadlo v slabo kyslom alebo neutrálnom prostredí



nepriame metódy, stanovované oxidačné skúmadlo je v kyslom prostredí redukované v nadbytku jodidu podľa rovnice

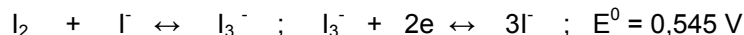


Voľný jód sa potom titruje najčastejšie odmerným roztokom tiosíranu za vzniku tetrathionanu:



Pri jodometrických titráciách nepracujeme s pH vyšším ako 8, ani v silne kyslom prostredí. V silne alkalickom prostredí prechádza jód na jodid a jódnan, ktorý sa ďalej mení na jodid a jodičnan. Naproti tomu v silne kyslom prostredí dochádza k pozvoľnej oxidácii jodovodíka vzdušným kyslíkom.

Jód je vo vode veľmi málo rozpustný. Dobre sa rozpúšťa v roztoku jodidu, pričom vzniká trijodidový anión:



Štandardný redoxný potenciál reakcie je prakticky rovnaký ako pre redukcii jódu. V ďalších rovnováhach kvôli zjednodušeniu budeme predpokladať a písať jodid všade tam, kde je v skutočnosti trijodidový anión.

Titrujeme odmerným roztokom jódu v jodide draselnom s koncentráciou 0,01 až 0,1 M, ktorý nie je stály - jód z neho sublimuje. V kyslom prostredí (pH < 0,5) sa kyselina jodovodíková pomerne rýchlo oxiduje vzdušným kyslíkom na jód. Hoci presublimovaný jód možno použiť ako primárny štandard, výhodnejšie je pripravovať roztoky s približnou koncentráciou a stanovovať titer na základnú látku.

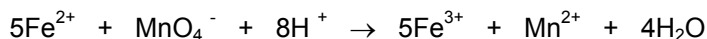
Najpoužívanejšia indikácia ekvivalentného bodu v jodometrii je indikácia špecifickým indikátorom - škrobovým mazom. Jedna zo zložiek škrobu - amyláza dáva s jódom v prítomnosti jodidov v chladnom prostredí adsorpčnú modrú zlúčeninu. Reakcia škrobového mazu je ešte pozitívna pri koncentrácii jódu 0,0001M.

Na indikáciu sa niekedy využíva rozpustnosť jódu v nepolárnych rozpúšťadlách. V bode ekvivalencie prejde nadbytočný jód do obmedzene miešateľného rozpúšťadla, napr. chloridu uhličitého a zafarbí ho na ružovo.

ÚLOHA:

MANGANOMETRICKÉ STANOVENIE MNOŽSTVA ŽELEZNATEJ SOLI V ROZTOKU

Podstata stanovenia: Železo sa po rozpustení na železnaté soli v kyseline sírovej bez prístupu vzduchu titruje odmerným roztokom manganistanu draselného.



Keďže hnedé železité ióny, vzniknuté oxidáciou, rušia určenie bodu ekvivalencie, pridáva sa do roztoku kyselina fosforečná, ktorá vytvorí so železitým iónom bezfarebný komplex $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)]^+$. Železnaté soli sa v kyslom prostredí pozvoľna oxidujú vzdušným kyslíkom na železité soli. Preto, ak sa má stanoviť starší roztok železnatých alebo železitých solí, musí sa pred titráciou všetko prítomné železo zredukovať na železnaté ióny. Redukcia sa uskutoční redukčnými skúmadlami. Má byť rýchla a v roztoku po redukcii nesmie zostať redukčné skúmadlo, pretože by spôsobilo pozitívnu chybu stanovenia.

Chemikálie:

$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, 0,02M KMnO_4 , H_2SO_4 konc., neznáma vzorka heptahydrátu síranu železnateho ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Postup :

- ★ *Príprava 0,02M odmerného roztoku manganistanu draselného a jeho standardizácia kyselinou oxálovou*

Navážime približne 3,2 g manganistanu draselného, ktorý rozpustíme v dostatočnom množstve destilovanej vody. Roztok v kadičke krátko povaríme a po vychladnutí preniesieme do odmernej banky a doplníme do 1000 ml. Takto pripravený odmerný roztok KMnO_4 standardizujeme pomocou základnej látky $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$.

Na analytických váhach navážime približne 0,45 g kyseliny oxálovej presne. Prenesieme do odmernej banky (250 ml) a doplníme destilovanou vodou po značku. Z takto pripraveného roztoku odpipetujeme do titračnej banky 50 ml, okyslíme kyselinou sírovou (10 ml), pridáme asi dve kvapky manganistanu draselného a zahrejeme na 50°C. Keď sa roztok odfarbí, začneme titrovať. Po trvalom zafarbení roztoku odčítame objem manganistanu draselného. Zo získaných údajov vypočítame koncentráciu manganistanu draselného. Opakujeme 3-krát.

- ★ *Stanovenie hmotnosti $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ manganometriou*

Zo vzorky roztoku $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ si odpipetujeme 25 ml do titračnej banky. Okyslíme 10 ml kyseliny sírovej. Titrujeme štandardným roztokom manganistanu draselného. Objem spotrebovaného roztoku si zapíšeme a vypočítame hmotnosť skúmanej látky. Opakujeme 3-krát.

Výpočet:

- ★ *Výpočet koncentrácie odmerného roztoku manganistanu draselného*

Stanovenie prebieha podľa reakcie:



Pomer látkových množstiev manganistanu draselného a kyseliny oxálovej je 2 : 5. Známu hodnotou je hmotnosť kyseliny oxálovej. V tabuľkách si vyhľadáme mólovú hmotnosť kyseliny oxálovej. Z týchto hodnôt si vypočítame látkové množstvo. Z pomeru zistíme látkové množstvo manganistanu. Ak ho dosadíme do vzorca pre výpočet koncentrácie: $c(\text{KMnO}_4) = n(\text{KMnO}_4) / V(\text{KMnO}_4)$, kde V je nameraný objem spotrebovaného roztoku manganistanu draselného, dostaneme skutočnú koncentráciu štandardného roztoku KMnO_4 . Koncentráciu vypočítame pre všetky merania a výslednú koncentráciu stanovíme ako aritmetický priemer týchto hodnôt.

- ★ *Výpočet hmotnosti $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$*

Stanovenie prebieha podľa reakcie:



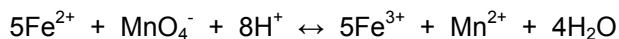
Pomer látkových množstiev stanovovaného síranu a manganistanu je 10/2 (resp. 5/1), čo znamená, že látkové množstvo manganistanu, ktoré si vypočítame podľa spotrebovaného objemu a známej koncentrácie, musíme vynásobiť piatimi, aby sme dostali látkové množstvo síranu železnatého. Z tabuliek zistíme mólovú hmotnosť heptahydrátu síranu železnatého a vypočítame hmotnosť v titrovanej vzorke. Potom musíme prepočítať túto hmotnosť na hmotnosť celého roztoku.

Zadanie: Zo získaných údajov merania vypočítajte presnú koncentráciu odmerného roztoku manganistanu draselného. Vyjadrite ju v jednotkách mol.dm⁻³. Na základe tohto údaje a nameraných hodnôt vypočítajte hmotnosť heptahydrátu síranu železnatého v jednom litri skúmaného roztoku. Výsledok vyjadrite v gramoch na liter.

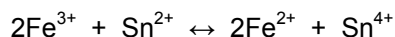
ÚLOHA:

STANOVENIE Fe²⁺ VEDĽA Fe³⁺ PODĽA REINHARDTA A ZIMMERMANNNA

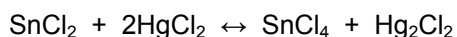
Podstata stanovenia: V jednej časti vzorky stanovíme obsah Fe²⁺ iónov pričom vychádzame z poznatku, že manganistan draselný v kyslom prostredí kvantitatívne oxiduje ióny Fe²⁺ na Fe³⁺.



V rovnakom objeme vzorky zredukujeme Fe³⁺ chloridom cínatým na Fe²⁺ a z rozdielu oboch stanovení zistíme ich obsah. Redukcia Fe³⁺ prebieha podľa rovnice:



Nadbytok chloridu cínatého sa odstráni chloridom ortuťnatým:



Chemikálie:

0,02M KMnO₄, zried. HCl (1:1), HgCl₂ – nasýtený roztok vo vode alebo v 0,03M HCl, roztok SnCl₂, Reinhardt-Zimmermannov roztok, vzorka.

Roztok SnCl₂ - 125g SnCl₂·2H₂O sa za tepla rozpustí v 100 ml koncentrovanej HCl a doplní sa destilovanou vodou na 1000 ml.

Reinhardt-Zimmermannov roztok - 67g MnSO₄·4H₂O sa rozpustí v 500 ml vody, pridá sa 160 ml koncentrovanej (85%) H₃PO₄ a 133 ml koncentrovanej H₂SO₄, doplní sa do 1000 ml destilovanou vodou.

Postup:

★ Stanovenie Fe²⁺

Vzorka železnatej soli sa kvantitatívne preniesie do 250 ml odmernej banky a doplní sa po značku destilovanou vodou. Z takto pripraveného zásobného roztoku sa odpipetuje 25 ml do titračnej banky a pridajú sa 2 ml Reinhardt-Zimmermannovho roztoku. Titrujeme štandardným roztokom manganistanu draselného (príprava v predchádzajúcej úlohe) do prvého ružového sfarbenia. Presné stanovenie vyžaduje odpočítať od spotreby zistenej pri titracii spotrebu tzv. slepého pokusu. Slepý pokus sa uskutoční bez prídavku vzorky železnatej soli, namiesto nej použijeme destilovanú vodu.

★ Stanovenie Fe²⁺ vedľa Fe³⁺

Roztok vzorky sa kvantitatívne preleje do 250 ml odmernej banky a doplní sa po značku destilovanou vodou. Z takto pripraveného zásobného roztoku odpipetujeme 25 ml do 800 ml kadičky, pridáme 10 ml zriedenej HCl (1:1) a zahrejeme do varu. K žltému roztoku Fe³⁺ soli sa za horúca a stáleho miešania pridáva po kvapkách chlorid cínatý až do odfarbenia roztoku. Pridá sa 5 kvapiek SnCl₂ v nadbytku. Odfarbený roztok sa ochladí, zriedi vodou na objem asi 400 ml a za intenzívneho miešania sa pridá naraz 10 ml nasýteného roztoku HgCl₂. Vznikne jemný biely zákal. Ak vznikne biela až šedá zrazenina, nadbytok chloridu cínatého bol príliš veľký a postup treba zopakovať. Po dvoch minútach pridáme 25 ml Reinhardt-Zimmermannovho roztoku a titrujeme štandardizovaným 0,02M roztokom KMnO₄ do ružového sfarbenia, ktoré vydrží aspoň 15 sekúnd. Pri presnom stanovení sa súčasne robí slepý pokus, pri ktorom sa postupuje presne ako v popísanom stanovení, iba sa pracuje bez prítomnosti Fe²⁺ iónov (teda bez

vzorky). Spotreba manganistanu draselného zistená pri titracii v slepom pokuse sa odčíta od spotreby zistenej pri pôvodnom stanovení.

Obsah iónov Fe^{3+} zistíme z rozdielu obsahov Fe^{2+} iónov zistených v prvej a druhej časti stanovenia.

Zadanie: Na základe zistených spotrieb manganistanu draselného v prvej a druhej časti stanovenia vypočítajte obsah Fe^{2+} a Fe^{3+} v mg v pôvodnej vzorke.

ÚLOHA:

MANGANOMETRICKÉ STANOVENIE PEROXIDU VODÍKA

Podstata stanovenia: Manganistan draselný oxiduje v kyslom prostredí peroxid vodíka na kyslík:



Chemikálie:

0,02M KMnO_4 , 4M H_2SO_4 , vzorka peroxid vodíka

Postup :

Vzorku doplníme do 100 ml v odmernej banke. Z takto pripraveného zásobného roztoku odpipetujeme 10 ml do titračnej banky. Zriedime na objem asi 50 ml destilovanou vodou, pridáme 10 ml kyseliny sírovej a titrujeme odmerným roztokom manganistanu draselného do slabo ružového sfarbenia. Titráciu opakujeme 3-krát a z priemernej spotreby vypočítame obsah peroxidu vodíka v pôvodnej vzorke.

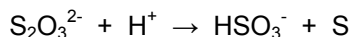
Poznámka: Stanovenie niekedy rušia organické látky pridávané do peroxidu vodíka ako stabilizátory. Tiež sa oxidujú manganistanom draselným a skresľujú výsledok. V takom prípade treba použiť inú metódu napr. jodometriu.

Zadanie: Vypočítajte obsah peroxidu vodíka v mg v neznámej vzorke.

ÚLOHA:

PRÍPRAVA A ŠTANDARDIZÁCIA ODMERNÉHO ROZTOKU TIOSÍRANU SODNÉHO

Podstata stanovenia: Na štandardizáciu odmerného roztoku tiosíranu sodného sa používa dichróman draselný, bromičnan draselný, jodičnan draselný, štandardizovaný roztok manganistanu draselného a pod. Pri rozpúšťaní pentahydrátu tiosíranu sodného vo vode môže dôjsť k zakaleniu pripravovaného roztoku v dôsledku prítomnosti oxidu uhličitého rozpusteného vo vode. Prítomný oxid uhličitý spôsobuje kyslú reakciu a rozklad tiosíranu.



Pridaním malého množstva uhličitanu sodného môžeme nežiadúcemu rozkladu predísť.

Chemikálie:

Tuhý $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KI (w = 10%), 4M HCl, škrobový maz

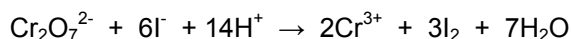
Postup :

★ *Príprava odmerného roztoku 0,05M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$*

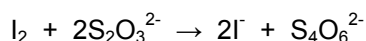
Navážime približne 12,5 g pentahydrátu tiosíranu sodného a rozpustíme ho v potrebnom množstve destilovanej vody. Roztok kvantitatívne preniesieme do 1000 ml odmernej banky a pred doplnením po značku pridáme 0,1 g uhličitanu sodného na zabránenie rozkladu tiosíranu v kyslom prostredí.

★ *Štandardizácia odmerného roztoku 0,05M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ na 0,005M dichróman draselný*

Pri stanovení dichrómanu draselného v kyslom prostredí prebieha reakcia:



Pri titracii uvoľneného jódu odmerným roztokom tiosíranu prebieha reakcia:



Z uvedených reakcií vyplýva, že 1 mól dichrómanu uvoľní 3 móly jódu a na 1 mól jódu sa spotrebujú 2 móly tiosíranu. Na 1 mól dichrómanu je teda treba 6 mólov tiosíranu. Faktor titrácie je preto 1/6. Výpočet sa robí bežným spôsobom, tak akoby bola vzorka titrovaná priamo odmerným roztokom tiosíranu, aj keď v skutočnosti prebiehajú dve reakcie.

Na analytických váhach navážime presne 1,4709 g $K_2Cr_2O_7$, ktorý rozpustíme v destilovanej vode a kvantitatívne prenesieme do 1000 ml odmernej banky. Doplníme vodou po značku a takto sme pripravili štandardný roztok dichrómanu draselného s presnou 0,005M koncentráciou. Zo štandardného roztoku odpipetujeme 25 ml do titračnej banky, pridáme 10 ml 4M kyseliny chlorovodíkovej a 10 ml 10% roztoku jodidu draselného. Roztok zriedime destilovanou vodou na objem približne 100 ml a titrujeme odmerným roztokom tiosíranu sodného do slabožltého sfarbenia. Potom pridáme 1 ml indikátora škrobového mazu a dotitrujeme tiosíranom až do vymiznutia intenzívne modrého sfarbenia. Titráciu opakujeme 3-krát. Na výpočet presnej koncentrácie tiosíranu použijeme priemernú hodnotu spotreby odmerného roztoku.

Zadanie: Pripravte 0,05M roztok tiosíranu sodného a vypočítajte jeho presnú koncentráciu na základe jeho štandardizácie na dichróman draselný.

ÚLOHA: STANOVENIE JÓDU V JÓDOVEJ TINKTÚRE

Podstata stanovenia: Stanovenie sa robí titráciou odmerným roztokom tiosíranu sodného a ako indikátor bodu ekvivalencie sa používa škrobový maz.

Chemikálie:

KI (w = 10%), 0,15M $Na_2S_2O_3$, škrobový maz, vzorka jódovej tinktúry

Postup :

Z odváženej nádoby, v ktorej je jódová tinktúra, odlejeme asi 5 g do titračnej banky a nádobku znovu odvážime. Rozdiel hmotností udáva navážené množstvo jódovej tinktúry. Nádobku s tinktúrou máme uzavretú, aby sa nemenila jej koncentrácia. K jódovej tinktúre v titračnej banke pridáme 5 ml 10% KI, roztok zriedime 15 ml destilovanej vody a titrujeme 0,15M roztokom $Na_2S_2O_3$ so známym titrom do žltého zafarbenia. Potom pridáme 3 ml škrobového mazu a titrujeme tiosíranom sodným ďalej, až kým sa modrý roztok jednou kvapkou neodfarbí.

Výpočet:

Vypočítavame hmotnostný zlomok jódu, pre ktorý platí vzťah:

$$w = \frac{m(I)}{m'}$$

w - je hmotnostný zlomok jódu v jódovej tinktúre,

m(I) - je hmotnosť jódu v tinktúre,

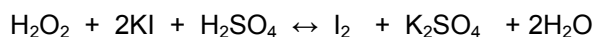
m' - je hmotnosť naváženej jódovej tinktúry.

Hmotnosť jódu si vypočítame zo známych hodnôt z titrácie. Pričom vychádzame z reakcie stanovovanej látky (I) a tiosíranu sodného.

Zadanie: Zo získaných údajov vypočítajte hmotnostný zlomok jódu v jódovej tinktúre. Výsledok vyjadrite v percentách.

ÚLOHA: JODOMETRICKÉ STANOVENIE PEROXIDU VODÍKA

Podstata stanovenia: Peroxid vodíka oxiduje v kyslom prostredí jodid na jód, ktorý sa stanoví štandardizovaným roztokom tiosíranu sodného:



Reakcia prebieha pomerne pomaly, preto ju urýchlime pridaním molybdénanu amónneho ako katalyzátora.

Chemikálie:

0,05M Na₂S₂O₃, 2M H₂SO₄, KI (w = 10%), molybdénan amónny (w = 3%), škrobový maz, vzorka

Postup :

Roztok vzorky kvantitatívne preniesieme do odmernej 250 ml banky a doplníme po značku destilovanou vodou. Z takto pripraveného zásobného roztoku odpipetujeme 25 ml do titračnej banky, pridáme 10 ml 2M roztoku kyseliny sírovej, 10 ml 10% roztoku jodidu draselného a niekoľko kvapiek roztoku molybdénanu amónneho. Uvoľnený jód titrujeme štandardizovaným roztokom tiosíranu sodného do slabozltého sfarbenia. Potom pridáme 1 ml škrobového mazu a dotitrujeme tiosíranom sodným do odfarbenia modrého roztoku. Titráciu opakujeme 3-krát a na výpočet použijeme priemernú spotrebu tiosíranu zo všetkých stanovení.

Zadanie: Vypočítajte obsah peroxidu vodíka vo vzorke a vyjadrite jeho hmotnosť v gramoch.

4.2 VÁŽKOVÁ ANALÝZA, GRAVIMETRIA

Teória a princípy

Základom gravimetrických stanovení je vylučovanie stanovovanej látky vo forme málo rozpustnej zlúčeniny, ktorú vhodným postupom zmeníme na zlúčeninu presne definovaného zloženia. Hmotnosť tejto zlúčeniny určíme vážením. Výnimočným prípadom, kedy hľadaný prvok sa vylučuje a váži v elementárnej forme je elektrolyza.

Z hmotnosti návažky vzorky a hmotnosti získanej zlúčeniny, vypočítame na základe stechiometrických vzťahov obsah (v hmotnostných %) stanovovanej látky vo vzorke.

Stanovovanú látku vylučujeme vo forme málo rozpustnej zlúčeniny. K tomu používame selektívne zrážadlá, ktoré nám dovoľujú stanovovanú látku vylúčiť i zo zložitej zmesi. Vzniknutá zrazenina musí byť filtrovateľná. Po premytí zrazeninu vysušíme alebo vyžihame pri predpísanej teplote do konštantnej hmotnosti.

ÚLOHA:

STANOVENIE NIKLU DIACETYLDIOXÍMOM

Podstata stanovenia: Diacetyldioxím (Čugajevovo skúmadlo) zráža v amoniakálnom prostredí ióny niklu vo forme malinovočervenej kryštalickej zrazeniny Ni(C₄H₄N₂O₂)₂. Najvhodnejšie podmienky stanovenia sú pri pH = 4 až 10, objem pridaného alkoholového zrážadla nemá byť väčší ako 1/3 objemu zrážaného roztoku.

Chemikálie:

zried. HCl (1:1), diacetyldioxím (tiež dimetylglyoxím) – 1% alkoholový roztok, zried. NH₃ (1:1), etanol (w = 20%), indikátor - brómtymolová modrá, neznáma vzorka nikelnatej soli

Postup :

Vyčistený filtračný téglík S 3 (fritu) dáme sušiť na 30 minút do sušiarne pri teplote 110° C. Potom kliešťami preniesieme vysušenú fritu do exsikátora a necháme vychladnúť. Vychladnutú fritu zvážeme na analytických váhach s presnosťou na štyri desatinné miesta a uložíme späť do exsikátora.

Z neznámej vzorky odpipetujeme 10 ml do kadičky a destilovanou vodou doplníme na približne 150 - 200 ml. Potom pridáme 3 kvapky brómtymolovej modrej a okyslíme zriedenou HCl tak, aby bol roztok žltý. Roztok prikryjeme hodinovým sklom a zahrejeme na 70°C. Do teplého roztoku naraz pridáme 20 – 30 ml alkoholového roztoku dimetylglyoxímu a za stáleho miešania prikvapkávame pipetou 10 ml zriedeného amoniaku tak, aby pod malinovočervenou zrazeninou vzniklo modré zafarbenie.

Zrazeninu kvantitatívne prefiltrujeme cez odváženú fritu pri zníženom tlaku a premývame teplou vodou. Potom ju premyjeme 10 ml 20 % roztoku etanolu. Zrazeninu na fritu sušíme pri teplote 110° až 120°C do konštantnej hmotnosti.

Zo získaných údajov vypočítame množstvo niklu vo vzorke.

Výpočet:

Poznáme hmotnosti prázdnej frity a frity so vzorkou. Z toho si vypočítame hmotnosť čistej vzorky, zrazeniny. Z tabuliek si zistíme mólové hmotnosti niklu a vznikutej zrazeniny $Ni(C_4H_4N_2O_2)_2$. Hmotnosť niklu si vypočítame podľa vzorca:

$$m(Ni) = \frac{m[Ni(C_4H_4N_2O_2)_2]}{M[Ni(C_4H_4N_2O_2)_2]} M(Ni)$$

Hmotnostný zlomok vypočítame:

$$w = \frac{m(Ni)}{m[Ni(C_4H_4N_2O_2)_2]} 100$$

Pozor! Je potrebné počítať pre celú vzorku.

Zadanie: Na základe nameraných hodnôt a hodnôt mólových hmotností vypočítajte hmotnostný zlomok niklu v zrazenine. Výsledok vyjadrite v percentách.

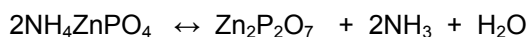
ÚLOHA:

GRAVIMETRICKÉ STANOVENIE ZINKU

Podstata stanovenia: Ióny Zn^{2+} , podobne ako ióny niektorých iných dvojmocných kovov, sa zrážajú z neutrálnych roztokov za prítomnosti amónnych solí roztokom fosforečnanu amónneho:



Vznikajúci produkt má definované zloženie a dá sa preto po vysušení priamo zvážiť. Žíhaním sa NH_4ZnPO_4 mení na $Zn_2P_2O_7$, ktorý tiež môžeme stanoviť vážením:



Chemikálie:

$(NH_4)_2HPO_4$ (w = 10%), zried. NH_3 (1:1), NH_4Cl , metyloranž, vzorka zinočnatej soli

Postup:

Porcelánový téglík žíhame v triangli nad plameňom asi 30 minút. Potom ho preniesieme do exsikátora a necháme ho vychladnúť. Zvážíme ho na analytických váhach s presnosťou na štyri desatinné miesta. Zvážený téglík vrátime do exsikátora.

Sklený filtračný téglík (fritu) sušíme v sušiarne pri 110°C asi 30 minút. Potom ho necháme vychladnúť v exsikátore a tiež zvážíme na analytických váhach s presnosťou na štyri desatinné miesta. Fritu odložíme do exsikátora.

Z neznámej vzorky odpipetujeme 10 ml do kadičky a pridáme 5 g na predvážkach naváženého NH_4Cl . Obsah kadičky zriedime asi na 100 ml destilovanou vodou. Do roztoku pridáme 2 kvapky indikátora metyloranže a za stáleho miešania prikvapkávame zriedený amoniak až do žltého sfarbenia roztoku. Kadičku prikryjeme hodinovým sklom a zahrejeme skoro do varu. Ukončíme zahrievanie roztoku a za stáleho miešania prikvapkáme pipetou 10 ml 10% $(NH_4)_2HPO_4$. Ďalej môžeme postupovať dvoma spôsobmi. Buď stanovíme Zn^{2+} ako NH_4ZnPO_4 alebo ako $Zn_2P_2O_7$.

★ *Stanovenie Zn^{2+} ako NH_4ZnPO_4*

Zrazeninu vzniknutú v kadičke po pridaní hydrogenfosforečnanu amónneho prefiltrujeme cez pripravenú a zváženú sklenú fritu. Zrazeninu na fritu premyjeme teplou destilovanou vodou a vložíme do sušiarne pri teplote 110 až 120°C asi na 2 hodiny. Obsah frity sušíme do konštantnej hmotnosti a potom zvážíme na analytických váhach s presnosťou na štyri desatinné miesta. Zo zistenej hmotnosti vypočítame obsah Zn^{2+} vo vzorke v mg.

★ Stanovenie Zn^{2+} ako $Zn_2P_2O_7$

Roztok so vzniknutou zrazeninou po pridaní hydrogenufosforečnanu amónneho opatrne zlejeme po tyčinke na bezpopolový filtračný papier a zrazeninu zachytenú na filtračnom papieri premyjeme teplou destilovanou vodou. Filtračný papier spolu so zrazeninou opatrne zbalíme do pripraveného a zváženého porcelánového téglíka, vysušíme a spálime nad plameňom v triangli. Postupujeme opatrne aby nedošlo k prudkému vzplanutiu a k stratám vzorky. Téglik vložíme do muflovej pece a žihame ho pri teplote $850^{\circ}C$ asi 30 minút. Potom téglik vyberieme a necháme vychladnúť v exsikátore. Zvážíme ho na analytických váhach s presnosťou na štyri desatinné miesta. Z hmotnosti spálenej zrazeniny vypočítame obsah Zn^{2+} vo vzorke v mg.

Zadanie: Oboma spôsobmi zistíte obsah Zn^{2+} v neznámej vzorke. Výsledok vyjadrite v mg.

ÚLOHA:

STANOVENIE OBSAHU SUŠINY A POPOLA VO VZORKÁCH POTRAVÍN

Podstata stanovenia: Termín stanovenie sušiny vyjadruje obsah vody vo vzorkách potravinárskych výrobkov, ktorý získame sušením vzorky do konštantnej hmotnosti. Pojem popol vyjadruje obsah minerálnych látok, ktoré sú súčasťou organických zlúčenín tvoriacich potraviny, alebo sa pridávajú do potraviny pri jej úprave (napr. soľ, konzervačné prípravky apod.). Stanovujú sa spoločne po spálení vzorky potraviny.

Chemikálie:

vzorka – mlynské výrobky, rastlinný materiál, mäsový výrobok

Postup:

★ Stanovenie sušiny

Hliníkovú misku (navážovačku) spolu s otvoreným viečkom sušíme pri $105^{\circ}C$ v sušiarňi po dobu asi 30 minút. Potom navážovačku spolu s viečkom preniesieme do exsikátora a necháme vychladnúť. Po vychladnutí zvážíme na analytických váhach s presnosťou na štyri desatinné miesta. Do navážovačky navážime 3 až 5 g zhomogenizovanej vzorky potraviny s presnosťou na štyri desatinné miesta (pri konečnom stanovení hmotnosti je navážovačka uzavretá viečkom). Potom vložíme otvorenú misku so vzorkou do sušiarne a sušíme pri $105^{\circ}C$ približne hodinu. Misku uzatvoríme a vložíme do exsikátora vychladnúť. Zvážíme na analytických váhach a opäť vložíme sušiť do sušiarne. Váženie opakujeme po ďalších 30 minútach. Týmto spôsobom sušíme vzorku do konštantnej hmotnosti (celý proces trvá 2 až 4 hodiny, podľa druhu vzorky). Po vysušení necháme vzorku vychladnúť v exsikátore a stanovíme konečnú hmotnosť s presnosťou na štyri desatinné miesta. Výpočtom stanovíme percentuálny obsah vody resp. sušiny:

$$V = \frac{m_1 - m_2}{n} 100$$

V - percentuálny obsah vody vo vzorke

m_1 - hmotnosť navážovačky so vzorkou pred sušením

m_2 - hmotnosť navážovačky so vzorkou po sušení

n - návažok vzorky

Percentuálny obsah sušiny (S) vypočítame odčítaním percentuálneho obsahu vody od 100 %.

★ Stanovenie popola

Porcelánový téglik vyžihame nad plameňom a vložíme do exsikátora vychladnúť. Potom ho zvážíme na analytických váhach. Do takto pripraveného téglíka navážime 3 až 5 g zhomogenizovanej vzorky s presnosťou na štyri desatinné miesta. Obsah téglíka opatrne spálime nad plameňom, tak aby nedošlo k prudkému vzplanutiu a k stratám vzorky. Dokonalé spálenie dosiahneme vyžíhaním v muflovej peci pri teplote 600 až $650^{\circ}C$ po dobu približne 30 minút. Popol v téglíku musí byť šedý a nesmie obsahovať zuhoľnatené zvyšky. Ak tomu tak nie je, pokračujeme ešte v žíhaní. Po dokonalom spálení vzorky, preniesieme téglik kliešťami do exsikátora a necháme vychladnúť. Zvážíme na analytických váhach

s presnosťou na štyri desatinné miesta. Percentuálny obsah popola (minerálnych látok) vo vzorke vypočítame podľa vzťahu:

$$P = \frac{p}{n}100$$

P - množstvo popola v percentách

p - hmotnosť popola v gramoch

n - návažok potraviny v gramoch

Zadanie: Na základe uskutočneného stanovenia vypočítajte percentuálny obsah sušiny a popola vo vzorke potraviny.

5 PRÍLOHY

Príloha č.1: Príprava niektorých dôležitých skúmadiel pre kvalitatívnu analýzu

Škrobový maz – 2 g rozpustného škrobu (zemiakový) + 10 ml H₂O zmiešame na kašu. Pozvoľna vlejeme do 100 ml horúcej vody. Na konzervovanie sa pridá 1g KF alebo zrnko HgI₂.

Nesslerovo skúmadlo – 5 g KI sa rozpustí v 10 ml vody. K roztoku sa pomaly pridáva roztok HgCl₂ (3 g HgCl₂ v 30 ml teplej vody) tak dlho, až sa vznikajúca zrazenina prestane rozpúšťať. Ochladiť, prefiltrovať. K filtrátu sa pridá roztok NaOH (15 g NaOH v 30 ml vody) a doplní sa na 100 ml. Pridať 0,5 ml roztoku HgCl₂. Vzniknutá zrazenina sa nechá usadiť a číry roztok sa zleje. Skúmadlo zakalené alebo silne sfarbené nepoužívať!

Čugajevovo skúmadlo – 1% roztok dimetylglyoxímu v etanole tj. 1 g dimetylglyoxímu sa rozpustí v 100 ml etanolu.

Solúcia horečnatá – 12 g MgCl₂ do 25 ml vody. 16 g NH₄Cl do 25 ml vody. 26 ml konc.NH₃. Všetko spolu zmiešať a doplniť vodou na 100 ml.

Solúcia molybdénová - 7,5 g molybdénanu amónneho sa za tepla rozpustí v 50 ml vody. Roztok sa vleje do 50 ml konc.HNO₃ (h=1,2).

Schiffovo skúmadlo - 0,025 g fuchsínu v 100 ml H₂O odfarbíme troškou NaHSO₃.

Votočkovovo skúmadlo - 0,025 g fuchsínu v 100 ml H₂O a 0,025 g malachitovej zelene v 100 ml H₂O sa zmieša v pomere 3:1.

Jodistan železitodraselný – 2 g KIO₄ v 10 ml 2M KOH doplniť vodou na 50 ml. Pridať 3 ml 10% FeCl₃ a doplniť 2M KOH do 100 ml.

Koninckovo skúmadlo Na₃[Co(NO₂)₆] – 230 g NaNO₂ rozpustiť v 500 ml H₂O + 165 ml 6M CH₃COOH + 30 g Co(NO₃)₂. Roztok musí stáť 12 hodín. Potom ho prefiltrujeme a doplníme do 1000 ml.

Kyselina chrómsírová – 10 g K₂CrO₄ rozpustiť v 100 ml 1M H₂SO₄ alebo 75 ml roztoku K₂Cr₂O₇ (0,125 kg/l) + 25 ml konc.H₂SO₄.

Octan uranylozinočnatý – octan uranylu nasýtený roztok v 1M CH₃COOH a nasýtený roztok (CH₃COO)₂Zn v 1M CH₃COOH zmiešané v pomere 1:1.

SnCl₂ – 50 g SnCl₂ rozpustiť v 45 ml konc. HCl a doplniť na 100 ml vodou.

Lucasovo skúmadlo – 136 g ZnCl₂ v 105 g HCl.

(NH₄)₂SO₄ – konc.NH₃ sa zriedi H₂O 1:1 a rozdelí sa na dve časti. Jedna časť sa nasýti s H₂S a pridá sa k druhej časti.

(NH₄)₂S - nasýtiť vodný roztok NH₃ tj. NH₄OH sulfánom H₂S alebo 1M Na₂S + 2M NH₄Cl zmiešať v pomere 1:1.

Na₂S – 20% roztok NaOH sa nasýti s H₂S a zmieša s rovnakým objemom 20% roztoku NaOH.

Na[Al(OH)₄] – do 0,1M AlCl₃ po kvapkách pridáme 2M NaOH do vzniku číreho roztoku.

Lugolov roztok – 1,3 g I₂ + 4 g KI do 100 ml vody alebo 0,01M I₂ v 0,1M KI.

Benzidín – 0,05 g rozpustiť v 10 ml kyseliny octovej ľadovej a doplniť do 100 ml vody.

Brucín – 0,2 g v 100 ml H₂SO₄.

Difenylamín – 0,5 g v 100 ml H₂SO₄.

Príloha č.2: Prepočítavacie faktory pre gravimetrickú analýzu

Gravimetrický faktor f je pomer relatívnej molekulovej prípadne atómovej hmotnosti hľadanej zložky k relatívnej molekulovej hmotnosti zlúčeniny, ktorej hmotnosť zisťujeme.

Príklad:

Stanovujeme Ag ako AgCl, gravimetrický faktor je $f = A_{r(\text{Ag})}/M_{r(\text{AgCl})}$

Stanovujeme Al ako Al_2O_3 , gravimetrický faktor je $f = 2A_{r(\text{Al})}/M_{r(\text{Al}_2\text{O}_3)}$

katióny

hľadaná zložka	vážená zlúčenina	faktor f	hľadaná zložka	vážená zlúčenina	faktor f
Ag	AgCl	0,7526	K	KCl	0,5244
Al	Al_2O_3	0,5291		K_2SO_4	0,4487
	Al-chinolinolát	0,05832		KClO_4	0,2822
	AlPO_4	0,2212		K_2PtCl_6	empiricky 0,1603
As	As_2S_3	0,6090	Pt		empiricky 0,3993
	As_2S_5	0,4831	Li	LiCl	0,1637
	$\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$	0,4826		Li_2SO_4	0,1263
Ba	BaSO_4	0,8456	Mg	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0,2185
	BaCrO_4	0,7790		Mg-chinolinolát	0,0778
Be	BeO	0,3603	Mn	MnSO_4	0,3638
	$\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0,09389		Mn_3O_4	0,7203
Bi	BiPO_4	0,6876		$\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0,3871
	Bi_2S_3	0,8130	Na	NaCl	0,3934
	Bi_2O_3	0,8970		Na_2SO_4	0,3238
Ca	CaSO_4	0,2944		$\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$	0,02139
	CaCO_3	0,4004	Ni	Ni-diacetyldioximát	0,2032
	CaO	0,7147	Pb	PbSO_4	0,6833
Cd	$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0,5638		PbCrO_4	0,6411
	CdSO_4	0,5392		PbO_2	0,8662
Co	CoSO_4	0,3803	Sb	Sb_2S_3	0,7169
Cr	Cr_2O_3	0,6843		Sb_2O_4	0,7919
	BaCrO_4	0,2053	Sn	SnO_2	0,7877
Cu	CuCNS	0,5224	Sr	SrSO_4	0,4770
	Cu_2S	0,7985		$\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,4525
Fe	Fe_2O_3	0,6994	Ti	TiO_2	0,5995
Hg	Hg_2Cl_2	0,8498	Zn	ZnO	0,8434
	HgS	0,8662		$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0,4291
				Zn-chinolinolát	0,1849

anióny

hľadaná zložka	vážená zlúčenina	faktor f	hľadaná zložka	vážená zlúčenina	faktor f
F	CaF_2	0,4867	P	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0,2783
	PbClF	0,07261		$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$	0,01639
Cl	AgCl	0,2474		$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$	0,01723
Br	AgBr	0,4255	Si	SiO_2	0,4672
I	AgI	0,5405	CO₂	CO_3^{2-}	1,364
S	BaSO_4	0,1373			

6 LITERATÚRA

(použitá a doporučená)

ČAKRT, M., KRUPČÍK, J., MOCÁK, J., POLONSKÝ, J., SÍLEŠ, B.: Analytická chémia – Praktikum I. CHTF SVŠT Bratislava, 1987.

ČAKRT, M., KRUPČÍK, J., MOCÁK, J., POLONSKÝ, J., SÍLEŠ, B.: Praktikum z analytickej chémie. Alfa Bratislava, 1989.

GARAJ, J., BUSTIN, D., HLADKÝ, Z.: Analytická chémia. Alfa Bratislava, 1987.

GYEPES, E., FOLTIN, M.: Cvičenia z metód analytickej chémie, II.časť. Pf UK Bratislava, 1990.

HOLZBECHER, Z. a kolektív: Analytická chemie. Alfa Bratislava, 1974.

JANČÁR, L., JANČÁROVÁ, I.: Analytická chemie - Laboratorní cvičení. PdF MU Brno, 1997.

KANDRÁČ, J.: Analytická chémia s návodmi do cvičenia. SPN Bratislava, 1969.

MAJERSKÝ, P., ZELENSKÁ, V.: Cvičenia z metód analytickej chémie I.časť. Pf UK Bratislava, 1985.

OKÁČ, A.: Analytická chemie kvalitatívni. ČSAV Praha, 1966.

PIKULÍKOVÁ, A., DVOŘÁKOVÁ, E., RIEČANSKÁ, E.: Laboratórne cvičenia z analytickej chémie I. – Chemická analýza. Ff UK Bratislava, 1996.

PRÍBELA, A.: Analýza potravín. CHTF SVŠT Bratislava, 1987.

SALAŠ, J. a kolektív: Analytická chemie. Avicenum Praha, 1987.

ŠPRINGER, V. a kolektív: Laboratórne cvičenia z analytickej chémie I. Ff UK Bratislava, 1978

TOMEČEK, O.: Kvalitatívna chemická analýza. Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica, 2000.

VOHLÍDAL, J., JULÁK, A., ŠTULÍK, K.: Chemické a analytické tabulky. Grada Publishing Praha, 1999.

VOŘÍŠEK, J. a kolektiv: Analytická chemie. SZN Praha, 1965.

Ing. Ivona Paveleková, CSc., Mgr. Kristína Žoldošová

Laboratórne cvičenia z analytickej chémie

Vydala Trnavská univerzita v Trnave

Rozsah 77 strán, 1. vydanie, náklad 100, formát A/4, zadané do výroby v septembri 2001, vytlačené v septembri 2001, vytlačil KF-PRINT, Nobelova 16, Bratislava

ISBN 80 – 88774 – 94 - 2