

KVANTITATIVNÍ ANALÝZA – úvod

– odpovídá na otázku KOLIK ? – kolik, jaký je obsah (hmotnost, hmotnostní zlomek, látková nebo hmotnostní koncentrace) složky (*sledované složky ss*) ve zkoumané (analyzované) látce.

Metody kvalitativní analýzy:

1. klasické metody

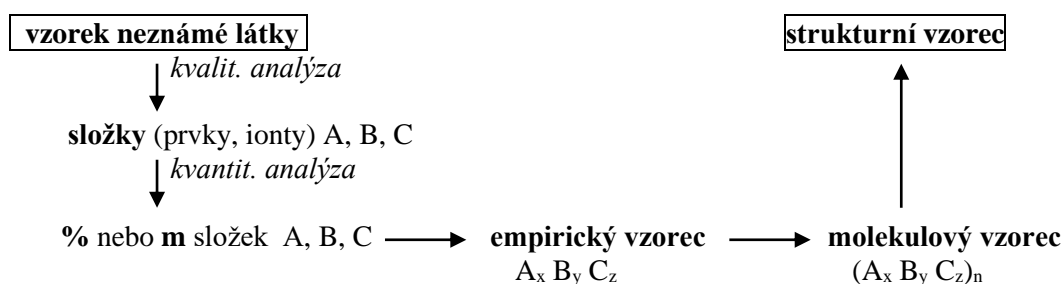
- vážková analýza (gravimetrie)** – **ss** ve zkoumané látce se vhodným způsobem převede do roztoku a **vysráží**. Vzniklá sraženina se odfiltruje, vysuší (příp. vyžihá) a váží. Ze zjištěné hmotnosti vypočítáme obsah **ss** ve zkoumané sloučenině.
- odměrná analýza** (volumetrie*, titrační metody) – měříme objem (volume) činidla, který právě úplně zreaguje s **ss** v roztoku. Ze zjištěného objemu lze vypočítat obsah **ss** ve zkoumané sloučenině. (* *volume* je česky *objem*).

2. instrumentální metody – pomocí vhodných měřících přístrojů sledujeme změnu některé fyzikální veličiny (např. vodivosti, indexu lomu, intenzity zbarvení, el. potenciálu, optické otáčivosti apod.) v závislosti na koncentraci **ss**. Předpokladem je, že se tato závislost dá vyjádřit matematickým vztahem. Grafickým vyjádřením této závislosti je křivka, ze které je možno určit obsah **ss** přímo, nebo ze zjištěného bodu ekvivalence (při titračním provedení) obsah **ss** vypočítat.

Závěr: výsledkem kvantitativního rozboru je zjištění obsahu (procenta, hmotnosti apod.) jednotlivých složek v analyzované látce.

Výsledky kvalitativního i kvantitativního rozboru umožňují dále určit empirický a sumární vzorec sloučeniny. Dalšími fyzikálními a fyzikálně chemickými metodami lze určit ještě strukturu a prostorovou stavbu analyzované látky. Poznání vnitřní struktury látek, vedle jejich složení, přispívá ve značné a mnohdy v rozhodující míře k osvětlení vlastností látek. Zároveň naznačuje cestu k dalším možným syntézám a strukturálním změnám látek a tím k získávání látek určitých požadovaných vlastností.

Nakonec **zjednodušené schéma postupu při analýze látek:**



Poznámka: Pro určení molekulového vzorce (násobku empirického vzorce – hodnoty n) je nutné znát molekulovou relativní hmotnost M_r (molek. vz.) (nebo molární hmotnost) analyzované sloučeniny. Ta se zjišťuje různými metodami, mj. u plyných látek nebo látek, které je možno snadno do plynného stavu převést, ze stavové rovnice plynů. $n \dots$ je číslo celé, kladné s výjimkou nuly $n = 1, 2, 3, 4, 5$ atd. Určíme jej ze vztahu

$$n = \frac{M_r \text{ (molek. vz.)}}{M_r \text{ (empir. vz.)}}$$

Gravimetrie - základní poznámky.

Gravimetrie, jinak vázková analýza, je analytická metoda založená na převedení **sledované složky (ss)** na nerozpustnou sraženinu **přesně definovaného složení**. Z hmotnosti této sraženiny výpočtem určíme obsah **ss** v analyzované látce.

Postup při gravimetrickém stanovení:

1. odběr vzorku,
2. stanovení **navážky** – navážením analyzované látky na analytických váhách určíme její hmotnost - **m_n (hmotnost navážky)**
3. převedení analyzované látky do roztoku,
4. vysrážení **ss** ve formě vhodné sraženiny,
5. filtrace sraženiny,
6. sušení, příp. žihání sraženiny – vzniklý produkt se nazývá **vyvážka** a váží se.
Poznámka: při sušení sraženiny se složení sraženiny zpravidla nemění, tj. vyvážka je totožná s vzniklou sraženinou, při žihání sraženiny se její složení mění, tj. vyvážka není totožná s vzniklou sraženinou.
7. vážení vzniklého produktu – získáme **hmotnost vyvážky – m_v**
8. provedeme výpočet požadovaných hodnot.

Základní pojmy v gravimetrii

1. **vzorek** – část analyzované látky, kterou odebíráme k analýze. Musí být homogenní, jeho složení musí odpovídat analyzované sloučenině),
2. **navážka** vzorku (dále jen navážka) – část vzorku, který bereme k vlastnímu stanovení, její hmotnost se označuje **m_n** ,
2. **vyvážka** – sraženina, která po filtraci, sušení, příp. žihání má definované složení a kterou vážíme; její hmotnost zapisujeme **m_v** ; teoreticky by se měla pohybovat v rozmezí 0,1 – 0,5 g,
3. **gravimetrický faktor f_{gr}** – je hmotnostní zlomek **w_{ss}** ve sloučenině, která tvoří vyvážku. **f_{gr}** jsou tabelovány pro dané složky

Obecně : je-li **ss** složka A a její vyvážkou je sloučenina o definovaném vzorci A_xB_y , pak je

$$f_{gr} = \frac{x \cdot A_r(A)}{M_r(A_xB_y)} ;$$

je-li **ss** víceprvková složka, pak místo $A_r(A)$ musíme dosadit M_r víceprvkové složky.

Základní pracovní operace v gravimetrii

1. **Vážení** – provádíme na:
 - a) tzv. předvážkách – jejich přesnost je 1 nebo 2 des. místa. Slouží k orientačnímu vážení – např. nádobek k odvažování látek (váženky, kelímky, porcelánové lodičky apod.).
 - b) analytických váhách (jednomiskových, dvoumiskových, digitálních) – váží se přesností min. na **4 des. místa**. Např. máme-li navážit přesně asi 0,2 gramu, pak navážíme něco okolo 0,2 gramu, ale přesně, např. 0,2087 g nebo 0,1989 g apod.

Vážit lze buď:

1. **Přesným navážením zvoleného množství** – přesně zvážíme váženku nebo lodičku, na předvážkách odvážíme přibližně (na 1 des. místo) požadovanou hmotnost analyzované látky a dovážíme přesně na analytických váhách. Z rozdílu hmotností určíme přesnou hmotnost analyzované látky (hmotnost navážky **m_n**). Tento způsob používáme pro látky ve vodě rozpustné, kdy se navážka kvantitativně z váženky nebo lodičky spláchne do kádinky.

2. **Diferenčně** – používá se pro látky ve vodě málo rozpustné nebo nerozpustné. Postupujeme tak, že navažovací nádobku zvážíme na předvážkách, do nádoby přidáme požadovanou přibližnou hmotnost analyzované látky a vše zvážíme přesně na analytických váhách (**$m'_{nádobky} + m_n$**). Po odsypání navážky do kádinky zjistíme znovu přesnou hmotnost prázdné navažovací nádoby **$m_{nádobky}$** a z rozdílu hmotností plné a prázdné nádoby určíme hmotnost navážky **m_n** .

$$m_n = (m'_{nádobky} + m_n) - m_{nádobky}$$

2. **Sražení** - je proces, při kterém se vhodným činidlem (roztok sloučeniny) ss vyloučí z roztoku ve formě nerozpustné sloučeniny (sraženiny). Sraženinou by měla být sloučenina s velmi nízkou hodnotou iontového součinu K_S , aby byla ss převedena do sraženiny úplně (v maximální míře). Pro jistotu přidáváme vždy mírný nadbytek činidla. Je nutné rovněž *dodržovat podmínky sražení*, zejména pH prostředí, příp. teplotu. Výpočty prokázaly, že postačující hodnota K_S je 10^{-8} . Například při stanovení olova jako ionty Pb^{2+} lze s dostatečnou přesností uplatnit stanovení jako $PbSO_4$ ($K_S = 10^{-8}$) místo PbS ($K_S = 10^{-28}$). Chyba vzniklá z rozdílu obou stanovení je prakticky zanedbatelná.

Vznikající sraženina musí splňovat několik předpokladů:

- musí být dostatečně chemicky stálá,
- její složení musí být za daných podmínek (teploty, tlaku) přesně definováno (známo),
- její součin rozpustnosti by měl být velmi malý,
- sraženina musí být snadno filtrovatelná,
- sraženina musí být dobře vážitelná,
- musí být známá rovnice jejího vzniku.

Látky, které vznikají jako sraženiny a látky, které se váží (vyvážky) vč. gravimetrických faktorů f_{gr} jsou pro jednotlivé ss uváděny v analytických tabulkách. Tak např.

ss	sraženina	váží se	f_{gr}
Ag^+	AgCl	AgCl	0,7526
Al^{3+}	$Al(OH)_3$	Al_2O_3	0,5291
Ca^{2+}	$CaCO_3$	$CaCO_3$	0,4005
	CaC_2O_4	$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	0,2743
Fe^{3+}	$Fe(OH)_3$	Fe_2O_3	0,6994
Cl-	AgCl	AgCl	0,2474
SO_4^{2-}	$BaSO_4$	$BaSO_4$	0,4115
PO_4^{3-}	$MgNH_4PO_4$	$Mg_2P_2O_7$	0,8534

3. **Filtrace** – slouží k izolaci sraženiny, tj oddělení od matečného roztoku /viz obr. 1., obr. 3/

K filtraci lze použít (podle charakteru vzniklé sraženiny a předpokládaného dalšího jejího zpracování)

- papírové filtry různé hustoty (speciální filtrační papír), tzv. kvantitativní filtry; odfiltrovaná sraženina se nejčastěji dále žihá při vysokých teplotách a filtrační papír se spálí na nevažitelný zbytek,
- porcelánové filtrační kelímky,
- skleněné filtry zv. frity různé hustoty a velikosti pórů /viz obr. 6/ – sraženina v kelímku ve fritě se nejčastěji suší při mírně zvýšené teplotě.

Filtraci provádíme:

- za normálního tlaku – papírovým filtrem v nálevce /viz obr. 3/
- za sníženého tlaku – při filtraci porcelánovým filtračním kelímkem nebo při filtraci fritou /obr. 4/

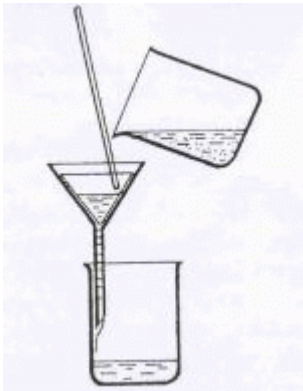
4. **Sušení a žihání** - týkají se dalšího zpracování sraženiny. Obě operace provádíme v předem vyžiháných, vychladlých a zvážených (4 des.m.) porcelánových kelímcích.

Sušení – je proces, při kterém se sraženina stálého a definovaného složení zbavuje vlhkostí až do konstantní hmotnosti. Provádí se v sušičkách, u nichž je možno nařídit stálou teplotu sušení po určitou dobu (až 2 hod.).

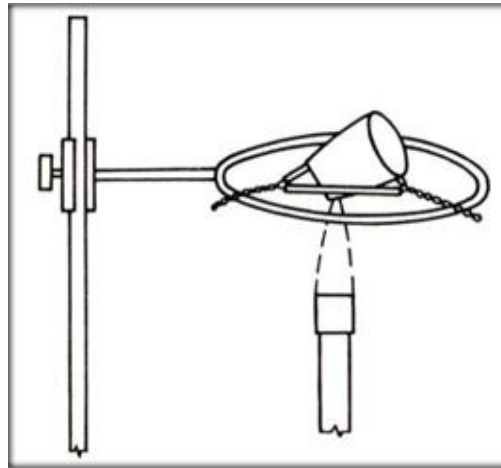
Žihání – probíhá za vysokých teplot (několik set až 1000 °C). Zpravidla dochází ke změně složení látky, proto složení vzniklé sraženiny není totožné se složením vyvážky. Provádí se v žihacím porcelánovém kelímku /obr. 2/ nebo ve filtračním kelímku na ochranném porcelánovém víčku.

Vysušená, příp. vyžihána sraženina (vyvážka) se po vychladnutí v exikátoru* váží na analytických váhách (postup vážení – viz odst. Vážení).

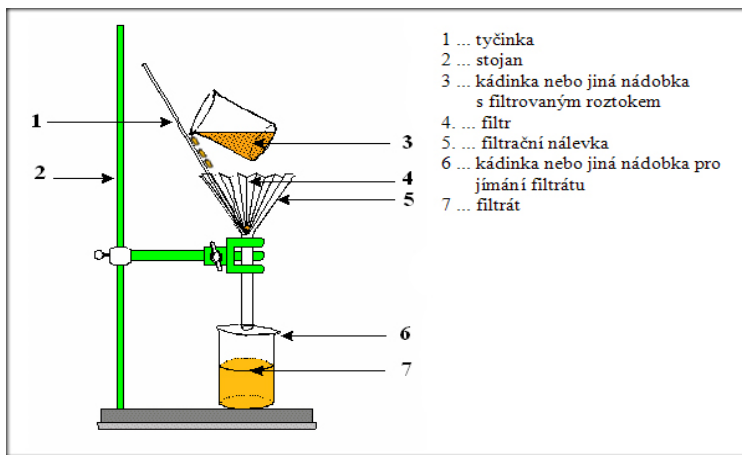
***Exsikátor** /viz obr.5/ – skleněná nádoba uzavřená víkem, ve které chráníme látky před vzdušnou vlhkostí. Na dně exsikátoru je vhodná sušící látka ($CaCl_2$, silikagel, P_4O_{10} a jiné).



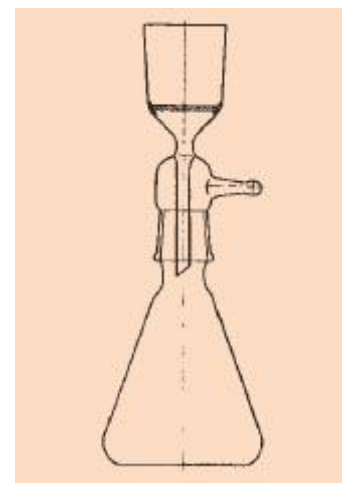
Obr. 1.



Obr. 2.



Obr. 3.



Obr. 4.



Obr. 5.



Obr. 6.

1. Výpočty v gravimetrii

Ze zjištěných hodnot navážky m_n , vyvážky m_v , gravimetrického faktoru f_{gr} počítáme dále požadované hodnoty – hmotnost ss m_{ss} v navážce (příp. v celém vzorku), hmotnostní zlomek (hmotnostní koncentraci v %) ss w_{ss} (p %) v analyzované látce. Známe-li hmotnostní nebo procentové zastoupení jednotlivých složek ve zkoumané sloučenině, můžeme určit empirický vzorec sloučeniny.

Výpočet m_{ss}

Vycházíme ze vztahu

$$\frac{m_{ss}}{m_v} = \frac{M_{ss}}{M_v} ; \text{ odtud } m_{ss} = \frac{M_{ss}}{M_v} \cdot m_v ; \text{ odtud } \boxed{m_{ss} = f_{gr} \cdot m_v}$$

↓
 f_{gr}

Výpočet w_{ss}

$$\boxed{w_{ss} = \frac{m_{ss}}{m_n} = \frac{f_{gr} \cdot m_v}{m_n}} ; \quad \boxed{p_{ss} = w_{ss} \cdot 100 = \frac{f_{gr} \cdot m_v}{m_n} \cdot 100 (\%)}$$

Výpočet přibližné navážky m_n

Můžeme provést za předpokladu, že

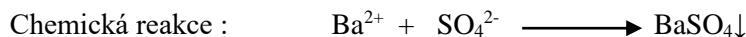
- známe přibližný obsah ss ve zkoumaném vzorku,
- hmotnost vyvážky m_v se pohybuje v rozmezí 0,2 – 0,5 g (optimální hodnoty)

Vycházíme ze vztahu

$$w_{ss} = \frac{m_{ss}}{m_n} = \frac{f_{gr} \cdot m_v}{m_n} \quad \longrightarrow \quad \boxed{m_n = \frac{f_{gr} \cdot (0,1 - 0,5)}{w_{ss}}}$$

2. Ukázky výpočtů a příklady

Příklad 1. Při stanovení Ba bylo odváženo 0,3257 g vzorku. Srážením vodného roztoku po rozpuštění navážky bylo získáno 0,3085 g BaSO₄. Jaká byla hmotnost barya ve vzorku? Jaké je hmotnostní procento Ba ve zkoumané sloučenině?



Zápis: $m_n = 0,3257$ g vzorku, $f_{gr} = 0,5885$ (z tabulek)
 $m_v = 0,3085$ g BaSO₄

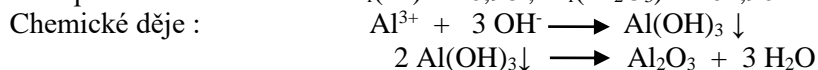
Výpočet:

$$m_{Ba} = f_{gr} \cdot m_v = 0,5885 \cdot 0,3085 = 0,1816 \text{ g Ba}$$

$$p_{Ba} = w_{Ba} \cdot 100 = \frac{f_{gr} \cdot m_v}{m_n} \cdot 100 (\%) = \frac{0,5885 \cdot 0,3085}{0,3257} \cdot 100 = 55,74 \%$$

Odpověď: Navážka obsahovala 0,1816 g a 55,74 % barya.

Příklad 2. Při stanovení hliníku bylo odváženo 1,1893 g vzorku. Po rozpuštění navážky ve vodě na celkový objem 100,00 ml bylo pipetováno (odměřeno) 25 ml tohoto roztoku, vysráženo hydroxidem amonným a vzniklá sraženina byla žihána do konstantní hmotnosti. Hmotnost vyvážky $m_v = 0,1157$ g. Zapište rovnice chemických dějů v průběhu stanovení. Vypočítejte hmotnost a hmotnostní procento hliníku v původním vzorku. $M_r(\text{Al}) = 26,98$; $M_r(\text{Al}_2\text{O}_3) = 101,96$



Zápis: $m_n = 1,1893$ g vzorku,
 $m_v = 0,1157$ g Al_2O_3

$$f_{\text{gr}} = \frac{2 \cdot M_r(\text{Al})}{M_r(\text{Al}_2\text{O}_3)} = \frac{2 \cdot 26,98}{101,96} = 0,5291$$

Výpočet:

$$m_{\text{Al}} = f_{\text{gr}} \cdot m_v = 0,5291 \cdot 0,1157 \cdot 4 = 0,0612 \cdot 4 = \mathbf{0,2448 \text{ g}}$$

$$p_{\text{Al}} = w_{\text{ss}} \cdot 100 = \frac{f_{\text{gr}} \cdot m_v}{m_n} \cdot 100 \cdot z (\%) = \frac{0,5291 \cdot 0,1157}{1,1893} \cdot 100 \cdot 4$$

$$p_{\text{Al}} = \mathbf{20,59 \%}$$

Odpověď: Navážka obsahovala 0,2448 g a 20,59 % hliníku.

Příklad 3. Kolik gramů stříbrné slitiny obsahující asi 80 % čistého stříbra je třeba navážít, aby vzniklo asi 0,15 g AgCl ?

Zápis: $w_{\text{ss}} = 0,80$, $m_v = 0,15$ g AgCl , $f_{\text{gr}} = 0,7526$

Výpočet: ze vztahu pro výpočet obsahu ss vyplývá :

$$m_n = \frac{f_{\text{gr}} \cdot m_v}{w_{\text{ss}}} = \frac{0,7526 \cdot 0,15}{0,80} = 0,1411 \text{ g}$$

Odpověď: Pro stanovení stříbrné slitiny je třeba odvážit asi 0,14 g slitiny.

Gravimetrie - příklady

1. Kolik gramů železa obsahoval vzorek, který jsme kvantitativně převedli (rozpustili) do roztoku o objemu 100,00 ml ? K vlastnímu stanovení bylo odměřeno 25,00 ml tohoto roztoku a vyžíhaný Fe_2O_3 měl hmotnost 0,1121 g. (0,3136 g Fe)

Zapište rovnice chemických reakcí při stanovení

Rovnice :

Hmotnost vyvážky =

f_{gr} = (vypočítat) =

m_{Fe} =

2. Navážka 1,2695 g vzorku KCl byla rozpuštěna ve vodě a objem doplněn na 200,00ml roztoku. K stanovení Cl^- iontů bylo odměřeno 10,00 ml roztoku. Hmotnost vysráženého AgCl činila 0,1004 g. Vypočítejte hmotnost a hmotnostní koncentraci chloridových iontů ve vzorku. ($f_{\text{gr}} = 0,2474$)

(496,8 g Cl^- ,)

Zapište rovnice chemických reakcí při srážení

Rovnice :

Hmotnost vyvážky =

$m(\text{Cl}^-)$ =

$p(\text{Cl}^-)$ =

3. Z roztoku zinečnaté soli byl vysrážen NH_4ZnPO_4 . Po vyžíhání hmotnost vzniklého difosforečnanu zinečnatého činila 0,2560 g. Kolik gramů zinku obsahoval roztok ? (0,1098 g)

Zapište rovnice chemických reakcí při srážení.

Rovnice:

Vypočítejte f_{gr}

m_v =

$m(\text{Zn})$ =

4. Pro stanovení iontů SO_4^{2-} bylo odváženo 0,4000 g vzorku. Po rozpuštění ve vodě byly síranové ionty vysráženy jako BaSO_4 . Jeho hmotnost po filtraci a vysušení činila 0,5760 gramů. Jaké je % obsah iontů SO_4^{2-} ve vzorku ? (59,26 %)

5. Při stanovení fosforečnanů byla navážka vzorku 0,9876 g. Vážený produkt $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ měl hmotnost 0,7820 g. Jaký je % obsah fosforečnanů ve vzorku ? (67,58 %)

6. Jak musíme zvolit navážku téměř čistého dusičnanu olovnatého, aby při stanovení olova jako PbCrO_4 vážil produkt asi 0,2 g ? Ke stanovením budeme brát po 25,00 ml zásobního roztoku vzniklého rozpuštěním navážky a doplněním na 200,00 ml. (asi 1,64 g)

7. Při analýze neznámé sloučeniny bylo zjištěno, že obsahuje ionty Fe^{3+} a Fe^{2+} a ionty Cl^- . Při kvantitativním stanovení celkového železa bylo odváženo celkem 0,6003 g pevného odvodněného vzorku a po rozpuštění ve vodě a vysrážení amoniakem byla sraženina žíháním převedena na oxid železitý. Vyvážka Fe_2O_3 činila 0,3782 g.

Pro stanovení iontů Cl^- bylo dále naváženo 0,2114 g vzorku a vysušená sraženina AgCl měla hmotnost 0,4780 g. Vypočítejte procentový obsah složek ve vzorku a určete empiricky vzorec sloučeniny (44,06 % Fe, 55,94 % Cl, FeCl_2)

8. Jaký je procentový obsah chloridů ve vzorku, jestliže z navážky 0,2501 g byl vysrážen a izolován chlorid stříbrný o hmotnosti 0,5009 g ? (49,54 % Cl^-)

9. Z 0,5078 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ byla opatrným tavením odstraněna krystalová voda. Úbytek hmotnosti činil 0,0742 g. Jaký je procentový obsah $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ v původním vzorku? (99,07 %)

10. Kolik procent ZnCO_3 obsahuje vzorek, kterého jsme navážili 0,2070 g a po vyžihání vážil vzniklý ZnO 0,1329 g ? (98,93 %)

11. Nikl ve vzorku oceli byl stanoven roztokem diacetyldioximu jako nikldiacetyldioxim $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)]$. Navážka oceli 4,0200 g byla rozpuštěna v kyselině a roztok byl převeden do odměrné baňky na 200,00 ml a doplněn po značku vodou. Nikl byl stanoven v 50,00 ml tohoto roztoku. Hmotnost produktu byla 0,2060 g. Jaký byl procentový obsah niklu v oceli ? (4,16 %)

Laboratorní úlohy z gravimetrie

Úloha 1: Určení procentového obsahu vody v modré skalici

Princip: Žíháním modré skalice odstraníme veškerou krystalickou vodu. Zjištěnou hmotnost vody vyjádříme v hmotnostních procentech.

Postup: Na analytických váhách odvážíme přesně asi 2 gramy modré skalice (m_{nav}) a vpravíme do předem vyžiháného a vychlazeného porcelánového kelímku. Opatrně žíháme asi 20 min., necháme vychladnout v exikátoru a zvážíme (m_{CuSO_4}). Z rozdílu hmotností vypočítáme hmotnost odpařené vody ($m_{\text{vody}} = m_{\text{vyv.}}$) a vyjádříme v procentech.

Výpočet:

$$p(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m_v \cdot 100}{m_n} \quad (\text{hm. \%})$$

Do protokolu uveďte:

1. m_{nav} = hmotnost navážené modré skalice, m_{CuSO_4} , $m_{\text{vody}} = m_{\text{vyv}}$
2. výpočet hmotnostního zlomku (procenta) vody z naměřených hodnot a porovnejte s teoretickou hodnotou (čistá modrá skalice obsahuje 36,04 % vody).
3. určete empirický vzorec modré skalice (z naměřených hodnot).

Úloha 2: Stanovení chloridů jako AgCl v kuchyňské soli

Princip: Chloridové aniony se sráží v prostředí kys. dusičné roztokem AgNO_3 jako chlorid stříbrný AgCl ($K_S = 2 \cdot 10^{-10}$). Po vysušení do konstantní hmotnosti se váží.

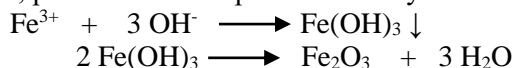
Postup: Na analytických váhách odvážíme přesně vzorek s obsahem asi 0,2 Cl^- (asi 0,32 g NaCl) a navážku rozpustíme v cca 100ml vody. Roztok okyselíme 0,5 ml konc. HNO_3 a srážíme za studena za stálého míchání 5%ním roztokem AgNO_3 dokud vzniká sraženina. Po vysrážení roztok zahřejeme asi na teplotu asi 90°C až se sraženina sbalí roztok nad sraženinou je čirý. Po vychladnutí roztoku na tmavém místě (např. v laborat. stole) roztok přefiltrujeme předem vysušeným (při teplotě 130°C) a vychlazeným a přesně zváženým filtračním kelímekem. Sraženina se promývá 0,1%ním roztokem

kys. dusičné tak dlouho, až filtrát nedává reakci s Cl⁻ ionty na ionty Ag⁺. Nakonec se sraženina promyje malým množstvím studené vody, vysuší při teplotě 130°C a váží se AgCl (i s kelímkem).

Výpočet:
$$p_{\text{Cl}^-} = \frac{f_{\text{gr}} \cdot m_v}{m_n} \cdot 100$$
, kde f_{gr} je gravimetrický faktor; $f_{\text{gr}} = \frac{A_r(\text{Cl})}{M_r(\text{AgCl})}$;
po dosazení $f_{\text{gr}} = 0,2474$

Úloha 3: Stanovení železa jako Fe₂O₃ (FeCl₃·6H₂O nebo Fe(NO₃)₃·9H₂O)

Princip: Fe³⁺ ionty se srážejí amoniakem jako Fe(OH)₃. Tato sraženina nemá za daných podmínek definované složení, proto se žiháním převádí na stálý oxid železitý Fe₂O₃, který lze vážit (vyvážka).



Postup: Roztok vzorku obsahující asi 0,1 g Fe zředíme vodou na 100 až 150 ml, přidáme 2 ml 30 %ního roztoku NH₄Cl a zahřejeme k varu. Po přidání asi 1 ml konc. HNO₃ nebo 0,5 ml 30%ního H₂O₂ roztok krátce povaříme (případně přítomné Fe²⁺ se zoxiduje na Fe³⁺). Pak srážíme roztokem zř. amoniaku (1 : 3) po malých dávkách za stálého míchání, až je amoniaku mírný nadbytek (je z kádinky cítit). Sraženinu necháme ustát, čirou tekutinu nad sraženinou přefiltrujeme filtrem se žlutou páskou (hustý filtr) a sraženina se dále promývá dekantací horkým roztokem NH₄NO₃ (2%ní roztok zneutralizovaný amoniakem na bromthymolovou modř). Sraženinu poté vpravíme na filtr a promýváme roztokem NH₄NO₃ až je reakce na chloridové ionty negativní. Filtr se opatrně složí, vloží do předem vyžíhaného, vychlazeného a zváženého žihacího kelímku, vysuší se opatrně nad plamenem a poté spálí a vyžihá. Po vychladnutí v exikátoru kelímkem i s obsahem zvážíme. Z rozdílu hmotností vypočítáme hmotnost vyvážky.

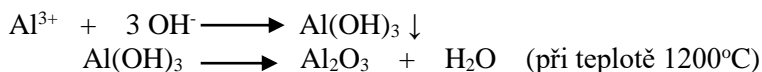
Poznámka:

- 1) hmotnost navážky m_{nav} pro stanovení železa v FeCl₃·6H₂O je asi 0,48 g, v Fe(NO₃)₃·9H₂O asi 0,7 g,
- 2) místo navážky je možno použít určitý objem roztoku, němž je obsaženo dané množství Fe³⁺ iontů.

Výpočet:
$$p_{\text{Fe}} = \frac{f_{\text{gr}} \cdot m_v}{m_n} \cdot 100$$
, kde f_{gr} je gravimetrický faktor; $f_{\text{gr}} = \frac{2 \cdot A_r(\text{Fe})}{M_r(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$;
po dosazení $f_{\text{gr}} = 0,6994$

Úloha 4: Stanovení hliníku jako oxid hlinitý Al₂O₃

Princip: kationy hlinité se sráží v mírně kyselém prostředí nepatrným množstvím amoniaku na hydroxid hlinitý. Sraženinu dále žiháme na oxid hlinitý Al₂O₃. Ten vážíme.



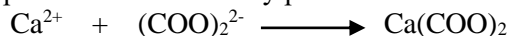
Postup: Roztok vzorku, obsahující asi 0,1 g Al³⁺ v navážce (m_n), se v kádince zředí vodou na objem 100 až 150 ml a přidají se asi 2 ml 30 %ního roztoku chloridu amonného a několik kapek methylčerveně. Roztok zahřejeme k varu a po kapkách přidáváme amoniak až se roztok právě zbarví žlutě. Po usazení sraženiny se roztok nad sraženinou slije přes filtr (žlutá páska) a sraženina se promývá (dakantuje) horkým 2%ním roztokem dusičnanu amonného. Pak se sraženina vpraví na filtr a na filtru se promývá dest. vodou tak dlouho, až filtrát neobsahuje chloridy (kontrolujeme roztokem AgNO₃). Filtr se po mírném vysušení, avšak ještě vlhký, spálí v předem vyžíhaném, vychladnutém (v exsikátoru) a zváženém porcelánovém kelímkem. Po vychladnutí se váží Al₂O₃ – vyvážka. (m_v)

Výpočet:
$$p_{\text{Al}} = \frac{f_{\text{gr}} \cdot m_v}{m_n} \cdot 100$$
, kde f_{gr} je gravimetrický faktor; $f_{\text{gr}} = \frac{2 \cdot A_r(\text{Al})}{M_r(\text{Al}_2\text{O}_3)}$;
po dosazení $f_{\text{gr}} = 0,5291$

Poznámka: Jako vzorek lze použít chlorid hlinitý, síran hlinitý nebo síran hlinito-draselný.

Úloha 5: Stanovení vápníku jako $\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (monohydrát šťavelanu vápenatého) nebo CaSO_4

Princip: Z roztoku Ca^{2+} soli se za horka ze slabě amoniakálního roztoku šťavelanovými (oxalátovými) ionty sráží bílý krystalický šťavelan vápenatý $\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Po filtraci ve filtračním kelímku a vysušení při teplotě asi 110°C vzniklý produkt zvážíme.



Při stanovení Ca^{2+} iontů jako síran vápenatý CaSO_4 se vyloučený šťavelan vápenatý $\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ při zahřívání rozkládá na uhličitán vápenatý CaCO_3 (také se dá vážit), který přidáním zř. kyseliny sírové se mění na síran vápenatý CaSO_4 .



Postup: Roztok vzorku vápenaté soli, obsahující asi 0,15 g Ca^{2+} (m_n), se zředí vodou na 150 ml a zneutralizuje zř. amoniakem (1 : 1) na methylčerveně do žlutého zbarvení. Pak se zahřeje téměř k varu a po kapkách se přidává horký roztok šťavelanu amonného (5% nebo 1%ní) dokud vzniká sraženina; pak se sraženina nechá stát v zakryté kádince asi 3 hodiny. Poté se roztok nad sraženinou slijí do předem vyžíhaného, vychladlého (v exsikátoru) a zváženého porcelánového filtračního kelímku. Sraženina se dále (v kádince) dekatuje 1 %ním roztokem šťavelanu amonného $(\text{NH}_4)_2(\text{COO})_2$ a potom převede do filtračního kelímku, promyje se roztokem šťavelanu amonného a několika mililitry dest. vody (filtrace za sníženého tlaku). Po odfiltrování veškeré vody se sraženina promyje ethanolem a etherem a kelímek se suší v sušičce asi 1 hodinu při teplotě 110°C . Po vychladnutí (v exsikátoru) zvážíme a vypočítáme m_v .

Chceme-li vážit síran vápenatý CaSO_4 , pak se sraženina šťavelanu vápenatého filtruje papírovým filtrem (s modrou páskou) a filtr se sraženinou se vloží do předem vyžíhaného, vychladlého (v exsikátoru) a zváženého porcelánového kelímku, opatrně se vysuší a spálí a dále mírně žihá. Po vychladnutí kelímku se sraženina zvlhčí několika kapkami zř. kys. sírové, znovu zahřeje a mírně vyžihá (do temně červeného žáru). Vzniklý CaSO_4 se po vychladnutí váží. Vypočítáme m_v .

Výpočet :

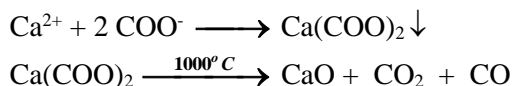
$$p_{\text{Ca}} = \frac{A_r(\text{Ca})}{M_r(\text{Ca}(\text{COO})_2)} \cdot \frac{m_v}{m_n} \cdot 100 = 0,2743 \frac{m_v}{m_n} \quad (\text{hm. \%})$$

$$p_{\text{Ca}} = \frac{A_r(\text{Ca})}{M_r(\text{CaSO}_4)} \cdot \frac{m_v}{m_n} \cdot 100 = 0,3708 \frac{m_v}{m_n} \quad (\text{hm. \%})$$

Poznámka: Jako vzorek lze použít např. chlorid vápenatý, dusičnan vápenatý, vápennou maltu (po rozpuštění ve zř. HCl, apod.).

Úloha 6: Vážkové stanovení vápníku jako oxid vápenatý

Princip: Sůl vápenatá se sráží za horka ze slabě amoniakálního prostředí šťavelanem amonným za vzniku bílé sraženiny šťavelanu vápenatého. Aby se vytvořily větší krystaly, které se dobře filtrují a promývají, je třeba dbát, aby vylučování sraženiny probíhalo velmi pomalu a za horka. Vzniklý monohydrát šťavelanu vápenatého se filtruje filtračním papírem modrá páska a žihá se do konstantní hmotnosti při teplotě 1000°C . Váží se oxid vápenatý.



Chemikálie: HCl (1:1), methylčerveně (aq 1%ní), $(\text{COONH}_4)_2$ (aq), amoniak (1:1)

Postup: Naváží se přesně 0,4 - 0,45 gramu vzorku vápenaté soli, přidá se 30 ml destilované vody a přikapává se zředěná HCl (1:1, cca 5 ml) do rozpuštění látky. Válečkem se přilije 120 ml destilované vody, přidají se 3 kapky indikátoru MČ a přikapává se amoniak (1:1) do žlutého zbarvení. Potom se roztok zahřeje na 70°C a sráží se 5 %-ním roztokem šťavelanu amonného (cca 15 ml). Sraženina se nechá alespoň 3 hodiny stát na teplém místě, potom se přefiltruje filtračním papírem "modrá páska",

promyje se 1%-ním roztokem šťavelanu amonného. Sraženina s filtračním papírem se sbalí do vyžihaného a zváženého porcelánového kelímku, papír se spálí a žihá se v peci do konstantní hmotnosti při teplotě 1000°C na CaO. Veškerá vážení CaO, který je silně hygroskopický, se provádějí velmi rychle ve vysušené a zvážené váženice s víčkem!!!

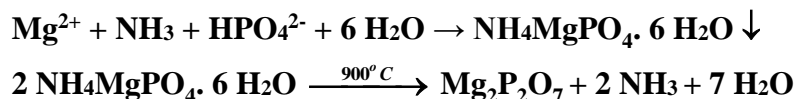
Výpočet:

$$\%Ca = \frac{m_{\text{vyvážky}}}{m_{\text{navážky}}} \cdot \frac{M_{r,Ca}}{M_{r,CaO}} \cdot 100$$

Úkol: Stanovte obsah vápníku ve vzorku v hmotnostních procentech

Úloha 7. Vážkové stanovení hořčíku jako Mg₂P₂O₇

Princip: Kation hořečnatý se sráží hydrogenfosforečnanem amonným za přítomnosti chloridu nebo octanu amonného v prostředí 2,5 %-ního amoniaku jako bílá krystalická sraženina fosforečnanu amonno-hořečnatého NH₄MgPO₄ · 6 H₂O. Sraženina se filtruje filtračním papírem modrá páska, žihá se při teplotě 900°C do konstantní hodnoty a váží se Mg₂P₂O₇.



Pomůcky: chemikálie – konc.NH₄OH, NH₄OH (2,5%), NH₄Cl (s), (NH₄)₂HPO₄ (s), fenolftalein

Pracovní postup:

Odvážíme přesně 0,8-1,0 gram vzorku hořečnaté soli, rozpustí se ve 100 ml destilované vody. Dále se do roztoku přidá 5 gramů NH₄Cl a 2 gramy (NH₄)₂HPO₄ rozpuštěného v minimálním množství destilované vody a 2 kapky indikátoru fenolftalein. Roztok se zahřeje téměř k varu a z byrety se přikapává zředěný amoniak do vzniku zákalu (vzniká okamžitě). Potom se roztok promíchává tyčinkou do vyloučení krystalické sraženiny (tyčinkou se nedotýkat stěn kádinky!). Nyní se přikapává 2,5 %-ní roztok amoniaku do zčervenání indikátoru. Potom se přidá 1/5 celkového objemu koncentrovaného amoniaku. Sraženina se nechá stát 3 hodiny, pak se filtruje filtračním papírem modrá páska, promývá se 2,5%-ním roztokem amoniaku a destilovanou vodou (do ztráty reakce na chloridy). Filtrační papír se spálí ve zváženém a vyžihaném porcelánovém kelímku, žihá se v peci při teplotě 900°C do konstantní hodnoty a váží se Mg₂P₂O₇. Provádí se dvě stanovení vedle sebe.

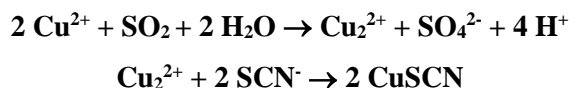
Úkol: Stanovte obsah hořčíku ve vzorku v hmotnostních procentech.

Výpočet:

$$\%Mg = \frac{m_{\text{vyvážky}}}{m_{\text{navážky}}} \cdot \frac{2 \cdot M_{r,Mg}}{M_{r,Mg_2P_2O_7}} \cdot 100$$

Úloha 8: Vážkové stanovení mědi jako CuSCN dle Rivota

Princip: Měďnaté ionty, přítomné v roztoku chloridu nebo síranu měďnatého, se redukuje vodným roztokem oxidu siřičitého na ionty měďné, které se srážejí zředěným roztokem rhodanidu amonného jako bílá sraženina CuSCN. Po odfiltrování sraženiny filtračním kelímek se sraženina promyje nejprve destilovanou vodou obsahující H₂SO₃ a potom samotnou destilovanou vodou. Při teplotě 110°C se vysuší do konstantní hmotnosti a váží se CuSCN.



Chemikálie: NH₄SCN (10%ní), nasyc.roztok SO₂

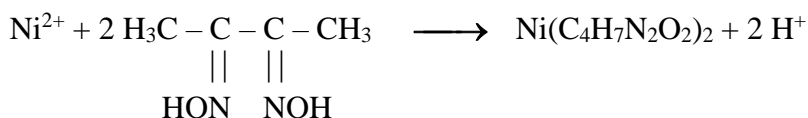
Postup: Odvážíme přesně asi 0,4 - 0,42 gramu vzorku, rozpustí se v 50 ml destilované vody. Za chladu se vzorek redukuje z byrety přidávaným nasyceným roztokem SO₂ (10 - 15 ml, do odbarvení modrého zbarvení - přebytek redukovadla je nežádoucí!). Po redukcii se sráží 10%-ním roztokem NH₄SCN opět z byrety za stálého míchání. Sraženina je nejprve nazelenalá, později přechází v bílou práškovitou, může být i narůžovělá. Sraženina se nechá stát 3 hodiny, namodralý nebo nazelenalý roztok ukazuje, že měď nebyla dostatečně vysrážena, načervenalý roztok svědčí o velkém přebytku srážedla. Sraženina se filtruje vysušeným a zváženým skleněným kelímkem, promyje se nejprve studenou vodou s malým obsahem siřičité vody (1 ml do 100 ml), potom se promývá samotnou destilovanou vodou, až kapka filtrátu po přidání železité soli načerveneá. Sraženina se suší v sušárně při teplotě 110°C do konstantní hmotnosti a váží se CuSCN. Stanovení se provádí dvakrát vedle sebe.

Výpočet:

$$\%Cu = \frac{m_{\text{vyvážky}}}{m_{\text{navážky}}} \cdot \frac{M_{r,Cu}}{M_{r,CcSCN}} \cdot 100$$

Úloha 9: Vážkové stanovení niklu oximovou metodou

Princip: Sůl nikelnatá se sráží ze slabě amoniakálního prostředí 1%ním ethanolickým roztokem diacetyldioximu (jinak dimethylglyoximu) jako purpurově červená sraženina diacetyldioximu nikelnatého. Sraženina se filtruje skleněným filtračním kelímkem, promyje se horkou destilovanou vodou. Suší se při teplotě 130o C do konstantní hmotnosti a váží se diacetyldioxim nikelnatý.



Chemikálie: diacetyldioxim (roztok v 1%ním ethanolu), konc CH₃COOH, NH₄OH (1:10), bromthymolová modř (aq)

Postup: Navážíme přesně 0,10 – 0,15 g vzorku nikelnaté soli. Navážka se rozpustí ve 100 ml destilované vody, roztok se okyselí 1 ml konc. kyseliny octové. Roztok se zahřeje k varu a sráží se za horka přibližně 15 ml 1%-ního ethanolickeho roztoku diacetyldioximu. Do reakční směsi přidáme 10 kapek indikátoru bromthymolová modř. Poté se přidává amoniak (1:10) do zmodrání roztoku (roztok je slabě cítit amoniakem). Roztok se sraženinou se nechá alespoň hodinu stát na teplém místě, pak se sraženina zfiltruje vysušeným a zváženým skleněným filtračním kelímkem (S4), promyje se horkou destilovanou vodou (50°C). Kelímek se suší při teplotě 130oC do konstantní hmotnosti a váží se diacetyldioxim nikelnatý. Provádí se dvě stanovení vedle sebe.

Výpočet:

$$\%Ni = \frac{m_{\text{vyvážky}}}{m_{\text{navážky}}} \cdot \frac{M_{r,Ni}}{M_{r,Ni(C_4H_7N_2O_2)_2}} \cdot 100$$

Úkol: Stanovte obsah niklu ve vzorku v hmotnostních procentech