

- **vplyv rozpúšťadla**

- **vplyv vlastných iónov**

- zníženie rozpustnosti zrazeniny
    - využíva sa pri zrážaní, kedy zvyšovaním koncentrácie jedného iónu v roztoku (využitím vhodnej soli), znížime rozpustnosť iného iónu (ión, ktorý chceme z roztoku vylúčiť), čím sa tento ión vylúči v podobe zrazeniny, ktorej súčin rozpustnosti sa prekročí ako prvý

- napr. pridávanie KCl do roztoku AgCl

$$K_{sAgCl} = 10^{-10} = [Ag^+][Cl^-]$$

$$[Ag^+] = [Cl^-] = 10^{-5}$$

po pridaní 1M KCl: (súčin rozpustnosti AgCl je stále konštantný)

$$[Ag^+][Cl^-] = 10^{-10} \quad [Ag^+].1 = 10^{-10} \quad [Ag^+] = 10^{-10}$$

- **vplyv cudzích iónov**

- zvýšenie rozpustnosti zrazeniny
    - koncentrácia solí v roztoku ovplyvní I (iónovú silu), s ňou sa menia  $\gamma$  (klesajú), čo má za následok zvýšenie rozpustnosti

- **maskovanie** pri zrážaní – používajú sa maskovacie činidlá (pevne viažu, a tým maskujú neželaný ión)

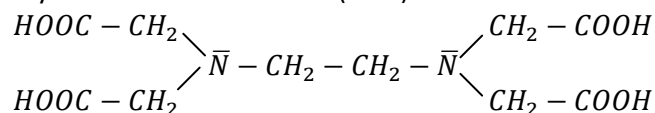
#### 4. Komplexotvorné reakcie

- **$M + nL \rightarrow ML_n$**

- n – koordinančné číslo
  - M – centrálny atóm (kov)
  - L – ligand

- elektroneutrálne **cheláty** (centrálny atóm je viazaný v kruhu)

- málo rozpustné vo vode
  - napr. kyselina etyléndiammintetraoctová (edta)



- **konštantu stability**

- vyjadruje stabilitu celého komplexu

- $\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$

- keďže sa jedná o **konzekutívnu (postupnú) reakciu**:

- $M + L \rightarrow ML$   $k_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$  (parciálne konštanty stability)

- $ML + L \rightarrow ML_2$   $k_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}$

- $ML_{n-1} + L \rightarrow ML_n$   $k_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}$

- celková konštantu stability:  $\beta_n = k_1 \cdot k_2 \cdot \dots \cdot k_n$

- čím je hodnota  $\beta_n$  väčšia, tým je komplex stabilnejší, a potom  $[M]$  v roztoku je malá

- vyjadrenie cez:  $pM = -\log[M]$

- pH má výrazný vplyv na stabilitu komplexov, keďže L sa správa ako zásada

- **využitie:**
  - na dôkaz iónov (dôkazové reakcie)
  - maskovacie reakcie (eliminácia vplyvu nežiaducich iónov)
  - pri stanovení analytov (v komplexometrii)

## Chemická analýza a jej schéma

- má 4 fázy:
  - odber a úprava vzorky
  - separácia (izolácia látky/analytu)
  - dôkaz a stanovenie
  - spracovanie výsledkov (štatistika)

### Odber vzorky

- správny výsledok analýzy možno dosiahnuť len z **priemernej vzorky**
  - vzorky odoberáme z rôznych miest a môžu byť *s*, *l*, *g*
  - pre **pevnú vzorku** napr. navrtanie dier (piliny), zomletie (v mlyne, trecej miske), **krížové delenie (kvartovanie)**, preosievanie, drvenie



(kvartovanie – vzorky na protíahlých stranách sa spoja)

- pevná vzorka sa odoberá do papierových vrecúšok, sklenených prachovnic
- **kvapalná vzorka** sa odoberá do zábrusných fliaš, vždy z viacerých miest, a premieša sa
- **plynná vzorka** sa odoberá pomocou vzorkovacích pipiet, do aspirátorov (uzatvárací roztok, nesmie reagovať so vzorkou)

### Uvedenie vzorky do roztoku

- rozpúšťanie vo vode (za zníženej, zvýšenej teploty)
- rozpúšťanie v zriedených, koncentrovaných kyselinách (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) a ich zmesiach (lúčavka kráľovská)
  - **lúčavka kráľovská** (HNO<sub>3</sub> : HCl = 1 : 3)
 
$$3\text{HCl} + \text{HNO}_3 = \text{NOCl} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
 (nitrozylchlorid sa taktiež rozkladá na chlór)
    - CoS, HgS, NiS – rozpustné len v lúčavke kráľovskej na príslušné chloridy
- rozklad tavením, sintráciou (spekanie), čím sa získavajú zlúčeniny rozpustné vo vode, príp. kyselinách
  - **tavenie**
    - prebieha v téglikoch z Pt, Ni, ZrO<sub>2</sub>, oceľ za vyšších teplôt
      - téglik nesmie reagovať so vzorkou
    - môže byť:
      - **alkalické (zásadité)** – využíva sa pre kyslé zložky vzorky
        - **alkalicko-uhličitanové**
          - v Pt téglikoch (ako tavidlo sa používa Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) pri t = 700 – 900°C
          - napr.  $\text{BaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{BaCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
        - **alkalicko-lúhové**

- (tavidlo KOH, NaOH) pri  $t = 500 - 600^{\circ}\text{C}$
  - napr. bauxit, karbidy, sulfidy
- **alkalicko-oxidačné**
  - (tavidlo  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ , NaOH +  $\text{Na}_2\text{O}_2$ )
  - napr. Cr, Mo, W
- **alkalicko-redukčné**
  - (tavidlo NaOH + KCN,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{S}$ )
  - napr. Sn, Sb, As
  - vyredukované kovy sa potom rozpúšťajú v kyseline
- **kyslé**
  - používa sa pre zásadité zložky vzorky
  - (tavidlo  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ )
- **spekanie**
  - uskutočňuje sa pod teplotou topenia príslušného tavidla
  - napr. Fe, Mo, silikáty
  - využíva sa v hutníctve a metalurgii

#### Zakoncentrovanie vzorky

- cieľom je zvýšenie koncentrácie analytu v roztoku
- pre mikrozložky ležiace pod medzou detekcie a stanovenie
- skoncentrovanie do malého objemu (chromatografia, separačné metódy – destilácia, extrakcia, odparovanie rozpúšťadla...)

#### Predbežné (orientačné) skúšky

- **zmeny pri zahrievaní** (v banke, skúmavke s malým množstvom látky)
  - sublimácia (amónne, ortuťnaté soli)
  - topenie, praskanie (v dôsledku dehydratácie), uvoľňovanie plynu, zuhoľnatenie
  - bez zmien
- **skúšky v plameni**
  - Pt-drôtik namočený v HCl sa vyžíha kvôli vyčisteniu
  - namočí sa do vzorky a strčí do plameňa
  - pozoruje sa farebná zmena plameňa
    - Rb, Cs, K – fialové
    - Sr, Li – karmínovočervené
    - Ba, Tl, Cu – zelené
    - Na – žlté
- **perličkové skúšky**
  - očko rozžeraveného Pt drôtika naplní hrudkou bórxu a taví sa v plameni, kým nevznikne kvapka skloviny
  - po ochladení sa na perličku zachytí malé množstvo skúmanej látky a perlička sa taví v oxidačnom a potom v redukčnom plameni
  - podľa farby perličky sa určí kov vo vzorke

#### Zrážanie

- pôsobením zrážacieho činidla dôjde k vylúčeniu analytu vo forme zrazeniny
- **podmienky zrážania:**
  - vhodná voľba zrážadla, vhodné pH a T
  - zrazenina musí byť filtrovateľná (kryštalická zrazenina)

- zrážanie musí prebehnúť kvantitatívne
- minimálna prítomnosť cudzích látok (premývanie zrazeniny)
- zrazenina môže byť:
  - **koloidná**
  - **amorfná**
  - **kryštalická** (najoptimálnejšia forma)
- **koprecipitácia**
  - spoluzrážanie, znečistenie zrazeniny – je negatívnym javom
  - môže sa jednať o:
    - **adsorpcia**
      - fyzikálno-chemická väzba na povrchu zrazeniny
      - prechádza sa zrážaním pri vyššej teplote
    - **oklúzia**
      - mechanické strhávanie nečistôt z roztoku pri tvorbe kryštálov
    - **indukované zrážanie**
      - vznik **zmesných kryštálov** (zabudovanie iónov o rovnakej veľkosti ako zrážaný ión do kryštálovej mriežky)
  - dá sa jej zabrániť **rekryštalizáciou** (zrenie zrazeniny)

#### Filtrácia, premývanie

- oddelenie tuhej fázy od kvapaliny v roztoku
- na filtráciu sa využívajú
  - **filtračné papiere**
    - môžu mať rôznu veľkosť pórov
    - môžu byť popolové alebo bezpopolové (používajú sa v gravimetrii a zhoria na nič)
  - **tégliky s poréznym dnom (fritou)**
- **dekantácia**
  - premývanie zrazeniny v kadičke (vhodným roztokom, aby nedošlo k rozpusteniu zrazeniny)
- **kvedlovanie**
  - stieranie zrazeniny zo stien sklenených nádob
  - robí sa pomocou sklenej tyčinky ukončenej gumou

#### Odparovanie, odkurovanie

- odparenie rozpúšťadla do sucha
- slúži na zakoncentrovanie analytu v porcelánovej miske
  - robí sa v kúpeľoch (vodný, olejový, pieskový)

#### Sušenie žíhanie

- sušenie – zbavenie od zvyškov vody
- žíhanie – izolovaná forma zrazeniny sa prevedie na formu, ktorá je stechiometricky presne definovaná

#### **Kvalitatívna analýza katiónov**

- je založená na vzniku ťažko rozpustných alebo nerozpustných solí (zrazenín), ktoré nie sú rozpustné vo vode, kyselinách, zásadách

- **analytická reakcia**

- chemická reakcia sprevádzaná výraznou zmenou fyzikálnych vlastností
- musí byť jednoduchá, rýchla, citlivá a charakteristická pre daný ión
- podľa selektivity sa delia na:
  - **skupinové**
    - dôkaz skupiny iónov s podobnými vlastnosťami
  - **selektívne**
    - pre obmedzený počet iónov
  - **špecifické**
    - za daných podmienok dokazujú len 1 ión
    - napr.  $Ni^{2+}$  v prostredí  $NH_4OH$  + Čugajevovo činidlo (1% etanolový roztok diacetyldioxímu) – vytvorí sa jahodovočervená zrazenina alebo  $I_3^-$  + amyláza – modrofialové sfarbenie

### Frezeniova sústava delenia katiónov (sulfidový spôsob delenia katiónov)

- vznikajú sulfidy nerozpustné v kyselinách,  $NH_4OH$  a sulfidy rozpustné vo vode

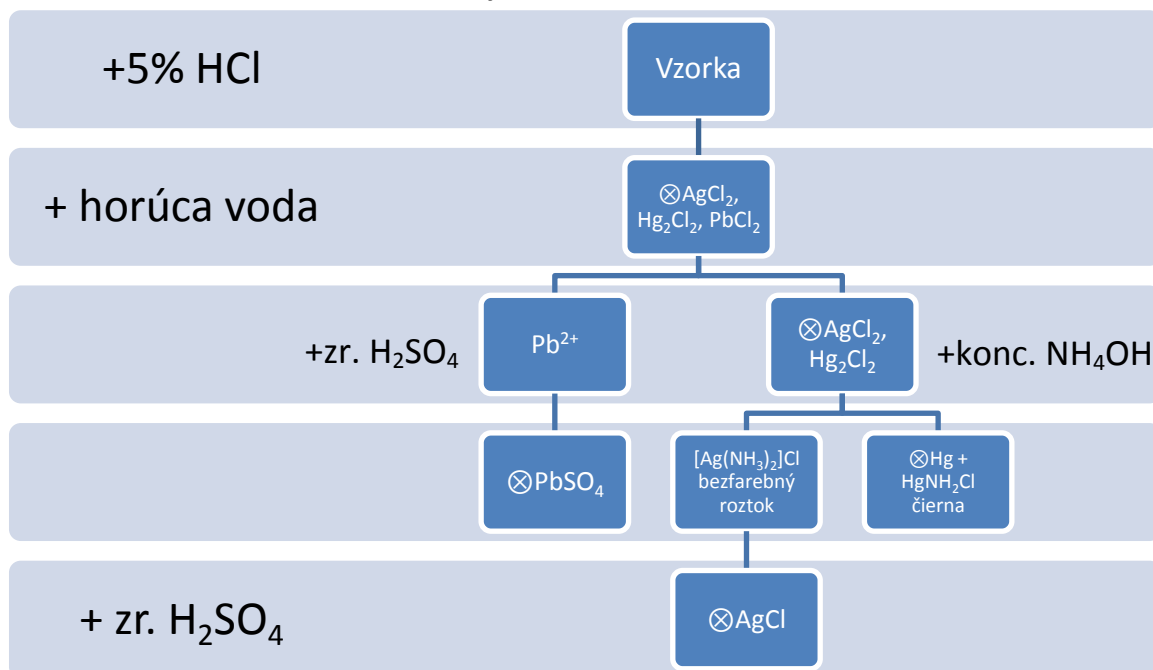
Trieda	Katióny	Skupinové činidlo
I.	$Ag^+, Hg_2^{2+}$ (dimér – ortuťný katión), $Pb^{2+}, Tl^+$	zriedená HCl (1:1) za studena
II.	delenie na základe rozpustnosti v polysulfide amónnom A – nerozpúšťajú sa, B – rozpúšťajú sa	
A	$Hg^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}$	plynný sulfán $H_2S$ v kyslom prostredí (konc. HCl)
B	$As^{3+/5+}, Sb^{3+/5+}, Sn^{2+/4+}$ ( $W^{3+/6+}, Mo^{3+/6+}, V^{3+/4+/5+}$ )	
III.	$Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+/3+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, Zn^{2+}$	sulfid amónny $(NH_4)_2S$ v amoniakálnom prostredí $NH_4OH$
IV.	$Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}$	$(NH_4)_2CO_3$
V.	$Mg^{2+}, Li^+, Na^+, K^+, NH_4^+$ (dokazuje sa ako prvé!) ( $Rb^+, Cs^+$ )	bez skupinového činidla

- sulfidy I. – III. triedy nie sú rozpustné vo vode
  - I. a II. separujeme od III. na základe rozdielnych  $K_s$  sulfidov (I. a II.  $K_s < 10^{-25}$ , III.  $K_s > 10^{-25}$ )
  - vyzrážanie sa reguluje hodnotou pH:
 
$$H^+ \rightleftharpoons H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-} + OH^-$$
    - v kyslom prostredí  $[S^{2-}]$  klesá – vyzrážanie I. a II. triedy katiónov
    - v zásaditom prostredí  $[S^{2-}]$  stúpa – vyzrážanie III. triedy katiónov
  - katióny I. a II. triedy sa od seba oddelia vytvorením nerozpustných chloridov I. triedy
- sulfidy IV. a V. triedy sú rozpustné vo vode

#### I. trieda katiónov

- $Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}, Tl^+$
- **skupinové činidlo:** zriedená HCl (1:1)
- **reakcie so skupinovým činidlom:**
  - $AgNO_3 + HCl = AgCl + HNO_3$  **biela tvarohovitá zrazenina**
  - $Hg_2(NO_3)_2 + 2HCl = Hg_2Cl_2 + 2HNO_3$  **biela hodvábná zrazenina**

- $Pb(NO_3)_2 + 2HCl = \underline{PbCl_2} + 2HNO_3$       **biela kryštalická zrazenina**
  - po pridaní horúcej vody – pravý roztok, po ochladení – zrazenina
- reakcie s koncentrovaným  $NH_4OH$ :**
  - $\underline{AgCl} + 2NH_4OH = [Ag(NH_3)_2]Cl + 2H_2O$       **rozpustí sa** (bezfarebný roztok)
  - $\underline{Hg_2Cl_2} + 2NH_4OH = HgNH_2Cl + \underline{Hg} + NH_4Cl + 2H_2O$       **čierna zrazenina**
  - $\underline{PbCl_2} + 2NH_4OH = \emptyset$       **nereaguje** (bez zmeny)
- reakcie s  $KI$ :**
  - $AgNO_3 + KI = \underline{AgI} + KNO_3$       **žltá zrazenina**
  - $Hg_2(NO_3)_2 + 2KI = \underline{Hg_2I_2} + 2KNO_3$       **špinavo zelená zrazenina**  
 $Hg_2I_2 = HgI_2 + \underline{Hg}$       **oranžová a čierna**  
    - $HgI_2 + 2KI \rightarrow K_2[HgI_4]$       **bezfarebný roztok** (žltý nádych)  
Nesslerovo činidlo – dôkaz  $NH_4^+$
  - $Pb(NO_3)_2 + 2KI = \underline{PbI_2} + 2KNO_3$       **žltá zrazenina**
- reakcie s  $H_2S$ :**
  - $2AgNO_3 + H_2S = \underline{Ag_2S} + 2HNO_3$       **čierna zrazenina**
  - $Hg_2(NO_3)_2 + H_2S = \underline{HgS} + \underline{Hg} + 2HNO_3$       **čierna zrazenina**
  - $Pb(NO_3)_2 + H_2S = \underline{PbS} + 2HNO_3$       **čierna zrazenina**
- špecifické reakcie:**
  - $2AgNO_3 + K_2Cr_2O_7 = \underline{Ag_2Cr_2O_7} + 2KNO_3$       **červenohnedá zrazenina**
  - $Hg_2(NO_3)_2 + SnCl_2 + 2HCl = \underline{Hg} + 2HNO_3 + SnCl_4$       **čierna zrazenina**
  - $Pb(NO_3)_2 + (NH_4)_2SO_4 = \underline{PbSO_4} + 2NH_4NO_3$       **biela zrazenina**
- schéma delenia katiónov I. triedy:**



## II. trieda katiónov

- A:**  $Hg^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}$ 
  - sulfidy nerozpustné v  $(NH_4)_2S_x$
- B:**  $As^{3+/5+}, Sb^{3+/5+}, Sn^{2+/4+}$  ( $W^{3+/6+}, Mo^{3+/6+}, V^{3+/4+/5+}$ )

- sulfidy rozpustné v  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$
- **skupinové činidlo:** plyný sulfán  $\text{H}_2\text{S}$  v kyslom prostredí (konc.  $\text{HCl}$ )
- vodné roztoky  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$  hydrolyzujú a tvoria **biele** zrazeniny
  - $\text{SbCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCl} + \text{SbOCl}$
  - $\text{BiCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCl} + \text{BiOCl}$
- **reakcie so skupinovým činidlom**
  - $2\text{AsCl}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = 6\text{HCl} + \text{As}_2\text{S}_3$  (silne kyslé prostredie) **žltá** zrazenina  
rozpustnosť v polysulfidoch:  
 $2\text{As}_2\text{S}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_5 + 5(\text{NH}_4)_2\text{S} = 4(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$   
 $2(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4 + 6\text{HCl} = 3\text{H}_2\text{S} + 6\text{NH}_4\text{Cl} + \text{As}_2\text{S}_5$  **žltá**
  - $\text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{S} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CdS}$  **kanárikovo žltá** zrazenina (možno považovať za špecifickú reakciu)
  - $\text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{HCl} + \text{HgS}$  **čierna** zrazenina  
rozpustná len v lúčavke kráľovskej:  
 $\text{HgS} + 6\text{HCl} + 2\text{HNO}_3 = 3\text{HgCl}_2 + 3\text{S} + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$  **dokazuje sa**
  - $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{S} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuS}$  **čierna** zrazenina  
 $3\text{CuS} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{S} + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$  **dokazuje sa**
  - $2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{S} = 6\text{HNO}_3 + \text{Bi}_2\text{S}_3$  **hnedočierna** zrazenina
  - $2\text{SbCl}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = 6\text{HCl} + \text{Sb}_2\text{S}_3$  (kyslé prostredie) **oranžová** zrazenina
  - $\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{HCl} + \text{SnS}$  (kyslé prostredie) **svetlohnedá** zrazenina
- **reakcie s KI:**
  - $\text{Cd}^{2+}$  a II.B nezráža
  - $\text{HgCl}_2 + 2\text{KI} = 2\text{KCl} + \text{HgI}_2$  **oranžovočervený** roztok  
 $\text{HgI}_2 + 2\text{KI} = \text{K}_2[\text{HgI}_4]$  Nesslerovo činidlo
  - $2\text{CuSO}_4 + 4\text{KI} = 2\text{CuI} + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2$  **biela** zrazenina + **hnedočervený** roztok
  - $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{KI} = 3\text{KNO}_3 + \text{BiI}_3$  **hnedá** zrazenina  
 $\text{BiI}_3 + \text{KI} = \text{K}[\text{BiI}_4]$  **žltý** roztok  
 $\text{BiI}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{BiOI} + 2\text{HI}$  **červená** zrazenina
- **reakcie s  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ :**
  - nezráža II.B triedu, len II.A
- **reakcie s  $\text{KSCN}$  ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ):**
  - $\text{HgCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{SCN} = 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Hg}(\text{SCN})_2$  **biela** zrazenina  
 $\text{Hg}(\text{SCN})_2 + 2\text{NH}_4\text{SCN} = (\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$  **Monteguiho činidlo** (pri špecifických reakciách  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Zn}^{2+}$ )
- **reakcie s KOH:**
  - $\text{CuSO}_4 + 2\text{KOH} = \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4$  **modrá** zrazenina  
varom:  $\text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$  **čierna** zrazenina
  - $\text{CdSO}_4 + 2\text{KOH} = \text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4$  **biela** zrazenina
  - $\text{BiCl}_3 + 3\text{KOH} = \text{Bi}(\text{OH})_3 + 3\text{KCl}$  **biela** zrazenina