

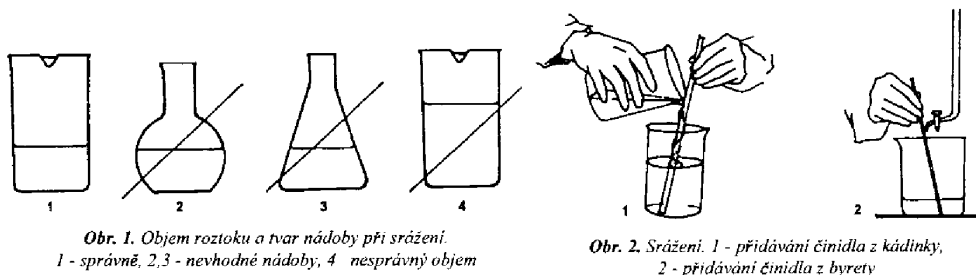
# Gravimetrie

## Úvod

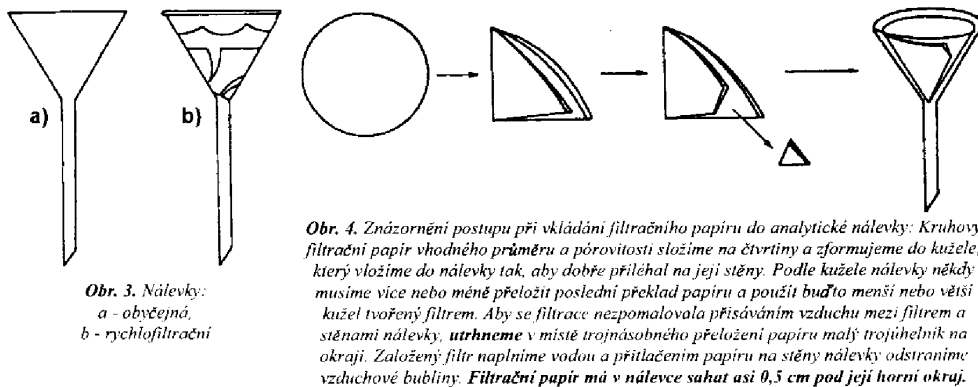
Základem vážkové analýzy je vyloučení určované látky ve formě málo rozpustné sloučeniny a její převedení na sloučeninu přesně definovanou, která se váží. Navážka vzorku se po převedení do roztoku a úpravě reakčních podmínek (objem, teplota, pH...) sráží vhodným srážedlem. Vyloučená sraženina se zbaví stržených nečistot a matečného louhu sérií operací, z nichž nejběžnější je zrání, dekantace, filtrace a promývání na filtru. Izolovaná sraženina (**srážená forma**, požadavkem je nepatrná rozpustnost ve vodě a tvorba dobře filtrovatelné sraženiny) se převede na sloučeninu přesně definovanou (**važitelná forma**, jednotné složení, odolnost pro vlhkosti, pokud možno vysoká molekulová hmotnost) sušením nebo žíháním. **Pokud má gravimetrie přinášet přesné a správné výsledky, je důležitá velká pečlivost a správná technika provedení celého postupu stanovení.**

## Schematické znázornění jednotlivých kroků při gravimetrii

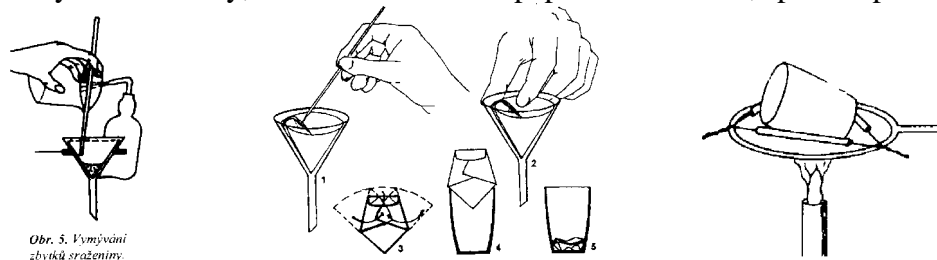
### 1. Správný postup srážení



### 2. Skládání filtračního papíru pro filtracei



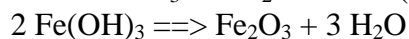
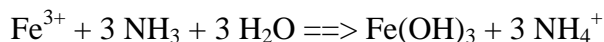
### 3. Výmývání zbytků sraženiny, skládání filtračního papíru do kelímku, správná poloha kelímku



## Stanovení železité soli jako Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### Princip:

Roztok železité soli se za horka a za přítomnosti NH<sub>4</sub>Cl sráží zředěným amoniakem. Vyloučený hydroxid železitý se odfiltruje a žiháním převede na Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, který se váží:



### Poznámky:

Železo se nesráží jako Fe(OH)<sub>3</sub>, ale jako nestechiometrická sloučenina, jejíž složení závisí na podmínkách srážení (zvláště pH, ale i na počáteční koncentraci Fe<sup>3+</sup> atd.). Proto nestačí pouhé vysušení sraženiny, ale je nutné ji žiháním převést na Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. V průběhu spalování na filtru se Fe<sup>III</sup> částečně redukuje na Fe<sup>II</sup>, který je nutné převést zpátky na Fe<sup>III</sup> (jinak dochází k negativní chybě). Toho lze dosáhnout delším žiháním za přístupu vzduchu (kyslíku).

Kelímky jsou před začátkem cvičení žihány v muflové peci při 850°C a před vážením je třeba je nechat zchladnout asi půl hodiny v exikátoru.

### Pracovní postup:

Ke vzorku Fe<sup>3+</sup> soli v 50 ml odměrné baňce přidáme asi 5 kapek koncentrované HNO<sub>3</sub>, doplníme po značku a řádně promícháme. Ke stanovení odpipetujeme 20 ml vzorku (aliquotní díl, který se bude gravimetrotvat) do kádinky přiměřeného objemu (250 ml). Přikápneme 1 ml konc. HNO<sub>3</sub> a zahřejeme k varu (tím se veškeré železo zoxiduje na Fe<sup>3+</sup>). Roztok dále zředíme destilovanou vodou na 1/3 jmenovitého objemu kádinky, přidáme 10 ml připraveného roztoku NH<sub>4</sub>Cl (koncentrace 8 g na 15 – 20 ml vody), zahřejeme a za stálého míchání srážíme zředěným amoniakem (zř. 1:5), až je ze směsi slabě cítit (obvykle postačuje 9-10 ml). Po kvantitativním vyloučení hydroxidu železitého roztok se sraženinou zahříváme (téměř k varu nebo na vodní lázni) až dojde ke sbalení sraženiny. Poté za horka opakovaně dekantujeme (cca 3x) horkým 1% amoniakálním roztokem NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (vyšší teplota a přítomnost dusičnanu amonného zabraňují přechodu sraženiny na koloidní formu) a pak převedeme sraženinu na filtrační papír (tzv. červená páska – největší pórovitost filtračního papíru, což je pro filtraci Fe(OH)<sub>3</sub> postačující). Sedlinu na filtru promýváme horkým roztokem NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Sedlina je promyta tehdy, jestliže 5 ml filtrátu slabě okyseleného kyselinou dusičnou se ve zkumavce nezakalí po přidavku AgNO<sub>3</sub> (tj. neobsahuje ionty Cl<sup>-</sup>, které by způsobovaly negativní chybu tvorbou těkavého FeCl<sub>3</sub>). Filtr se sedlinou vyjmeme z nálevky a položíme na 3x přeložený filtrační papír a překryjeme dalším kusem 3x přeloženého filtračního papíru. Tímto způsobem vymačkáme z filtrovaného vzorku vodu. Dále filtrační papír se vzorkem předepsaným způsobem sbalíme a vložíme do porcelánového kelímku (který byl předtím vyžihán do konstantní hmotnosti). Vzorek v kelímku předepsaným způsobem spálíme a vyžiháme (nejsprávnější postup je žihání do konstantní hmotnosti, zde z časových důvodů žiháme půl hodiny) a dáme žihat na další půl hodiny do muflové pece zahřáté na 850°C. Po ukončení žihání dáme kelímek vychladnout (asi půl hodiny) do exikátoru (pozor, kleště je třeba před manipulací s kelímekem nahřát, aby kelímek nepraskl). Po vychladnutí kelímek zvážíme na stejných vahách, na kterých jsme vážili kelímek prázdný a vypočteme obsah Fe.

Výsledek přepočteme na obsah v odměrné baňce.

M (Fe) = 55,85 g/mol; M (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 159,70

## Stanovení niklu ve formě dimethylglyoximátu nikelnatého

### Princip

Soli nikelnaté se vylučují v amoniakálním prostředí alkoholickým roztokem dimethylglyoximu jako červený dimethylglyoximát nikelnatý chelátové struktury, který se po vysušení váží.

### Poznámka:

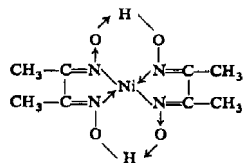
Při tomto stanovení budeme pracovat s celým vzorkem v kádince najednou. **Neprovádí** se tedy doplnění do definovaného objemu a odebrání alikvotní části vzorku. Kelímek s fritou je před stanovením důkladně vysušen v sušárně (120°C) a je třeba jej prázdný zvážit !

### Pracovní postup:

Vzorek v kádince se zředí destilovanou vodou (přibližně na 1/3 jmenovitého objemu kádinky) a roztok se zahřeje přibližně na 60 – 70°C. Přidá se několik kapek alkoholického roztoku bromthymolové modři a srážíme 1% roztokem dimethylglyoximu (asi 20 ml). Ihned neutralizujeme přikapáváním zředěného NH<sub>3</sub> (1:1), až je z roztoku slabě cítit a indikátor (bromthymolová modř) změní barvu na modrou. Tyčinku, kterou mícháme roztok nesmíme vyndávat z kádinky ! Sraženinu necháme usadit a opatrným přídavkem srážedla se přesvědčíme, že sraženina již nevzniká. Směs pak opatrně zahříváme asi 1 hodinu (roztok nesmí vařit, je možno použít vodní lázeň). Zpočátku uniká ethanol, který způsobuje vzlínání roztoku po stěnách a pění sraženiny u hladiny. Proto na počátku zahřívání (asi 10 minut) nestíráme sraženinu ze stěn a roztok nemícháme a i později omezíme míchání spíše jen na rozrušení pěny na hladině. Po zahřívání necháme roztok vychladnout na 50°C a sraženinu izolujeme filtrací přes kelímek S3 – S4 s fritou předtím vysušenou v sušárně do konstantní hmotnosti. Sraženinu promyjeme teplou vodou a nakonec 20% roztokem ethylalkoholu. Kelímek se sraženinou sušíme při teplotě 120°C asi 1 hodinu (optimálně do konstantní hmotnosti). Kelímek zvážíme a hmotnostní diferenci přepočteme na obsah nikelnatých iontů ve vzorku.

$$M(\text{Ni}) = 58,69 \text{ g/mol}; M[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2] = 288,92 \text{ g/mol}$$

### Struktura dimethylglyoximátu nikelnatého



### Literatura

1. A. Berka a kol. Příručka k praktiku z kvantitativní analytické chemie, Skripta Univerzity Karlovy, Praha 1982.
1. J. Fogl a kol., Návody pro laboratorní cvičení z analytické chemie, skripta VŠChT, Praha 2000 (ISBN 80-7080-291-X, 1. vyd nebo 80-7080-393-2).
2. J. Havel a kol. Analytická chemie kvantitativní, skripta University Brno, 1982.
3. J. Zýka, Analytická příručka, I. a II. díl, 1988, SNTL Praha.
4. Z. Holzbecher, J. Churáček, Analytická chemie, SNTL, Praha 1987.
5. [http://webak.upce.cz/~kalch/add\\_on/navody/labanal1/labanal11.pdf](http://webak.upce.cz/~kalch/add_on/navody/labanal1/labanal11.pdf)
6. [http://ach.upol.cz/ulohy\\_ACH.php](http://ach.upol.cz/ulohy_ACH.php)
7. Z. Holzbecher a kol. Úvod do analytické chemie, skripta VŠChT Praha, SNTL, Praha 1985.

## Otázky a příklady k přípravě a zkoušení

1. Čemu odpovídá rozpustnost sedlin (sraženin) a jaká je její souvislost se součinem rozpustnosti (zjistěte součin rozpustnosti hydroxidu železitého)?
2. Jak se převádějí formy srážecí (vylučované) na formy k vážení?
3. Zjistěte jaká srážedla se užívají ke gravimetrickému stanovení hliníku, zinku a kobaltu. Jaká je vylučovaná forma a jaká je forma k vážení.
4. Zjistěte jaká srážedla se užívají ke gravimetrickému stanovení baria, stříbra a hořčíku. Jaká je vylučovaná forma a jaká je forma k vážení.
5. Jaká znáte anorganická činidla pro gravimetrická stanovení?
6. Jaká znáte organická činidla pro gravimetrická stanovení?
7. Popište proces stárnutí a zrání sedliny.
8. Popište, co znamená pojem koagulace, jaká je jeho souvislost s gravimetrií a jak jí dosahujeme.
9. Co je okluze a inkluze?
10. Popište proces vzniku sraženiny.
11. Jaké je rozložení teplot v plameni zemního plynu, který je využíván pro žíhání v gravimetrii?
12. Uveďte jaké zdroje chyb můžeme uvažovat při gravimetrickém stanovení.

## Počtení příklady

1. Kolik procent hliníku obsahuje lehká slitina, jestliže jsme při analýze kvantitativně izolovali z 0,2020 g vzorku 0,1050 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
2. Z navážky 0,6473 g směsi  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  a  $\text{NaNO}_3$  bylo kvantitativní analýzou získáno 0,1000 g  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ . Kolik procent Ag směs obsahuje?
3. Vzorek thiosíranu byl zoxidován na síran, který byl srážen roztokem chloridu barnatého. Bylo naváženo 0,2508 g vzorku a získáno 0,4710 g  $\text{BaSO}_4$ . Jaký je obsah  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ve vzorku?
4. Kolik slitiny obsahující 0,5000 % Mg musíme navážit, abychom při analýze získali 0,100g difosforečnanu hořečnatého?
5. Vzorek navlhle Mohrovy soli váží 0,5013 g a při analýze poskytne 0,0968 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Kolik procent  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  vzorek obsahuje?
6. Vzorek bezvodého síranu železitého o hmotnosti 0,4570 g byl rozpuštěn ve vodě, ionty železité byly vysráženy amoniakem jako  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  a po vyžíhání hydroxidu bylo získáno 0,1825 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Jaký je hmotnostní obsah železa ve vzorku síranu železitého?  
 $A_r(\text{Fe}) = 55,85$ ;  $M_r(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159,70$ .
7. Žíháním vzorku síranu železito-amonného se získalo 0,2108g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Jaký je procentický obsah  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  v 1,126 g vzorku?
8. Jaké množství krystalického síranu železito-amonného je třeba navážit, aby při srážení amoniakem a vyžíhání sraženiny vzniklo 0,1 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ?

9. Jaký objem hydroxidu amonného s obsahem 2,5% (m/m)  $\text{NH}_3$  ( $\rho = 0,9890 \text{ g cm}^{-3}$ ) je třeba na vysrážení hydroxidu železitého ze vzorku rudy o hmotnosti 0,5263 g , obsahující 12% (m/m) železa?
10. Ze vzorku vápence o hmotnosti 1,2456 g bylo získáno 0,0228 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1,3101 g  $\text{CaSO}_4$  a 0,0551 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Jaký je hmotnostní obsah Fe, CaO a MgO ve vápenci?
11. Vzorek kamence hlinito-draselného  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  o hmotnosti 1,421 g byl vysrážen na hydroxid hlinitý a ten byl vyžhán na oxid. Množství  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bylo 0,1410 g. Jaký je procentový obsah síry?
12. Chlorid barnatý dihydrát o hmotnosti 0,5078 g byl opatrně zahříván, aby se odstranila hydratovaná voda. Úbytek hmotnosti činil 0,0742 g. Jaký byl hmotnostní obsah  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  v původním vzorku?