

## GRAVIMETRIE

Základem vážkové analýzy je vyloučení stanovované látky ve formě málo rozpustné sloučeniny (srážená forma) a její převedení na sloučeninu přesně definovanou, která se následně zváží (važitelná forma).

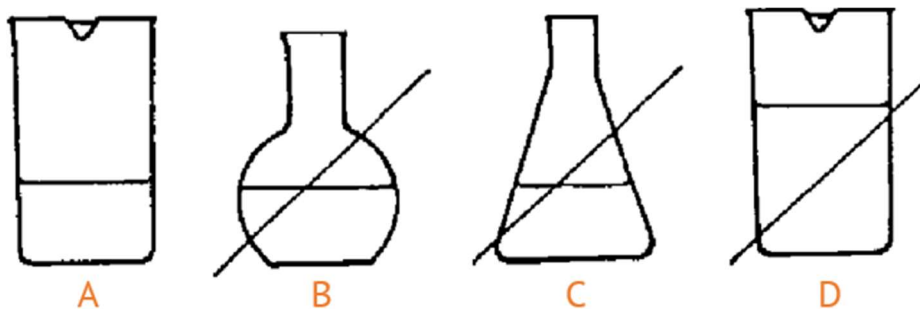
Vzorek o známé hmotnosti se po převedení do roztoku a úpravě reakčních podmínek (objem, teplota, pH...) sráží vhodným srážedlem. Vyloučená sraženina se zbaví stržených nečistot a matečného louhu sérií operací, z nichž nejběžnější je zrání, dekantace, filtrace a promývání na filtru. Izolovaná sraženina se převede na sloučeninu přesně definovanou sušením nebo žiháním.

### Požadavky na jednotlivé formy:

- srážená forma: nepatrná rozpustnost ve vodě a tvorba dobře filtrovatelné sraženiny
- važitelná forma: jednotné složení, odolnost pro vlhkosti, pokud možno vysoká molekulová hmotnost

Pokud má gravimetrie přinášet přesné výsledky, je důležitá velká pečlivost a správná technika provedení celého postupu stanovení.

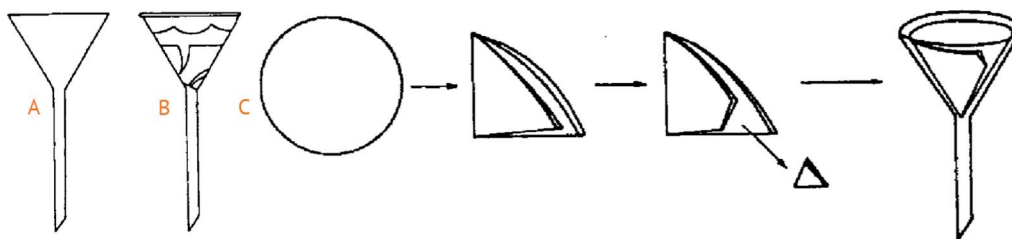
### Schematické znázornění jednotlivých kroků při gravimetrii



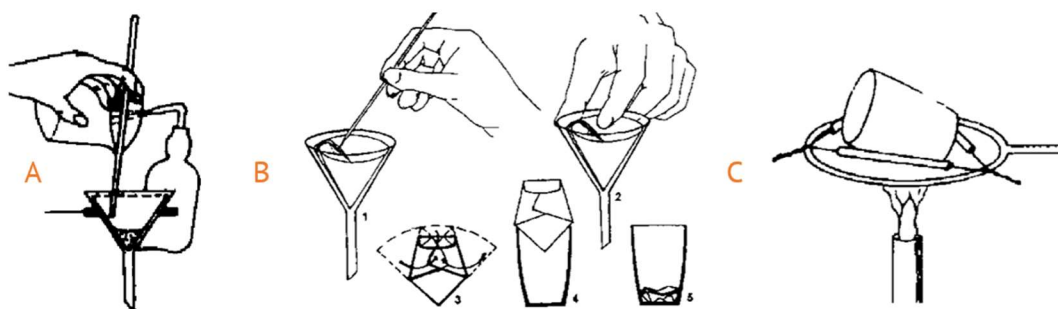
Obr. 1. Objem roztoku a tvar nádoby při srážení: (A) správně; (B, C) nevhodné nádoby; (D) nevhodný objem.



Obr. 2. Správný postup srážení: (A) přidávání činidla z kádinky; (B) přidávání činidla z byrety.



Obr. 3. Nálevky: (A) obyčejná; (B) rychlofiltrační; (C) znázornění postupu při vkládání filtračního papíru do analytické nálevky: kruhový filtrační papír vhodného průměru a pórovitosti složíme na čtvrtiny a zformujeme do kužele, který vložíme do nálevky tak, aby dobře přiléhal na její stěny. Filtrační papír má v nálevce sahat asi 0,5 cm pod její horní okraj. Aby se filtrace nezpomalovala přisáváním vzduchu mezi filtrem a stěnami nálevky, utrheme v místě trojnásobného přeložení papíru malý trojúhelník na okraji. Založený filtr naplníme vodou a přitlačením papíru na stěny nálevky odstraníme vzduchové bubliny.



Obr. 4. (A) Vymývání zbytků sraženiny; (B) skládání filtračního papíru do kelímku; (C) správná poloha kelímku při žihání.

## ÚKOL:

### Přístroje a pomůcky:

Kádinky, pipety, skleněná tyčinka, nálevka, filtrační papír, filtrační kelímek s fritou S3-S4, žihací kelímek, žihací kleště, odměrné baňky, vodní lázeň, muflová pec, sušárna, exsikátor, váhy

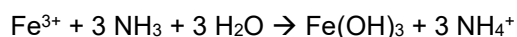
### Chemikálie:

20% ethanol, roztok železité soli, zředěný amoniak, koncentrovaná kyselina dusičná, roztok chloridu amonného, 1% amoniakální roztok  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , roztok nikelnaté soli, alkoholický roztok bromthymolové modři, 1% alkoholický roztok dimethylglyoximu

### A. Stanovení železité soli jako $\text{Fe}_2\text{O}_3$

#### Princip:

Roztok železité soli za horka a za přítomnosti  $\text{NH}_4\text{Cl}$  srážíme zředěným amoniakem. Vyloučený hydroxid železitý odfiltrujeme a žiháním převedeme na  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , který se váží:



### **Poznámka:**

Železo se nesráží jako  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , ale jako nestechiometrická sloučenina, jejíž složení závisí na podmínkách srážení (zvláště pH, ale i na počáteční koncentraci  $\text{Fe}^{3+}$  atd.). Proto nestačí pouhé vysušení sraženiny, ale je nutné ji žiháním převést na  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . V průběhu spalování na filtru se  $\text{Fe}^{3+}$  částečně redukuje na  $\text{Fe}^{2+}$ , který je nutné převést zpátky na  $\text{Fe}^{3+}$  (jinak dochází k negativní chybě). Toho lze dosáhnout delším žiháním za přístupu vzduchu (kyslíku).

Kelímky jsou před začátkem cvičení žihány v muflové peci při  $850\text{ }^\circ\text{C}$  a před vážením je třeba je nechat zchladnout asi půl hodiny v exsikátoru.

### **Postup:**

Ke vzorku  $\text{Fe}^{3+}$  soli v 50 ml odměrné baňce přidáme asi 5 kapek koncentrované  $\text{HNO}_3$ , doplníme destilovanou vodou po rysku a řádně promícháme. Ke stanovení odpipetujeme 20 ml vzorku (aliquotní díl, který se bude gravimetricky stanovovat) do kádinky přiměřeného objemu (250 ml). Přikápneme 1 ml koncentrované  $\text{HNO}_3$  a zahřejeme k varu (tím se veškeré železo zoxiduje na  $\text{Fe}^{3+}$ ). Roztok dále zředíme destilovanou vodou na 1/3 jmenovitého objemu kádinky, přidáme 10 ml připraveného roztoku  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (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 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  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (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  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  postačující). Sedlinu na filtru promýváme horkým roztokem  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Sedlina je promyta tehdy, jestliže 5 ml filtrátu slabě okyseleného kyselinou dusičnou se ve zkumavce nezakalí po přidavku  $\text{AgNO}_3$  (tj. neobsahuje ionty  $\text{Cl}^-$ , které by způsobovaly negativní chybu tvorbou těžkého  $\text{FeCl}_3$ ).

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 vyhřáté na  $850\text{ }^\circ\text{C}$ . Po ukončení žihání dáme kelímek vychladnout (asi na půl hodiny) do exsikátoru (pozor, čelisti kleští je třeba před manipulací s kelímkem nahřát, aby kelímek nepraskl). Po vychladnutí kelímek zvážíme na stejných vahách, na kterých jsme vážili kelímek prázdný a vypočteme obsah Fe.

Výsledek přepočteme na původní objem vzorku v odměrné baňce.

$M(\text{Fe}) = 55,85\text{ g mol}^{-1}$ ;  $M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159,70\text{ g mol}^{-1}$

## **B. 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:**

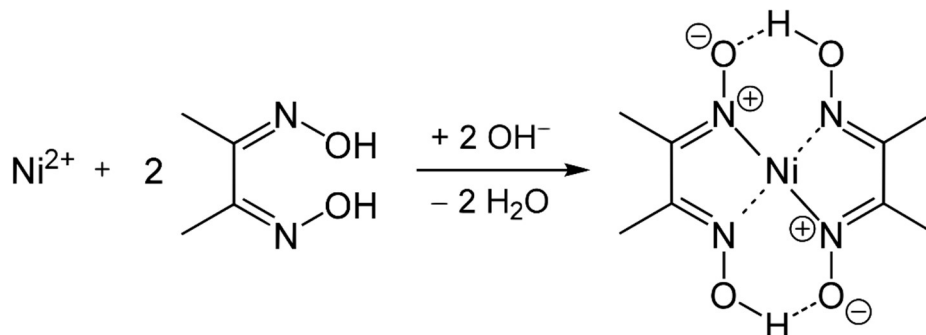
Při tomto stanovení budeme pracovat s celým vzorkem v kádince najednou. Neprovádí se tedy doplnění do definovaného objemu a odebrání aliquotní části vzorku. Filtrační kelímek s fritou je před stanovením důkladně vysušen v sušárně ( $120\text{ }^\circ\text{C}$ ) a je třeba jej prázdný zvážít.

### **Postup:**

Vzorek v kádince zředíme destilovanou vodou (přibližně na 1/3 jmenovitého objemu kádinky) a roztok zahřejeme přibližně na  $60\text{--}70\text{ }^\circ\text{C}$ . Přidáme několik kapek alkoholického roztoku bromthymolové modři a srážíme 1% roztokem dimethylglyoximu (asi 20 ml). Ihned neutralizujeme přikapáváním zředěného amoniaku (1:1), až je z roztoku slabě cítit a indikátor (bromthymolová modř) změní barvu na modrou.

Tyčinku, kterou mícháme roztok, nesmíme vytahovat 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 s fritou S3-S4 předtím vysušenou v sušárně do konstantní hmotnosti. Sraženinu promyjeme teplou vodou a nakonec 20% roztokem ethanolu. 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.

$M(\text{Ni}) = 58,69 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $M[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2] = 288,92 \text{ g mol}^{-1}$



Obr. 5. Reakce vzniku dimethylglyoximátu nikelnatého.

## OTÁZKY:

1. Jak se převádějí formy srážecí (vylučované) na formy k vážení?
2. Zjistěte, jaká srážedla se užívají ke gravimetrickému stanovení hliníku, zinku a kobaltu. Jaká je vylučovaná forma a jaká je forma k vážení.
3. Zjistěte, jaká srážedla se užívají ke gravimetrickému stanovení barya, stříbra a hořčíku. Jaká je vylučovaná forma a jaká je forma k vážení.
4. Jaká znáte anorganická činidla pro gravimetrická stanovení?
5. Jaká znáte organická činidla pro gravimetrická stanovení?
6. Popište proces stárnutí a zrání sedimentu.
7. Popište, co znamená pojem koagulace, jaká je jeho souvislost s gravimetrií a jak jí dosahujeme.
8. Co je okluze a inkluze?
9. Popište proces vzniku sraženiny.
10. Uveďte, jaké zdroje chyb můžeme uvažovat při gravimetrickém stanovení.

## 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 BaSO<sub>4</sub>. Jaký je obsah Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O ve vzorku?
4. Kolik slitiny obsahující 0,5000 % Mg musíme navážít, abychom při analýze získali 0,100 g difosforečnanu hořečnatého?
5. Vzorek bezvodého síranu železitého o hmotnosti 0,4570 g byl rozpuštěn ve vodě, ionty železité byly vysráženy amoniakem jako Fe(OH)<sub>3</sub> a po vyžhání hydroxidu bylo získáno 0,1825 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Jaký je hmotnostní obsah železa ve vzorku síranu železitého?  $A_r(\text{Fe}) = 55,85$ ;  $M_r(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159,70$ .
6. Žháním vzorku síranu železnato-amonného se získalo 0,2108g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Jaký je procentuální obsah (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O v 1,126 g vzorku?
7. Jaké množství krystalického síranu železito-amonného je třeba navážít, aby při srážení amoniakem a vyžhání sraženiny vzniklo 0,1 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>?
8. Ze vzorku vápence o hmotnosti 1,2456 g bylo získáno 0,0228 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,3101 g CaSO<sub>4</sub> a 0,0551 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Jaký je hmotnostní obsah Fe, CaO a MgO ve vápenci?
9. Vzorek kamence hlinito-draselného K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·24H<sub>2</sub>O o hmotnosti 1,421 g byl vysrážen na hydroxid hlinitý a ten byl vyžhán na oxid. Množství Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bylo 0,1410 g. Jaký je procentový obsah síry?
10. 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 BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O v původním vzorku?

---

## REFERENCE

A. Hercegová a kol.: Praktikum z analytické chemie. Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, 2011.

<https://en.m.wikipedia.org/wiki/File:Ni-Dimethylglyoxime-complex.svg>

A. Berka a kol.: Příručka k praktiku z kvantitativní analytické chemie. Skripta Univerzity Karlovy, Praha 1982.

J. Fogl a kol.: Návod pro laboratorní cvičení z analytické chemie. Skripta VŠChT, Praha 2000 (ISBN 80-7080-291-X, 1. vyd nebo 80-7080-393-2).

J. Havel a kol.: Analytická chemie kvantitativní. Skripta Univerzity Brno, 1982.

J. Zýka: Analytická příručka, I. a II. Díl. SNTL, Praha 1988.

Z. Holzbecher, J. Churáček: Analytická chemie. SNTL, Praha 1987.

<https://ach.upol.cz/ucebnice/>

Z. Holzbecher a kol.: Úvod do analytické chemie. Skripta VŠChT Praha, SNTL, Praha 1985.