

Obsah

Kratky organických činidel (ligandů, rozpouštědel)	12
Použité symboly	15
Úvod	19
1.1 Vývoj použití organických činidel	20
1.2 Reaktivnost organických činidel	21
Komplexní sloučeniny	22
1.3 Literatura	26

TEORETICKÁ ČÁST

2. Vlastnosti a struktura organických činidel a jejich sloučenin s kovy	30
2.1 Úvod	30
2.2 Povaha vazby v komplexech	30
2.2.1 Vývoj názorů na povahu vazby	30
2.2.2 Elektronová struktura atomu	31
2.2.3 Elektronová struktura molekul	39
2.2.4 Teorie ligandového pole	40
2.2.5 Teorie molekulárních orbitalů	47
2.2.6 Symetrie molekul	50
2.2.7 Literatura	51
2.3 Stereochemie organických činidel a jejich kovových komplexů	51
2.3.1 Úvod	51
2.3.2 Vliv iontu kovu na stereochemii komplexů	52
2.3.3 Vliv ligandu, resp. donorového atomu	54
2.3.4 Literatura	55
2.4 Izomerie organických činidel a jejich komplexů s kovy	55
2.4.1 Úvod	55
2.4.2 Geometrická izomerie	56
2.4.3 Optická izomerie	58
2.4.4 Jiné typy izomerie komplexů a organických činidel	60
2.4.5 Tautomerie	60
2.4.6 Literatura	61
2.5 Světelná absorpce organických činidel a jejich komplexů	61
2.5.1 Úvod	61

2.5.2	Elektronová absorpční spektra	63
	Intenzita absorpčních pásů	66
	Chromofory	67
	Analytický významné pásy	78
2.5.3	Optická aktivita	78
2.5.4	Infračervená spektra	81
2.5.5	Literatura	84
2.6	Luminiscence organických činidel a jejich komplexů	85
2.6.1	Úvod	85
2.6.2	Teorie fotoluminiscence	85
	Fluorescence	86
	Fosforescence	87
	Zhášení luminiscence	87
	Fluorescenční a excitační (aktivační) spektra	88
	Luminiscence roztoků	89
	Luminiscence tuhých látek	90
2.6.3	Fotoluminiscence organických látek a jejich kovových komplexů	91
	Organické sloučeniny	91
	Kovové komplexy organických činidel	92
2.6.4	Chemiluminiscence	99
2.6.5	Literatura	100
2.7	Rozpustnost organických činidel a jejich komplexů	100
2.7.1	Vlastnosti rozpouštědel	101
	Voda	101
	Organická rozpouštědla	102
2.7.2	Interakce mezi rozpouštěnou látkou a rozpouštědlem	102
2.7.3	Požadavky na rozpustnost organických činidel a komplexů	103
2.7.4	Literatura	105
2.8	Studium struktury kovových komplexů organických činidel	105
2.8.1	Spektrální metody	106
	Elektronová spektra	106
	Infračervená spektra	106
2.8.2	Metody magnetochemické	107
2.8.3	Metody rezonanční	108
	Elektronová paramagnetická rezonance	109
	Nukleární magnetická rezonance	109
2.8.4	Metody difrakční	110
2.8.5	Metody chemické	110
2.8.6	Ukázka řešení struktury $[\text{Fe}(\text{fen})_3]^{2+}$	111
2.8.7	Literatura	112
3.	Rovnováhy organických činidel v roztocích	113
3.1	Úvod	113
3.2	Termodynamika komplexotvorné rovnováhy v roztoku	114
3.2.1	Konstanta stability komplexu	114
3.2.2	Stupňová povaha komplexotvorné rovnováhy	116
3.2.3	Protonizace organických ligandů	116
3.2.4	Rozdělení komplexů v roztoku při stupňové tvorbě	118
	Distribuční diagramy	118
	Tvorná funkce systému	119
	Výpočet rovnovážných koncentrací	120
3.2.5	Podmíněná stabilita komplexů	121
	Podmíněné konstanty stability	122

3.2.6	Porovnávání stability komplexů	125
3.2.7	Experimentální metody studia složení a stability komplexů v roztoku	126
	Inertní komplexy	126
	Labilní komplexy	127
3.3	Vlastnosti komplexotvorných látek a termodynamické funkce komplexotvorné rovnováhy	128
3.3.1	Termodynamické funkce	128
3.3.2	Vliv vlastností kovového iontu a ligandu na termodynamiku kom- plexotvorné rovnováhy	129
	Volná entalpie komplexotvorné reakce	129
	Ligatační entalpie	130
	Ligatační entropie	130
	Vlastnosti centrálního iontu a termodynamické funkce komplexů	132
	Vlastnosti ligandů a termodynamické funkce komplexů	134
3.3.3	Termodynamika stupňové tvorby komplexů	135
3.3.4	Cheláty	138
3.3.5	Vliv prostředí na stabilitu komplexů	140
3.3.6	Iontové asociáty	141
3.4	Kinetika komplexotvorných reakcí v roztocích	143
3.4.1	Mechanismus výměny ligandů	143
3.4.2	Kinetika oxidačně-redukčních reakcí kovových komplexů orga- nických ligandů v roztocích	146
	Katalýza redoxních reakcí organických látek, způsobená tvorbou komplexů	147
3.5	Oxidačně-redukční reakce organických činidel a jejich komplexů	147
3.5.1	Redoxní potenciál	148
3.5.2	Rovnovážná konstanta redoxní reakce	148
3.5.3	Ovlivnění redoxního potenciálu tvorbou komplexů	149
3.5.4	Redoxní potenciál komplexních sloučenin s organickými ligandy	150
3.5.5	Oxidačně-redukční reakce organických činidel	151
3.6	Rozdělovací rovnováhy organických činidel a jejich komplexů	152
3.6.1	Extrakční rovnováhy	152
	Rozdělovací konstanta	152
	Extrakce kovu	153
	Extrakční konstanta	154
	Rozdělovací poměr	154
	Procento extrakce	155
	Vliv stupňové tvorby komplexu na extrakci kovu	155
	Vliv vedlejších rovnováh	156
3.6.2	Rovnováhy na měničích iontů	157
3.7	Srážecí rovnováhy organických činidel s kovovými ionty	160
3.7.1	Rozpustnost solí a komplexů organických činidel	160
3.7.2	Ovlivnění rozpustnosti solí a komplexů organických činidel	161
3.8	Maskování	162
3.8.1	Účinnost maskování	163
	Srážecí reakce	163
	Komplexotvorné reakce	163
	Oxidačně-redukční reakce	164
3.8.2	Tlumivé roztoky pM a pL	164
3.9	Literatura	166

PRAKTICKÁ ČÁST

4.	Použití organických činidel v anorganické analýze	168
4.1	Dělení srážením	168
4.1.1	Srážení sedimenty známého složení	168
4.1.2	Spolusrážení	169
4.1.3	Literatura	172
4.2	Destilace	172
4.2.1	Literatura	173
4.3	Extrakce	173
4.3.1	Úvod	173
4.3.2	Extrakce chelátů	175
	Vliv pH	175
	Vliv koncentrace činidla	177
	Vliv disociační konstanty činidla a konstanty stability komplexu	180
	Vliv rozdělovací konstanty činidla a chelátu	181
	Vliv ostatních faktorů	182
4.3.3	Extrakce iontových asociátů	186
	Extrakce oniovými solemi (arsoniovými, fosfoniovými)	188
	Aminová extrakce	190
	Extrakce solvátů	192
4.3.4	Využití extrakce v analytické chemii	195
	Vliv pH a koncentrace činidla na dokonalost extrakčního dělení	196
	Vliv dalších faktorů na extrakční dělení	200
4.3.5	Extrakční činidla	202
	β -Diketony	204
	8-Hydroxychinolin a jeho deriváty	206
	Oximy	207
	Nitrosofenoly	208
	Nitrosoarylhdroxylaminy	208
	Kyseliny hydroxamové	209
	Azosloučeniny	210
	Činidla obsahující síru	211
4.3.6	Literatura	214
4.4	Chromatografie	215
4.4.1	Rozdělovací chromatografie	215
4.4.2	Adsorpční chromatografie	221
4.4.3	Literatura	222
4.5	Měníče iontů	222
4.5.1	Úvod	222
4.5.2	Dělení na měniči iontů v nepřítomnosti komplexotvorných činidel	226
4.5.3	Dělení na měniči iontů v přítomnosti komplexotvorných činidel ve vnějším roztoku	228
	Výpočty podmínek dělení	229
	Používaná komplexotvorná činidla	235
4.5.4	Dělení na anexech se sorbovaným iontem chelatotvorného činidla	236
4.5.5	Selektivní měniče iontů	237
4.5.6	Literatura	239
4.6	Kvalitativní analýza	239
4.6.1	Reakce používané při důkazech organickými činidly	239
	Reakce srážecí	240
	Reakce, při nichž vznikají barevné rozpustné komplexy	241

Reakce luminiscenční	241
Reakce oxidačně-redukční	243
Reakce katalytické	243
4.6.2 Pracovní technika	244
4.6.3 Selektivita reakcí organických činidel	245
4.6.4 Citlivost	247
4.6.5 Literatura	249
4.7 Vážková analýza	249
4.7.1 Faktory ovlivňující rozpustnost organických činidel a jejich anorganických solí ve vodě	250
4.7.2 Organická činidla používaná při vážkové analýze	252
Chelatovorná organická činidla	252
Organické kationty nebo komplexní organické anionty poskytující s anorganickými ionty nerozpustné soli	259
4.7.3 Kvantitativní vylučování sedimentu a její zpracování	259
4.7.4 Literatura	261
4.8 Odměrná analýza	262
4.8.1 Úvod	262
4.8.2 Chelometrické titrace	262
Přímé titrace	263
Zpětná chelometrická titrace	273
Vytěšňovací titrace	275
4.8.3 Způsoby indikace chelometrických titrací	278
Potenciometrická indikace	278
Vizuální indikace	286
Fotometrická indikace	298
Amperometrická indikace	301
Konduktometrická indikace	302
Termometrická indikace	302
4.8.4 Indikátory neutralizačních titrací	303
4.8.5 Indikátory srážecích titrací	312
4.8.6 Oxidačně-redukční indikátory	314
4.8.7 Literatura	318
4.9 Fotometrická stanovení	320
4.9.1 Kolorimetrie, spektrofotometrie, turbidimetrie	320
Princip	320
Barvotvorné reakce	321
Požadavky na organická činidla	328
Volba pokusných podmínek	330
Selektivita stanovení	333
Správnost a přesnost stanovení	335
Citlivost stanovení a mez stanovitelnosti	338
Použití v praxi	344
4.9.2 Fluorimetrie	344
Princip	344
Typy fluorimetrických reakcí	345
Závislost intenzity fluorescence na koncentraci svítivé látky	346
Volba pokusných podmínek	347
Použití v praxi	348
4.9.3 Chemiluminiscenční stanovení	348
4.9.4 Literatura	350
4.10 Kinetické metody	351

4.10.1	Princip	351
4.10.2	Citlivost, přesnost a správnost	352
4.10.3	Použití v praxi	354
4.10.4	Literatura	354
4.11	Iontově selektivní elektrody	355
4.11.1	Potenciál membránové elektrody	355
4.11.2	Elektrody s kapalnou membránou	356
4.11.3	Elektrody s tuhou membránou	358
4.11.4	Literatura	358
5.	Analytický významné reakce prvků s organickými činidly	359
5.1	Vodík	360
5.2	Kovy alkalické	364
5.3	Měď	365
5.4	Stříbro	371
5.5	Zlato	376
5.6	Berylium	377
5.7	Hořčík	382
5.8	Vápník, stroncium a baryum	383
5.9	Zinek	390
5.10	Kadmium	391
5.11	Rtuť	396
5.12	Bor	397
5.13	Hliník	402
5.14	Galium a indium	406
5.15	Thalium	410
5.16	Prvky vzácných zemin	411
5.17	Aktinium, thorium, uran a ostatní aktinoidy	417
5.18	Uhlík	439
5.19	Křemík	442
5.20	Germanium	442
5.21	Cín	446
5.22	Olovo	446
5.23	Titan	447
5.24	Zirkonium a hafnium	448
5.25	Dusík	456
5.26	Fosfor	457
5.27	Arsen a antimon	462
5.28	Vismut	466
5.29	Vanad	468
5.30	Niob a tantal	469
5.31	Kyslík	477
5.32	Síra	480
5.33	Selen a telur	481
5.34	Polonium	487
5.35	Chrom	488
5.36	Molybden a wolfram	492
5.37	Fluor	502
5.38	Chlor, brom a jod	503
5.39	Mangan	509
5.40	Technecium	514
5.41	Rhenium	514
5.42	Železo	515

5.43	Kobalt	528
5.44	Nikl	531
5.45	Ruthenium	538
5.46	Rhodium	539
5.47	Paladium	543
5.48	Osmium	549
5.49	Iridium	549
5.50	Platina	554
6.	Přehled analytický významných organických činidel	561
	Rejstřík	649