
ANALYTICKÁ CHEMIE

KVALITATIVNÍ

Analýza kvalitativní

- **důkaz**
 - chemické metody
 - instrumentální metody (spektrální, elektrochemické)
- **poznatky**
 - **senzorické posouzení** vzhledu (krystal. stav, homogenita, zápach, barva)
 - **změny** v závislosti na fyzikálních podmínkách (zahřívání, barvení plamene)
 - **analytické reakce** mezi zkoumanou látkou a analytickým činidlem (acidobazické, srážecí, komplexotvorné, oxidačně redukční, katalytické)
- anorganická kvalitativní analýza – iontové reakce

Postup kvalitativní analýzy

1. odběr vzorku a jeho popis
2. předběžné zkoušky
3. převedení vzorku do roztoku
4. důkaz kationtů v 1/3 roztoku
5. důkaz aniontů v 1/3 roztoku
6. ověření výsledků ve zbývajícím roztoku
7. závěr rozboru

obecné zásady

- A) množství vzorku \Rightarrow pracovní technika
- B) část vzorku uschovat
- C) předběžné zkoušky
- D) dokazovat jen ty prvky, které mohou být přítomny na základě předběžných zkoušek
- E) výsledek rozboru musí souhlasit s pozorováním

Předběžné zkoušky

■ povaha vzorku

- zahřívání v plameni za přístupu vzduchu
 - hoření (organické látky)
 - těkání, sublimace (amonné soli)
 - tání (soli alkalických kovů)
 - zbytek po žíhání (sloučeniny těžkých kovů \Rightarrow oxidy)
 - barvení plamene (**Na**, **Ca**, **K**, **Ba**, **Cu**, **B**)
- zkouška s H_2SO_4
 - **zředěná**: vývin plynů za chladu (CO_2 uhličitany, NO_2 dusitany) a za tepla (SO_2 ze siřičitanů a thiosíranů, H_2S ze sulfidů, HX z halogenidů)
 - **koncentrovaná**: uhelnatění organických látek, oxidace Br^- a I^- vývin Br_2 a I_2

Selektivita a provedení analytických reakcí

- podle stupně selektivity rozlišujeme analytické reakce:
 - skupinové \approx skupinová činidla - vhodná pro dělení skupin iontů
 - selektivní \approx selektivní činidla - za určitých podmínek důkaz omezené skupiny iontů - důkaz jednoho iontu vyžaduje více selektivních reakcí
 - specifické \approx za předepsaných podmínek se dokazuje jediný ion
- provedení reakcí
 - zkumavkové (5 ml, 1 ml), mikrozkušavka (0,1 ml)
 - kapkové (0,3 ml)
 - mikroskopové 0.01 ml

$D = P/(V \cdot 10^6)$, P = mez postřehu (μg), V (ml), D = mezní zředění,
 $\text{pD} = -\log D$

Důkazy kationtů

- historie: Boettger, Fresenius – rozdílné vlastnosti sulfidů
- činidla: HCl, H₂S, (NH₄)HS, (NH₄)₂CO₃
 1. nerozpustné chloridy
 2. sulfidy srážející se z kyselého prostředí
 3. sulfidy a hydroxidy srážející se z amoniakálního prostředí
 4. nerozpustné uhličitany
 5. kationty, které se nesrážejí žádným z uvedených činidel

dělení se již nepoužívá (plynný sulfan!)

místo toho: skupinové reakce paralelně v alikvotních podílech

DŮKAZY KATIONŮ

SKUPINOVÉ REAKCE

SELEKTIVNÍ REAKCE

Důkazy kationtů – Skupinové reakce

1. **HCl: Ag⁺, Hg₂²⁺, Pb²⁺**

- Ag⁺: AgCl + hv → Ag (redukce, šednutí) rozpouští se: CN⁻, S₂O₃²⁻, NH₃;
AgCl + 2 NH₃ → [Ag(NH₃)₂]⁺ + Cl⁻ [Ag(NH₃)₂]⁺ + 2 H⁺ → AgCl + Cl⁻
- Hg₂²⁺: Hg₂Cl₂ + 2 NH₃ → Hg + Hg(NH₂)Cl + NH₄⁺ + Cl⁻
- Pb²⁺: PbCl₂ se rozpouští v horké vodě

2. **H₂SO₄: Pb²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺** bílé sraženiny

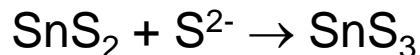
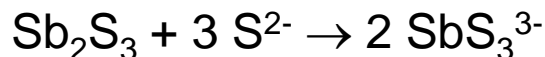
3. **H₂S (H⁺): Ag⁺, Hg₂²⁺, Pb²⁺, Hg²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Bi³⁺, Sb³⁺, Sn²⁺, Sn⁴⁺**

- sulfidy barevné: CdS, Sb₂S₃, SnS₂, ostatní černé
- polymerní sulfidy
- v kyselém prostředí je H₂S málo disociovaný, srážejí se proto jen ty nejméně rozpustné sulfidy
- také disproportionace: 3 CuS → Cu₂S + CuS + S

Důkazy kationtů – Skupinové reakce

4. **NH₄HS: Fe²⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, Al³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺**

- vyšší stupeň disociace NH₄HS na S²⁻ než H₂S v kyselém prostředí, proto se srážejí i rozpustnější sulfidy
- NH₄HS sráží současně kationty skupiny 3. (jejich sulfidy jsou méně rozpustné)
- FeS, Fe₂S₃, CoS, NiS – černé
- ZnS – bílý, MnS – světlý, oxidace ⇒ tmavnutí
- Cr³⁺, Al³⁺ - alkalické prostředí ⇒ Al(OH)₃ bílý, průsvitný, Cr(OH)₃ zelený, netvoří sulfidy
- CoS, NiS – stárnutí, polymerace, na rozdíl od ostatních sulfidů této skupiny se nerozpouštějí v HCl
- v nadbytku se rozpouštějí:



a po okyselení zpět srážení

Důkazy kationtů – Skupinové reakce

5. **NaOH: Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , $\text{Sn}^{2+/4+}$, $\text{Fe}^{2+/3+}$, Cr^{3+} , Al^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}**
- nesrážejí se: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} část., Mg se sráží ~ pH > 9; alkal. kovy; NH_4^+
 - amorfni slizovité sraženiny: zásadité soli → hydroxidy
 - v nadbytku NaOH se rozpouštějí amfoterní hydroxidy: $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Sb}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2 \Rightarrow$ využití pro dělení kationtů
 - ušlechtilé kovy:
 - $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}$ hnědý
 - $\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{HgO}$ žlutý
 - dismutace: $\text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{HgO} + \text{Hg} + \text{H}_2\text{O}$ (černání)
 - oxidace hydroxidů $\text{Mn}^{2+/3+}$, $\text{Co}^{2+/3+}$, $\text{Fe}^{2+/3+}$ změna zbarvení
 - Mn: světlý → hnědočerný
 - Co: světlý → hnědočerný
 - Fe: světle zelený → rezavě hnědý

Důkazy kationtů – Skupinové reakce

6. **NH₄OH: Ag⁺, Hg²⁺, Pb²⁺, Hg²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Bi³⁺, Sb³⁺, Sn^{2+/4+}, Fe^{2+/3+}, Al³⁺, Cr³⁺**

- nesrážejí se: alkalické kovy; Ba²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺
- v nadbytku NH₄OH se nerozpouštějí amfoterní hydroxidy: Pb(OH)₂, Sb(OH)₃, Sn(OH)₂, Sn(OH)₄, Cr(OH)₃, Al(OH)₃, Zn(OH)₂
- v nadbytku se tvoří rozpustné amminkomplexy, proto se rozpouštějí hydroxidy Ag⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Co²⁺ na barevné (Cu²⁺ modrý, Co^{2+/3+} vzdušná oxidace – červený kobaltitý komplex) nebo bezbarvé (Ag, Cd, Zn) komplexy
- $\text{Hg}_2^{2+} + \text{X}^- + 2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{HgNH}_2\text{X} + \text{NH}_4^+ + \text{Hg}$
 $\text{Hg}^{2+} + \text{X}^- + 2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{HgNH}_2\text{X} + \text{NH}_4^+$
 $2 \text{Hg}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightarrow (\text{Hg}_2\text{N})^+ + 3 \text{NH}_4^+$ Millonova báze

Důkazy kationtů – Skupinové reakce

7. KI: Ag⁺, Hg²⁺, Pb²⁺, Hg²⁺, Cu²⁺, Bi³⁺

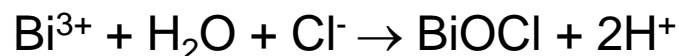
- AgI – světle žlutý, PbI₂ – žlutý rozpustný v horké vodě na bezbarvý roztok, HgI₂ – červený, Hg₂I₂ – žlutozelený, BiI₃ - hnědočerný
- přebytek jodidu – komplexotvorné vlastnosti:
 - $\text{PbI}_2 + \text{I}^- \rightarrow [\text{PbI}_3]^-$
 - $\text{Hg}_2\text{I}_2 + 2 \text{I}^- \rightarrow [\text{HgI}_4]^{2-} + \text{Hg}$
 - $\text{BiI}_3 + \text{I}^- \rightarrow [\text{BiI}_4]^-$
- hydrolýza:
$$\text{BiI}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BiOI (oranž.)} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{I}^-$$
- redoxní reakce:
$$\text{Cu}^{2+} + 4 \text{I}^- \rightarrow 2 \text{CuI (bílý)} + \text{I}_2$$
$$\text{Hg}_2\text{I}_2 \rightarrow \text{HgI}_2 + \text{Hg (šedne)}$$
$$2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{I}^- \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+} + \text{I}_2 \text{ hnědé zbarvení roztoků}$$

vyloučeným jódem

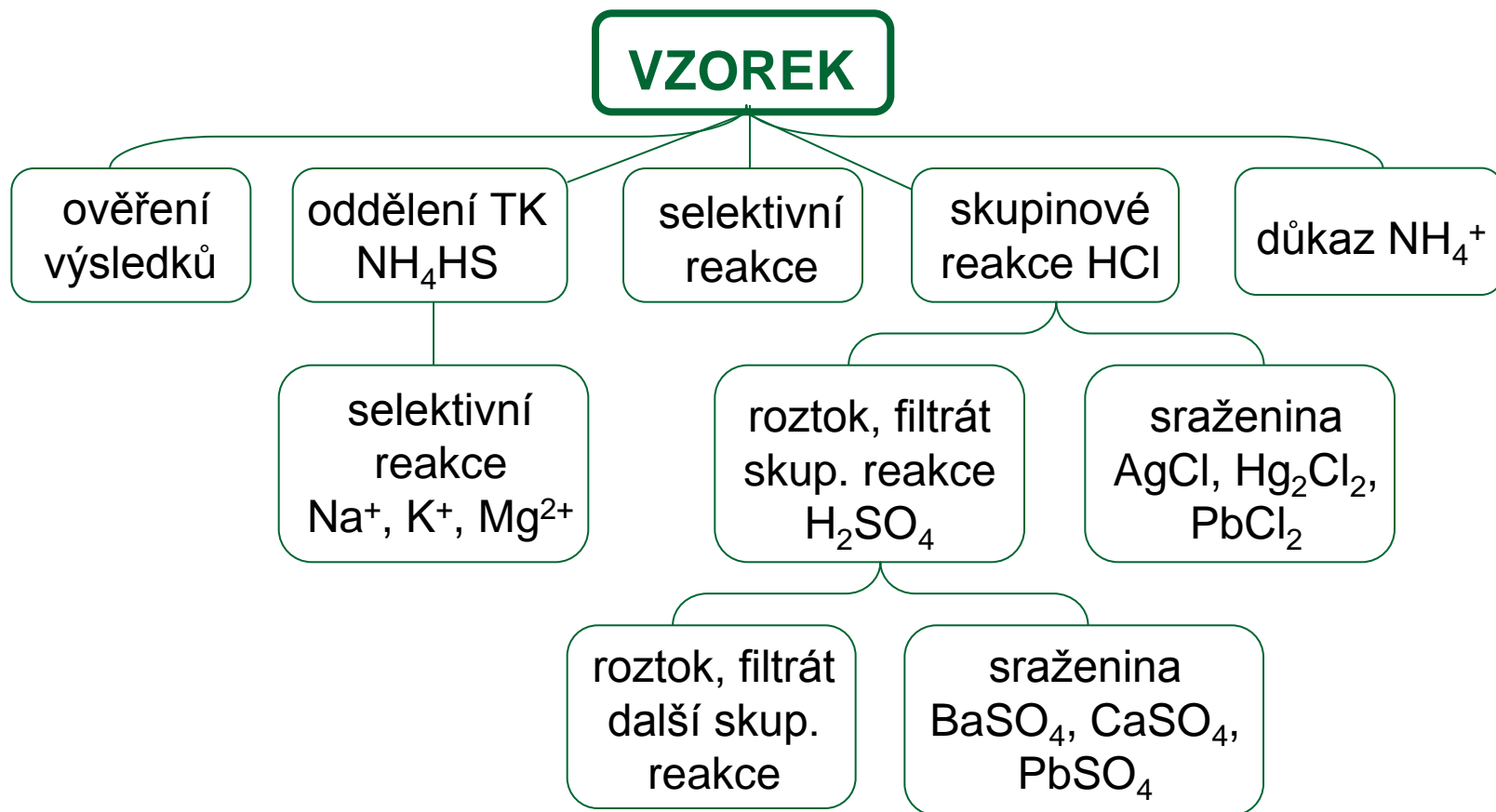
Důkazy kationtů – Skupinové reakce

8. hydrolytické reakce: Bi^{3+} , $\text{Sn}^{2+/4+}$, Sb^{3+}

- hydroxokomplexy, zásadité soli a hydroxidy vznikají zvyšováním pH – odštěpování H^+ z H_2O v hydratačních obalech kationtů
- hydrolýza:
 - a) zředěním vodou
 - b) přidavkem octanového tlumiče HAc/Ac^- , pH 5
- výrazná hydrolýza – ve formě chloridů:

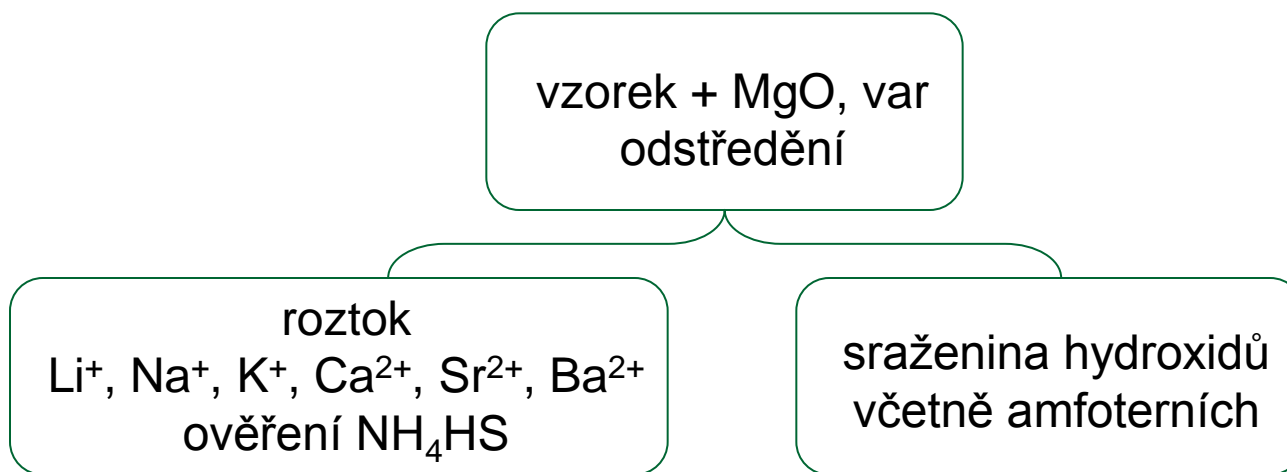


Dělení kationů



Dělení kationtů – Selektivní reakce

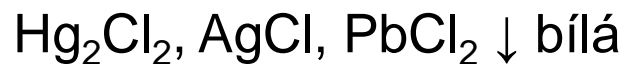
- odstraňování kationtů těžkých kovů
 - $\text{NH}_4\text{HS} \Rightarrow$ srážení sulfidů
 - $\text{MgO, var} \Rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg(OH)}_2$
 $\text{Me}^{2+} + \text{Mg(OH)}_2 \rightarrow \text{Me(OH)}_2 + \text{Mg}^{2+}$



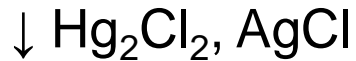
Skupina málo rozpustných chloridů



činidlo HCl (1:1)

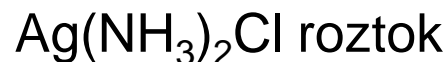


horká voda

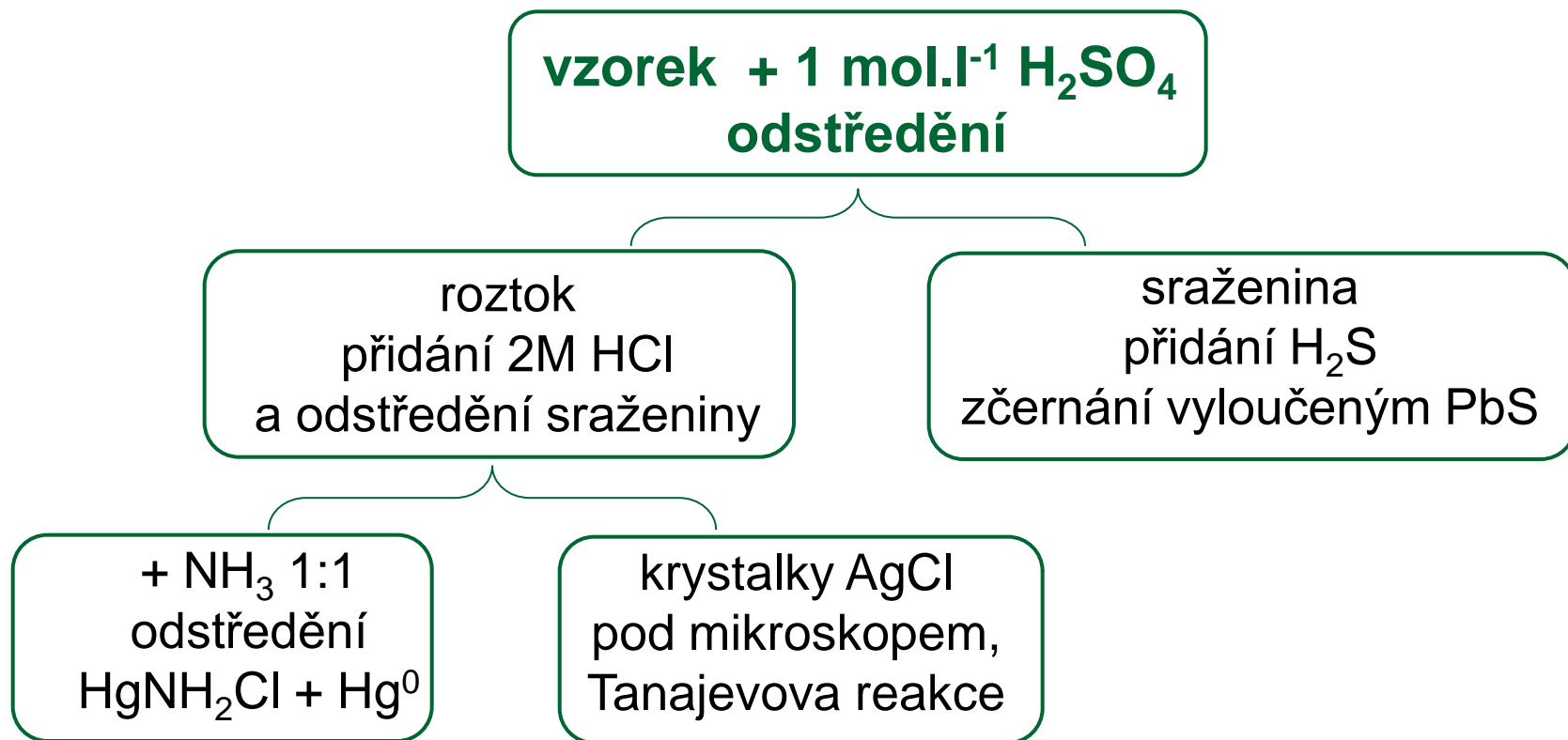


Pb^{2+} roztok

zředěný NH_3



Selektivní reakce kationtů tvořících málo rozpustné chloridy



Selektivní reakce kationtů tvořících málo rozpustné chloridy

■ Hg_2^{2+} :

1. $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} + \text{HgNH}_2\text{Cl} \downarrow$ bílá + $\text{Hg}^0 \downarrow$ černá (šedě zbarvená sraženina)
2. $\text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{I}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{I}_2 \downarrow$ žlutozelená (černá vyloučenou Hg)
3. $\text{Hg}_2^{2+} + \text{CrO}_4^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{CrO}_4 \downarrow$ červenohnědá
4. katalytická oxidace Al^0 (Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Hg^0), ruší Cu^{2+} , Bi^{3+} , As^{III}

Selektivní reakce kationtů tvořících málo rozpustné chloridy

■ Ag^+ :

1. $\text{AgCl} + 2 \text{NH}_4\text{OH} \leftrightarrow \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$,
unikání $\text{NH}_3 \Rightarrow$ vylučování AgCl – mikroskop
2. $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{AgBr} \downarrow$ nažloutlá (v NH_3 pouze zbělá)
3. $\text{Ag}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{AgI} \downarrow$ žlutá (s NH_3 nereaguje)
4. $2 \text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow$ červenohnědá
5. redoxní **Tananajevova reakce**
 $\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2 \text{Ag}^+ + 2 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{MnO}_2 \downarrow$ hnědá + $2 \text{Ag} \downarrow$ černá
6. $\text{Ag}^+ + \text{rhodamin} + \text{H}^+ \rightarrow$ žlutooranžová \downarrow

Selektivní reakce kationtů tvořících málo rozpustné chloridy

■ Pb^{2+} :

1. $\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 \downarrow \text{ bílá} + 2\text{H}^+$;
 $\text{PbSO}_4 + 3 \text{NaOH} \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_3^- + \text{SO}_4^{2-} + 3 \text{Na}^+$; rozdíl proti BaSO_4
2. $\text{PbSO}_4 + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{PbS} + \text{SO}_4^{2-} \downarrow \text{ černá}$;
oddělení Ba^{2+} od Pb^{2+} : $\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2$; Ba^{2+} , 2 OH^-
3. $\text{PbSO}_4 + \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{PbCrO}_4 \downarrow \text{ žlutá} + 2 \text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
4. $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{I}^- \rightarrow \text{PbI}_2 \downarrow \text{ žlutá (zlatý déšť)}$,
v nadbytku I^- přechází na $[\text{PbI}_4]^{2-}$ bezbarvý roztok
5. $\text{Pb}^{2+} + \text{difenylthiokarbazon} \rightarrow \text{červená} \downarrow$

Skupina sulfidů srážejících se z kyselého prostředí



čínidlo H_2S v H^+ při 70°C

HgS černá ↓, Bi_2S_3 hnědá ↓, CuS černá ↓, CdS žlutá ↓

čínidlo HNO_3 (1:1)

HgS černá ↓

Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} (NO_3^-) roztoky

čínidlo NH_3 [NH_4OH]

$\text{Bi}(\text{OH})_3$ bílá ↓

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ sytě modrý roztok
 $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ bezbarvý roztok

1M H_2SO_4 + Fe-piliny

Cd^{2+} roztok

Cu hnědá ↓

čínidlo KCN

$[\text{Cu}^{1+}(\text{CN})_4]^{3-}$ bezbarvý roztok
 $[\text{Cd}^{2+}(\text{CN})_4]^{2-}$ bezbarvý roztok

čínidlo H_2S

CdS žlutá ↓

čínidlo H_2S

CdS žlutá ↓

Skupina sulfidů srážejících se v kyselém prostředí a rozpustných v $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$

As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+}

H_2S v H^+

As_2S_3 ↓ žlutá
 As_2S_5 ↓ žlutá jen v H^+

Sb_2S_3 ↓ oranžová
 Sb_2S_5 ↓ oranžová

SnS ↓ hnědá
 SnS_2 ↓ žlutá

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$

AsS_4^{3-} , SbS_4^{3-} , $\text{SnS}_3^{2-} + \text{S}$ ↓ světle žlutá

HAc (1:1)

sraženiny S^{2-} povaříme s HCl

As_2S_5 ↓ žlutá

$\text{Sb}^{3+,5+}$, $\text{Sn}^{2+,4+}$ roztoky

zahustíme na menší objem a
redukujeme Fe-hřebíkem

Sb ↓ černá

$\text{Sn}^{2+,4+}$ roztoky → plamenová zkouška,
modrá luminiscence

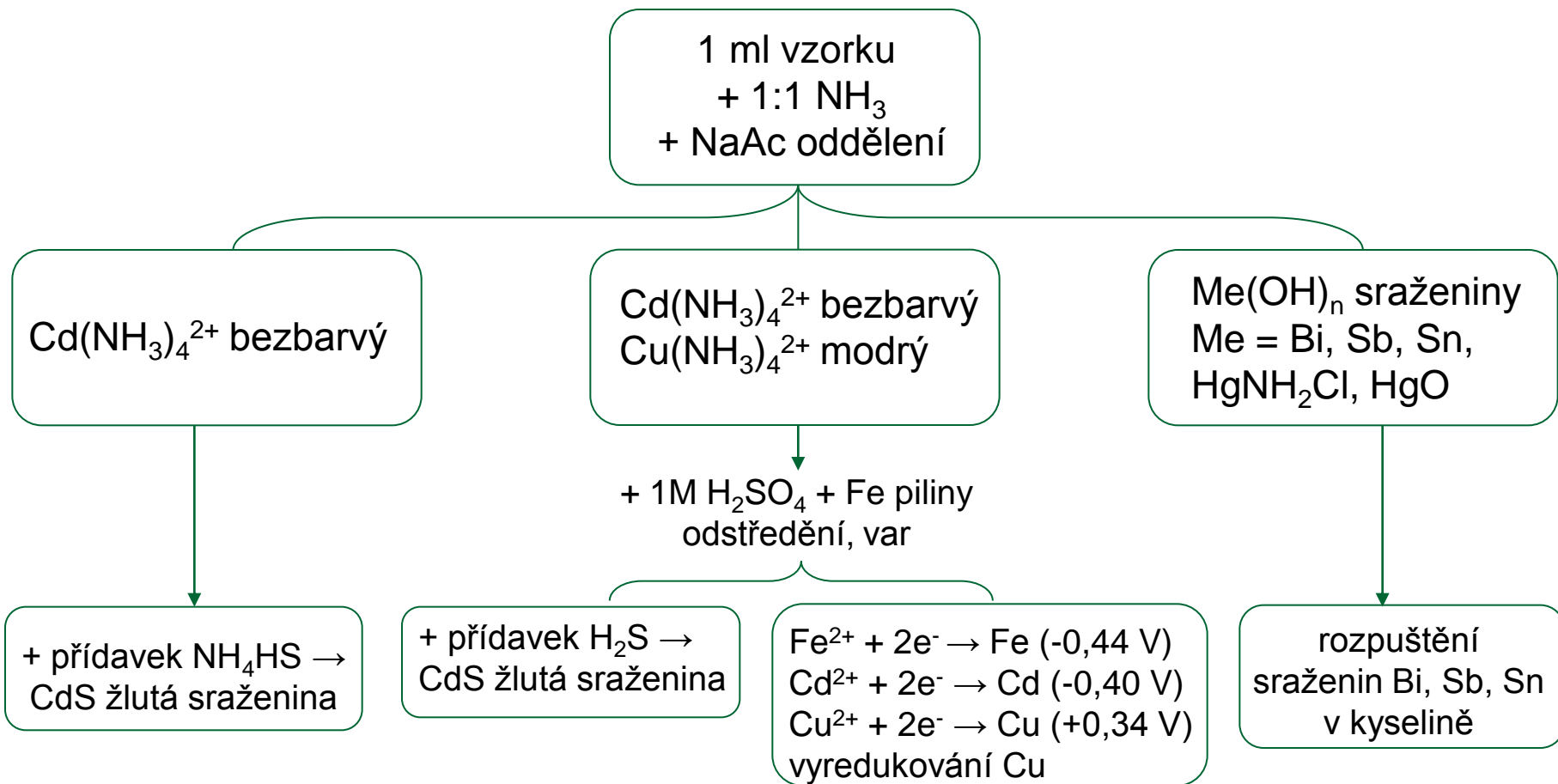
Selektivní reakce kationtů tvořících málo rozpustné sulfidy v kyselém prostředí (2M HCl)



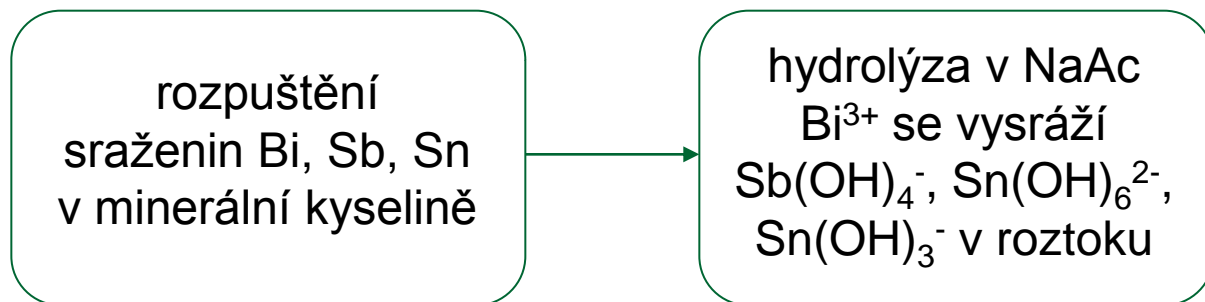
- HgS černý
- CuS černý
- Bi₂S₃ hnědý
- CdS žlutý
- Sb₂S₃ oranžově červený
- SnS hnědý
- SnS₂ špinavě žlutý
 - SnS₂ rozpustný v nadbytku NH₄HS na SnS₃²⁻
- As₂S₃ žlutý, As₂S₅ žlutý jen v H⁺

- použití amoniakálního dělení
 - Hg²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Sn²⁺, Sn^{IV}, Sb³⁺, Bi³⁺

Selektivní reakce kationtů tvořících málo rozpustné sulfidy v kyselém prostředí (2M HCl)



Selektivní reakce kationtů tvořících málo rozpustné sulfidy v kyselém prostředí (2M HCl)



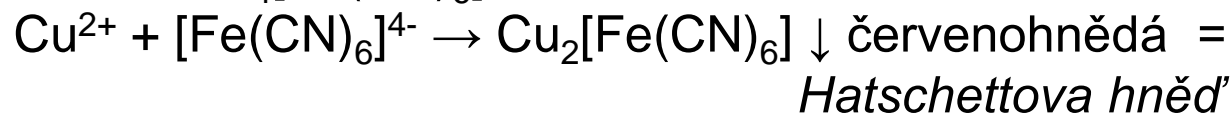
■ Hg²⁺

1. reakce s SnCl₂:
$$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{Hg}^{2+} + 2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow \text{ bílá (šedne až černá) } + \text{Sn}^{\text{IV}}$$
odstranění rušících Pb²⁺, Ag⁺, Hg₂²⁺ přidavkem 2M HCl
2. katalytická oxidace hliníku
3. reakce s KI : $\text{Hg}^{2+} + 2 \text{I}^- \rightarrow \text{HgI}_2$ červená sraženina
 $\text{HgI}_2 + 2 \text{I}^- \rightarrow [\text{HgI}_4]^{2-}$ rozpustný komplex
ruší Bi³⁺ tvorbou $\text{BiI}_3 + \text{I}^- \rightarrow [\text{BiI}_4]^-$ žlutý roztok, řeší se přidavkem Cu²⁺, disprop. CuI (bílý), sorpce HgI₂ na CuI BiI₃ se rozpustí
4. $\text{Hg}^{2+} + \text{difenylthiokarbazon} + \text{OH}^- \rightarrow \text{červenooranžový roztok}$

Selektivní reakce kationtů tvořících málo rozpustné sulfidy v kyselém prostředí (2M HCl)

■ Cu^{2+}

1. reakce s $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



sraženina proměnlivého složení $\text{CuK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Cu}_2\text{K}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ v neutrálním nebo slabě kyselém prostředí; sraženina je rozpustná v NH_3 a ve zředěných minerálních kyselinách; ruší Fe^{3+} (Bberlínská modř) odstraní se NH_3

2. reakce s Kupralem (diethyldithiokarbaminan) vzniká hnědá sraženina chelátu 1:2, extrakce do chloroformu; ruší málo rozpustné cheláty, reakce je selektivní v NH_3 výluhu a při maskování EDTA
3. $\text{Cu}^{2+} + \text{salicylaldoxim} + \text{H}^+ \rightarrow \text{světle žlutá} \downarrow$

Selektivní reakce kationtů tvořících málo rozpustné sulfidy v kyselém prostředí (2M HCl)

■ Cd²⁺

1. reakce s plynným H₂S nebo přidavkem sulfanové vody vzniká žlutá sraženina CdS
po oddělení TK: ruší Hg, Ag, Pb, Cu, Bi, Sb, Sn, amoniakální dělení, v roztoku zůstává Ag⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, redukce Ag⁺, Cu²⁺ pomocí Fe
2. $\text{Cd}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2 \downarrow$ bílá

■ Bi³⁺

1. reakce s s thioamočovinou \Rightarrow žlutý rozpustný komplex (pH < 1)
 $\{\text{Bi}[\text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2]_3\}^{3+}$; ruší Sb³⁺ eliminuje se oxidací na Sb^V KMnO₄ a Sb^V se maskuje F⁻
2. redukce cínatanem
 $3 \text{Sn}^{\text{II}} + 2 \text{Bi}^{3+} \rightarrow 2 \text{Bi}^0 + 3 \text{Sn}^{\text{IV}}$, bismut = černý kov; ruší Ag⁺, Hg₂²⁺
- odstranění 2M HCl, ruší Hg²⁺, pak důkaz Bi³⁺ hydrolyzou na BiOCl

Selektivní reakce kationtů tvořících málo rozpustné sulfidy v kyselém prostředí (2M HCl)

■ **Sb³⁺**

1. Sb³⁺ se hydrolyticky oddělí pomocí NaAc, redukce Fe v kys. prostředí → černý práškový antimon a H₂; ruší Cu²⁺, odstraní se oddělením hydrolyzátů
2. po oxidaci KMnO₄ na Sb^V se přidavkem krystalové violeti tvoří iontový barevný asociát {SbCl₆⁻; B⁺} extrakce do benzenu
3. Sb³⁺ + Na₂S₂O₃ → ↓ červená antimonové rumělky
4. Marsh-Liebigova zkouška, antimonové zrcátko se teplem neposunuje

■ **Sn²⁺, Sn⁴⁺**

1. luminiscenční reakce v plameni – modré zbarvení emise SnCl, ruší Cu²⁺ - barví plamen zeleně, proto se redukuje práškovým Fe

Skupina zbývajících sulfidů a hydroxidů srážejících se hydrogensulfidem amonným

Co²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Al³⁺, Zn²⁺, Cr³⁺

činidlo (NH₄)₂S v NH₄Cl a NH₄OH prostředí (amoniakální)

CoS černá ↓, NiS černá ↓, FeS černá ↓, Fe₂S₃ hnědočerná ↓, MnS pleťově růžová ↓, Al(OH)₃ bílá ↓, ZnS bílá ↓, Cr(OH)₃ šedomodrozelená ↓

činidlo HCl (1:4)

CoS ↓ černá, NiS ↓ černá

H₂O₂ (5%) + H⁺

CoSO₄, NiSO₄ roztoky

Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Al³⁺, Zn²⁺, Cr³⁺ (Cl⁻) roztoky

NaOH (20%) + H₂O₂ (5%)

Fe(OH)₃ ↓ rezavě hnědá
Mn(OH)₂ ↓ rezavě hnědá

CrO₄²⁻ žlutý roztok
AlO₃³⁻ [Al(OH)₄]⁻ bb roztok
ZnO₂²⁻ [Zn(OH)₄]²⁻ bb roztok

+ 1 kapka H₂O₂
+ 1M H₂SO₄
+ extr. izoamylalkohol

modrý extrakt Cr³⁺

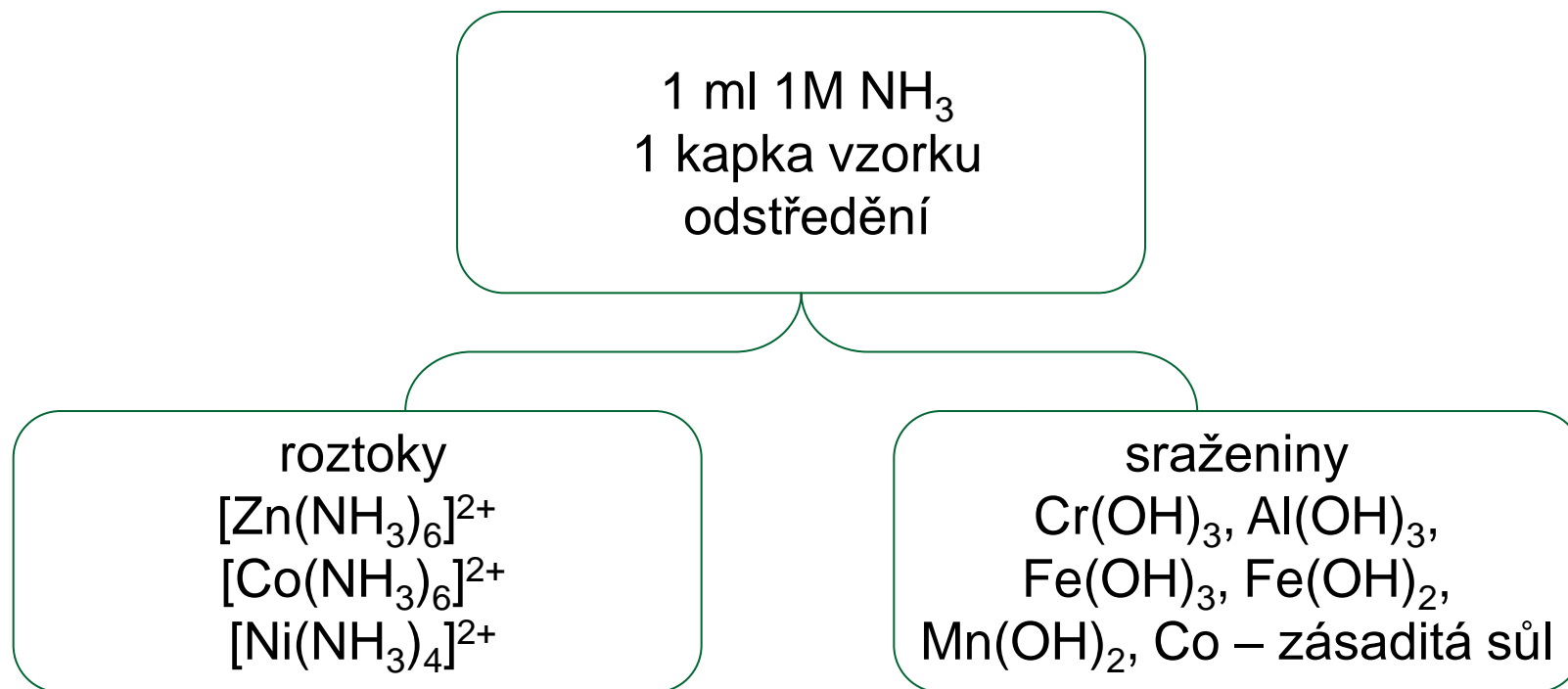
+ 1 kapka alizarinu
+ 2M CH₃COOH

červený roztok Al³⁺

+ 20% HCl
+ [Fe(CN)₆]³⁻

žluto zelená ↓ Zn²⁺

Selektivní reakce kationů Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+}



Selektivní reakce kationů Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+}

■ Fe^{3+}

1. s thiokyanatanem (SCN^-) v kyselém prostředí
 $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightarrow$ červené komplexy $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$...
 $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$ typický krvavě červený roztok; ruší fluoridy
2. s $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ v kys. prostředí vzniká sraženina nebo koloidní roztok
Berlínské modři $\text{K}\{\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}$ respektive $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$; ruší Cu^{2+} ve velkém nadbytku
3. s kyselinou sulfosalicylovou v kys. prostř. vzniká fialový roztok
rozpuštěného chelátu; ruší fluoridy a dihydrogenfosforečnany
4. $\text{Fe}^{3+} + 3 \text{NH}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{NH}_4^+ + \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ rezavě hnědá,
v nadbytku NH_3 nerozpustná

■ Fe^{2+}

1. s 1,10-fenanthrolinem při pH 2-9 vzniká stabilní červený chelát
2. s kynoželezitanem $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ vzniká Berlínská modř
3. bezvodé soli Fe^{2+} jsou bílé, hydratované světle zelené: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,
 $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Mohrova sůl) a $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Selektivní reakce kationů Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+}

■ Al^{3+}

1. s alizarinem S (1,2-dihydroxyantrachinon-3-sulfonan) vzniká červený lak – chelát ALI, povrchově adsorbován na $\text{Al}(\text{OH})_3$ v NH_3 prostředí, ruší: Fe^{3+} , Cu^{2+} - oddělení pomocí NaOH
2. s kvercetinem – vzniká zeleně fluoreskující, ve vodě málo rozpustný Al - chelát při pH 1-4, ruší: Zn^{2+} a Sb^{3+} – nepatrná fluorescence, maskování: F^-

■ Cr^{3+}

1. s peroxidem H_2O_2 v alkalickém prostředí za varu $\rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$ žlutý roztok, po okyselení přechází s přebytečným peroxidem na nestálý modrý peroxid $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_5$, ruší: Mn^{2+} - alkalické dělení
2. $\text{Cr}^{3+} + 3 \text{NH}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{NH}_4^+ + \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow$ šedozeleň

Selektivní reakce kationů Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+}

■ Zn^{2+}

1. s kyanoželeznatanem $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ v prostředí 1M HCl vzniká bílá sraženina $\text{K}_2\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; ruší Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} a Co^{2+} - dělení v 10% NaOH
2. s difenylthiokarbazonem v alkalickém prostředí vzniká zelený roztok, vytřepáním v roztoku CCl_4 přechází na purpurovou červeň

■ Co^{2+}

1. s thiokyanatanem vzniká modrý rozpustný komplex $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$, extrakce např. do izoamylalkoholu, ruší Fe^{3+} , Bi^{3+} - maskování s F^- , Cu^{2+} tvoří hnědou sraženinu
2. bezvodé soli jsou modré, hydratované růžové např.: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
3. $\text{Co}^{2+} + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \downarrow$ světle modrá zásaditých solí, rozpouští se v nadbytku NH_3 na $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, který oxiduje na $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (hnědý roztok)
4. s 1-nitroso-2-naftolem vzniká červenohnědá sraženina chelátu CoL_3 , ruší Cu^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} - jejich cheláty se v 10% HCl rozloží

Selektivní reakce kationů Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+}

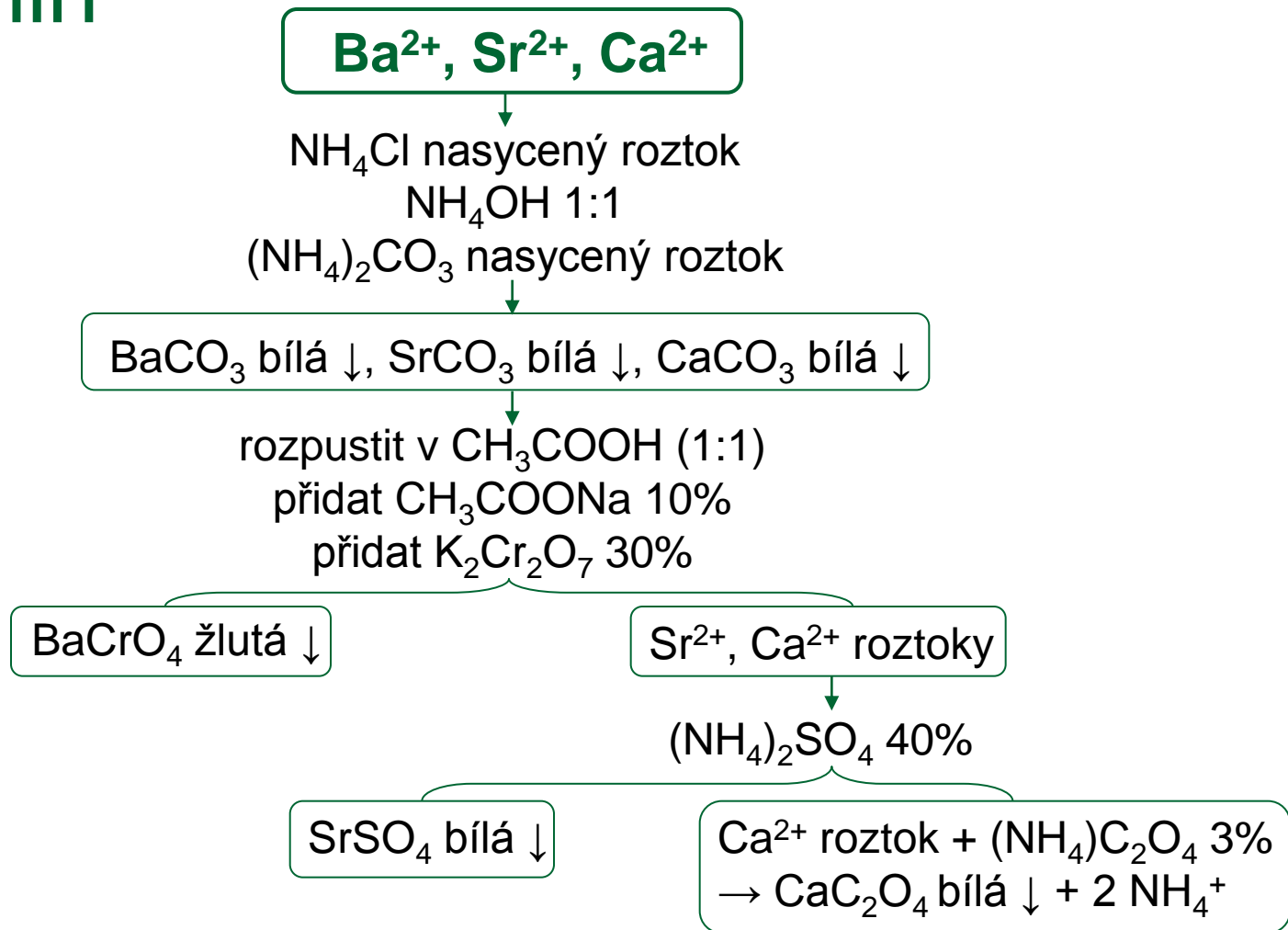
■ Mn^{2+}

1. oxidací v kyselých roztocích jodistanem za horka vzniká fialový MnO_4^-
2. $\text{Mn}^{2+} + 2 \text{NH}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ bílá \downarrow zásaditých solí, v důsledku oxidace hnědne
3. bezvodé soli jsou bezbarvé hydratované růžové: $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

■ Ni^{2+}

1. s diacetylaldioximem (Čugajevovo činidlo) v amoniakálním prostředí vzniká růžově červená sraženina chelátu $\text{Ni}(\text{DH})_2$
2. $\text{Ni}^{2+} + 2 \text{NH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ \downarrow zásadité soli, v nadbytku NH_3 vznik $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ modrý roztok
3. hydratované soli Ni^{2+} jsou zelené, bezvodé jsou bezbarvé

Skupina kationtů kovů alkalických zemin



Selektivní reakce alkalických kovů a kovů alkalických zemin

■ Li^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+

- bezbarvé, dobře rozpustné soli; netvoří stabilní komplexy
- plamenové zkoušky (ne NH_4^+) - zbarvení emisí alkal. kovů
- reakce s organickými činidly

■ Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}

- sraženiny: SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , OH^- , F^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} rozpustnost:
 - SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} : $\text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$
 - OH^- , F^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$: $\text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$
 - CO_3^{2-} : $\text{Ca}^{2+} \approx \text{Ba}^{2+} < \text{Sr}^{2+}$

Selektivní reakce alkalických kovů a kovů alkalických zemin

- plamenové zkoušky – těkavé chloridy, Pt drát
 - Li^{2+} karmínově červená 670,0 nm
 - Na^{+} žlutá 589,6 a 589,0 nm
 - K^{+} fialová + červená 404,7 a 768,0 nm
 - Ca^{2+} cihlově červená 620,0 nm
 - Sr^{2+} červená + oranž. 674,7; 662,8 a 606,0 nm (oranž.)
 - Ba^{2+} zelená 531; 524 a 514 nm

Selektivní reakce alkalických kovů a kovů alkalických zemin

■ Li^+

1. LiCl je rozpustný v organických rozpouštědlech × chloridy Na, K, Ca a Ba, vhodné pro oddělení pro plamenovou zkoušku

■ Na^+

1. s octanem uranylo-zinečnatým v kyselině octové vzniká světle žlutá krystalická sraženina $\text{NaMg}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, ruší TK

■ K^+

1. s dipikrylaminem vzniká oranžovo-červená sraženina draselné soli hexanitrodifenylaminátu, ruší TK, NH_4^+
2. s kyselinou pikrovou vzniká pikran draselný žlutá sraženina

■ NH_4^+

1. s Nesslerovým činidlem v alkalickém prostředí vzniká hnědá až žlutá sraženina;
příprava Ness. činidla: $\text{HgCl}_2 + 2\text{KI} \rightarrow \text{HgI}_2 \dots + 2\text{KI} \rightarrow [\text{HgI}_4]^{2-}$;
v NaOH reakce $[\text{HgI}_4]^{2-} + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Hg}_2\text{I}_3\text{NH}_2$ ruší všechny kationty, které se srážejí v alkalickém prostředí

Selektivní reakce alkalických kovů a kovů alkalických zemin

■ Mg^{2+}

1. s Magnezonem (4-nitrobenzen azorezorcín nebo 4-nitrobenzenazo-1-naftol) v NaOH tvoří modrou sraženinu chlátu; slepý pokus: žlutá → fialová v roztoku (acidobazický indikátor); modrý chelát – zbarvení při adsorpci na $Mg(OH)_2$
2. s thiazolovou (titanovou) žlutí vzniká červená sraženina; slepý pokus dává žlutý až oranžový roztok
3. s 8-hydroxichinolinem v alkalickém prostředí vzniká žlutá sraženina (jehličky)

■ Ca^{2+}

1. s kyselinou šťavelovou ve slabě kyselém prostředí vzniká bílá krystalická sraženina šťavelanu vápenatého; Neruší Sr^{2+} , Ba^{2+} , alkalické kovy, ruší TK - odstranění s MgO

■ Sr^{2+}

1. žlutá sraženina s K_2CrO_4 po oddělení TK, ruší Ca^{2+} , na rozdíl od Ba^{2+} se nesráží Sr^{2+} ve 2 mol.l⁻¹ kys. octové

■ Ba^{2+}

1. sráží se s K_2CrO_4 ve 2 mol.l⁻¹ HAc, v neutr./ alkal. prostředí, sráží se 1 mol.l⁻¹ H_2SO_4