

PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA UNIVERZITY PALACKÉHO
Katedra analytické chemie



Vladimír Dostál a Jiří Šimek

**Důkaz některých anorganických iontů vybranými
analytickými reakcemi**

Olomouc 2000

OBSAH

ÚVOD	7
1. Analytická reakce.	8
2. Postup při kvalitativní analýze anorganického vzorku.	8
3. Popis vzorku.	9
4. Rozdělení vzorku pro analýzu kationtů a aniontů.	9
5. Skupinové reakce.	11
5.1 Skupinové reakce kationtů.	12
Skupinová reakce kyseliny chlorovodíkové.	12
Skupinová reakce kyseliny sírové.	13
Skupinová reakce kyseliny šťavelové.	13
Skupinová reakce roztoku sulfanu ve vodě.	13
Skupinová reakce sulfidu amonného.	14
Skupinová reakce alkalických hydroxidů.	14
Skupinová reakce hydroxidu amonného.	15
Skupinová reakce uhličitanu sodného a amonného.	16
Skupinová reakce hydrogenfosforečnanu sodného.	16
Skupinová reakce jodidu draselného.	16
Skupinová reakce chromanu draselného.	17
Příklad A:	24
Příklad B:	25
5.2 Skupinové reakce aniontů.	26
Skupinová reakce barnatých solí.	26
Skupinová reakce stříbrných solí.	27
Skupinová reakce manganistanu draselného.	27
Skupinová reakce jodu.	27
Skupinová reakce kyseliny jodovodíkové.	28
Příklad C:	28
Příklad D:	29
6. Selektivní a specifické reakce vybraných iontů.	31
6.1 Selektivní reakce iontů alkalických kovů.	31
Reakce Na^+ iontů.	31
Reakce K^+ iontů.	32
6.2 Selektivní reakce iontů prvků IIa. podskupiny.	32
Reakce Mg^{2+} iontů.	33
Reakce Ca^{2+} iontů.	33
Reakce Sr^{2+} iontů.	33
Reakce Ba^{2+} iontů.	34

6.3	Selektivní reakce iontů prvků III.a podskupiny.....	34
	Reakce BO_2^- iontů.....	34
	Reakce Al^{3+} iontů.....	35
	Reakce Tl^+ iontů.....	35
6.4	Selektivní reakce iontů prvků IV.a podskupiny.....	36
	Reakce CO_3^{2-} iontů.....	36
	Reakce CH_3COO^- iontů.....	36
	Reakce $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ iontů.....	37
	Reakce $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ iontů.....	37
	Reakce SiO_3^{2-} iontů.....	37
	Reakce SiF_6^{2-} iontů.....	37
	Reakce Sn^{2+} iontů.....	38
	Reakce Pb^{2+} iontů.....	38
6.5	Selektivní reakce iontů prvků V.a podskupiny.....	39
	Reakce NH_4^+ iontů.....	39
	Reakce NO_2^- iontů.....	40
	Reakce NO_3^- iontů.....	41
	Reakce CN^- iontů.....	42
	Reakce PO_4^{3-} iontů.....	42
	Reakce AsO_3^{3-} iontů.....	43
	Reakce AsO_4^{3-} iontů.....	43
	Společné reakce sloučenin arsenu.....	44
	Reakce Sb^{3+} iontů.....	44
	Reakce Bi^{3+} iontů.....	45
6.6	Selektivní reakce iontů prvků VI.a podskupiny.....	46
	Reakce HS^- a S^{2-} iontů.....	46
	Reakce HSO_3^- a SO_3^{2-} iontů.....	47
	Reakce $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ iontů.....	47
	Důkaz iontů S^{2-} , SO_3^{2-} a $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ vedle sebe.....	48
	Reakce SO_4^{2-} iontů.....	48
	Reakce SCN^- iontů.....	48
6.7	Selektivní reakce iontů halových prvků.....	49
	Reakce F^- iontů.....	49
	Reakce Cl^- iontů.....	50
	Reakce ClO^- iontů.....	50
	Reakce ClO_3^- iontů.....	51
	Reakce Br^- iontů.....	51
	Reakce BrO_3^- iontů.....	52
	Reakce I^- iontů.....	52
	Reakce IO_3^- iontů.....	53

6.8	Selektivní reakce iontů prvků I.b podskupiny.....	53
	Reakce Cu^{2+} iontů.....	53
	Reakce Ag^+ iontů.....	54
6.9	Selektivní reakce iontů prvků II.b podskupiny.....	55
	Reakce Zn^{2+} iontů.....	55
	Reakce Cd^{2+} iontů.....	56
	Reakce iontů rtuti.....	56
	Reakce Hg_2^{2+} iontů.....	56
	Reakce Hg^{2+} iontů.....	57
	Společné reakce Hg_2^{2+} a Hg^{2+} iontů.....	57
6.10	Reakce iontů prvků VI.b podskupiny.....	58
	Reakce Cr^{3+} iontů.....	58
	Reakce CrO_4^{2-} a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ iontů.....	58
6.11	Reakce iontů prvků VII.b podskupiny.....	59
	Reakce Mn^{2+} iontů.....	59
	Reakce MnO_4^- iontů.....	59
6.12	Selektivní reakce iontů prvků VIII. podskupiny.....	60
	Reakce Fe^{3+} iontů.....	60
	Reakce Fe^{2+} iontů.....	61
	Reakce $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ iontů.....	61
	Reakce $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ iontů.....	61
	Reakce Co^{2+} iontů.....	62
	Reakce Ni^{2+} iontů.....	62
7.	Příklady využití kombinace skupinových a selektivních reakcí při analýze modelových vzorků.....	63
	Příklad E:.....	63
	Příklad F:.....	64
8.	Přehled činidel pro selektivní reakce.....	68
9.	Seznam použité a další doporučené literatury.....	75
	Rejstřík selektivních reakcí podle dokazovaných iontů.....	76

ÚVOD

Předkládaná skripta vybraných analytických reakcí, používaných k důkazu některých anorganických iontů jsou koncipována především jako učební text pro studenty chemických oborů, učitelského i neučitelského směru. Mají sloužit jako studijní pomůcka pro přípravu studentů do cvičení z analytické chemie. Skripta obsahují přehled vybraných analytických reakcí běžně používaných k důkazu anorganických iontů v roztokové analýze. Úkolem skript není podat vyčerpávající přehled uvedené tematiky, ale kladou si za cíl umožnit poměrně ucelený pohled na řešení základních úkolů a úkonů, se kterými se analytik v praxi běžně setkává.

Skripta jsou rozdělena na dvě základní části, věnované postupně důkazu kationtů a důkazu aniontů v anorganickém vzorku. Zvolená metodika důkazu iontů vychází převážně z Okáčova systému kombinace skupinových a selektivních reakcí, který nutí k přemýšlení a vyžaduje aktivní přístup k práci. Vlastní konkrétní postup práce si vynucuje samotné složení analyzovaného vzorku.

Z vysokého počtu známých selektivních reakcí byly do skript vybrány ty, které na základě dlouhodobých zkušeností poskytují v obecných podmínkách cvičení co nejprůkaznější důkaz iontů, dávají tedy spolehlivé výsledky, jsou nenáročné na vlastní provedení a používají jen činidla běžně dostupná v analytické laboratoři. V neposlední řadě byl kladen důraz i na vyloučení těch činidel, která z hygienických důvodů (kancerogenita) jsou na seznamu látek, zakázaných pro použití ve studentských laboratořích.

Skripta se dále snaží řešit problém nedostatku učebních textů z tohoto oboru. Starší učební texty jsou nedostupné a novější učebnice se problematice chemické analýzy na mokré cestě věnují již jen okrajově. Snaha po vyplnění uvedené mezery nás vedla k jejich sepsání.

Rozebrání prvního vydání z roku 1993 i jeho dotisku v roce 1997 vyvolalo potřebu tohoto druhého (upraveného a doplněného) vydání.

Autoři děkují recenzentům, doc.RNDr.Ervínu Kozubkovi, CSc. a doc. RNDr.Karlu Lemrovi, Ph.D., za cenné rady a připomínky, které významnou měrou přispěly ke zkvalitnění předloženého učebního textu.

V. Dostál a J. Šimek

1. Analytická reakce

Chemická analýza je proces, kterým se získává analytická informace za použití metod chemických, fyzikálně-chemických, fyzikálních či biochemických. Při analýze chemickými metodami reaguje dokazovaný ion s přidávaným činidlem za vzniku různých produktů s charakteristickými fyzikálně chemickými vlastnostmi. Takovouto chemickou reakci nazýváme **analytickou reakcí**. Za ni je možno považovat každou chemickou reakci, která splňuje následující kritéria:

- je jednoduchá, časově i aparaturně málo náročná
- je provázena výraznou, snadno postřehnutelnou změnou (změna zbarvení roztoku, tvorba sraženiny, vznik plynu ap.)
- vykazuje dostatečnou citlivost
- je charakteristická pro daný ion nebo skupinu iontů.

Analytickou reakci je možno posuzovat podle několika hledisek. Podle povahy chemické změny jsou analytické reakce děleny na reakce acidobazické, oxidačně-redukční, srážecí nebo komplexotvorné. Z hlediska rozsahu (počtu) iontů, které reagují s analytickým činidlem se dělí analytické reakce na reakce **skupinové, selektivní a specifické**.

Skupinové reakce dokazují určitou skupinu iontů s podobnými chemickými vlastnostmi, příp. uvedenou skupinu vydělují ze směsi; tyto ionty se sice od sebe liší svým chemickým složením, ale jejich chemické chování je analogické.

Selektivní reakce jsou takové, které za předepsaných podmínek dovolují charakterizovat jen omezený počet iontů. Tato skupina reakcí je nejpočetnější a jednotlivé reakce, patřící do této skupiny vykazují rozdílný stupeň selektivity, který je možno ovlivnit změnou reakčních podmínek, např. koncentrací činidla, změnou pH reakčního prostředí, změnou teploty ap.

Specifické reakce umožňují dokázat za předepsaných podmínek přítomnost pouze jediného iontu.

2. Postup při kvalitativní analýze anorganického vzorku

Pro kvalitativní analýzu anorganického vzorku na mokré cestě neexistuje univerzální postup, vedení analýzy je ovlivňováno vzorkem samotným a optimální postup spočívá v nalezení takové kombinace skupinových, selektivních a specifických reakcí, která vede jednoznačně a nejkratší cestou k cíli. Proto se doporučuje držet se následujícího postupu, který vychází z dlouholeté laboratorní praxe a který se dá zachytit následujícím rámcovým schématem:

- popis vzorku (původ, zbarvení, zápach, homogenita, pH)
 - rozdělení vzorku pro analýzu
- a) kationtů skupinovými a selektivními reakcemi
 - b) aniontů skupinovými a selektivními reakcemi

- vlastní analýza obou částí vzorku (a i b)
- ověření výsledků analýzy přímým důkazem prokázaných iontů v původním vzorku.

O každé prováděné analýze se vede **přehledný a podrobný pracovní protokol**. Ten slouží jako záznam všech pracovních operací, prováděných v průběhu celé analýzy; slouží však i jako podklad pro odhalení případné chyby ve vedení analýzy a pro reprodukování celého analytického postupu.

3 . Popis vzorku

V popisu vzorku se uvádí především původ a množství vzorku, dále jeho vnější vzhled. Je nutno si všimnout charakteristických vlastností vzorku, tj. zbarvení, zápachu, homogenity a případně provést i zkoušku na barvení plamene. Velmi důležitou zkouškou je orientační zjištění pH vzorku.

Dobře provedený popis vzorku přinese analytikovi první cenné informace o charakteru vzorku. Analytik musí interpretovat v širších souvislostech jak pozitivní, tak i negativní výsledky všech zkoušek, které se vzorkem provádí. Např. barevnost vzorku informuje o možné přítomnosti iontu tohoto zbarvení, naopak bezbarvost vzorku vylučuje přítomnost větší koncentrace barevných iontů, a je tedy stejně cennou informací. Při posuzování barevnosti vzorku je nutno mít na paměti, že zbarvení vzorku může být směsným zbarvením několika barevných iontů.

Analogicky se vyhodnocují i ostatní vnější vlastnosti vzorku. Hodnota pH se určuje jen orientačně, pomocí pH papírků. Podle pH je možné některé ionty vyloučit nebo naopak na přítomnost některých iontů usuzovat. Např. v čirém vzorku se slabě kyselým, neutrálním nebo alkalickým pH nemohou být přítomny snadno hydrolyzující ionty (např. Bi^{3+} , Sb^{3+}), naopak v silně kyselém prostředí je možno vyloučit přítomnost iontů, které v tomto prostředí tvoří gely (např. SiO_3^{2-}), případně i aniontů slabých kyselin, které se rozkládají (např. CO_3^{2-}).

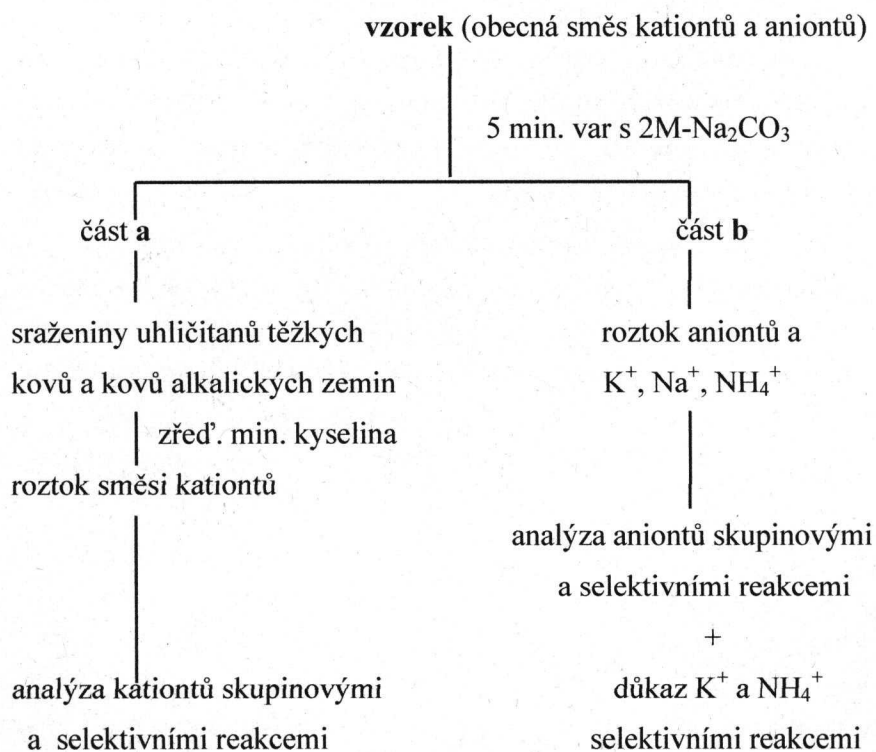
4. Rozdělení vzorku pro analýzu kationtů a aniontů

Základem kvalitativní analýzy anorganického vzorku je paralelní důkaz kationtů těžkých kovů s kationty kovů alkalických zemin (část a vzorku) a aniontů spolu s kationty alkalických kovů (část b vzorku) systémem skupinových, selektivních a specifických reakcí. Vzorek, který je směsí obou skupin iontů je nutno rozdělit.

Pro dělení vzorku na části a, b je používána srážecí metodika, založená na nerozpustnosti uhličitánů těžkých kovů a uhličitánů kovů alkalických zemin. Při tomto postupu se ověří nejdříve přítomnost Na^+ a CO_3^{2-} iontů ve vzorku; po provedeném dělení jsou ve vzorku obsaženy vždy, neboť byly do vzorku vneseny pracovním postupem. Případná pozitivní selektivní reakce na uhličitany před samotným dělením vzorku zároveň vylučuje přítomnost kteréhokoliv z kationtů části a vzorku (za předpokladu, že vzorek je čirý roztok) a dělení vzorku není nutno provádět. V případě přítomnosti obou skupin iontů ve vzorku se vzorek sráží nadbytkem $2\text{M-Na}_2\text{CO}_3$ tak dlouho, pokud sraženiny přibývá a až do slabě alkalické reakce roztoku. Potom se směs krátce povaří (5-10 min.), aby srážení uhličitánů a zásaditých solí bylo dokonalejší a sraženina se

odfiltruje. Filtrát obsahující anionty, uhličitany a ionty alkalických kovů (Na^+ ionty vždy) se opatrně zneutralizuje HNO_3 a provede se v něm analýza přítomných aniontů. Sraženina na filtru se důkladně promyje několika dávkami dest. vody, pak se rozpustí ve zředěné minerální kyselině. Získaný roztok se použije k důkazu kationtů těžkých kovů, opět systémem kombinace skupinových, selektivních a specifických reakcí.

Schema 1.: Dělení vzorku pro analýzu kationtů a aniontů



Při povaření vzorku s Na_2CO_3 mohou probíhat vedle základní reakce:



další vedlejší reakce, které mohou podstatně ovlivnit složení filtrátu, a tím i vzorek aniontů. Jedná se především o oxidační reakce v slabě alkalickém prostředí (podléhají jim např. ionty SO_3^{2-} , S^{2-} , NO_2^- , AsO_3^{3-}) a komplexotvorné reakce kationtů těžkých kovů s některými anionty (CN^- , F^- , Cl^- , Br^- aj.), které zkreslují stav analyzovaného vzorku oproti vzorku původně odebranému. S uvedenými reakcemi je nutno v průběhu analýzy počítat a při jejím vyhodnocení ověřit případnou přítomnost produktů vedlejších reakcí i v původním vzorku.

Kationty lze oddělit ze vzorku povařením s práškovitým MgO ; vysráží se kationty těžkých kovů a po odstředění sraženiny je možno v roztoku dokazovat kationty alkalických kovů, popř. také ionty Ba^{2+} , Sr^{2+} a Ca^{2+} , a anionty.

Další možností oddělení kationtů od aniontů ve vzorku je dělení na iontoměničích. Neutrální vzorky jsou děleny katexem v Na^+ -cyklu, kyselé v H^+ -cyklu. Eluát po dělení obsahuje sodné soli resp. volné kyseliny, odvozené od aniontů, obsažených ve směsi. Kationty zachycené na iontoměničích lze následně vymýt změnou elučního činidla.

5. Skupinové reakce

Skupinové reakce jsou hlavním vodítkem důkazu anorganických iontů. Použitím skupinové reakce se prokazuje přítomnost alespoň jednoho iontu příslušné skupiny (reakce je pozitivní), negativní skupinová reakce vyloučí přítomnost celé skupiny iontů ve vzorku. Při pečlivém provedení všech doporučených skupinových reakcí se vzorek rozdělí na několik podskupin, z nichž každá může obsahovat jen omezený počet obvykle podobných nebo příbuzných iontů, které je však možno jednoznačně v podskupině dokázat následným systémem selektivních a specifických reakcí. Správné provedení skupinových reakcí je zárukou, že při analýze nebude přehlédnut žádný z iontů přítomných ve vzorku.

Teoreticky je možné dokázat každý z iontů buď přímo specifickou reakcí nebo kombinací selektivních reakcí za přítomnosti všech ostatních iontů. Prakticky by to však znamenalo zkoušet u každého vzorku velký počet reakcí. Takový postup by byl zdlouhavý a neúsporný.

Počet skupinových reakcí není omezen žádným předpisem. Mohou se použít všechna skupinová činidla, jejichž reakce jsou známé a která jsou běžně dostupná v laboratoři.

Skupinové reakce mají blízky vztah k periodické soustavě prvků, i když výčet iontů, pozitivně reagujících s daným skupinovým činidlem se vždy plně nekryje s podskupinou periodické soustavy. Ve vodném prostředí pouze ionty prvních čtyř hlavních podskupin periodické soustavy dávají stabilní ionty o nejvyšším mocenství, proto se v tomto případě analytické skupiny nejbližší přimykají k podskupinám periodické soustavy. Prvky ostatních podskupin obvykle ve vodném prostředí dávají dva i více stabilních iontů (např. Cl, umístěný v VII.a podskupině tvoří ve vodě stabilní ionty s mocenstvími -1, +1, +5 a +7). Ionty nesoucí kladný náboj mají značně rozdílné uspořádání elektronových obalů, a to přes to, že jsou odvozeny od prvků, umístěných ve stejné podskupině periodické soustavy. Naopak u prvků různých podskupin, pokud dávají ionty s analogickým uspořádáním elektronového obalu, jsou tyto ionty svými vlastnostmi podobné a budou tedy dávat i analogické reakce.

Skupinové reakce kationtů a aniontů se zkoušejí v samostatných podílech vzorku. Při kapkovací úpravě se dá provést řada skupinových reakcí s malým množstvím vzorku. Čím více skupinových reakcí se provede, tím více informací o složení vzorku se získá.

V následujících kapitolách skript jsou uvedeny reakce nejdůležitějších skupinových činidel s významnými podrobnostmi. Při popisu selektivních reakcí jednotlivých iontů jsou pak tyto reakce uvedeny jen stručnou připomínkou, a to i jen v případě, že daná reakce ion významně charakterizuje nebo je pro něj reakcí selektivní.

5.1 Skupinové reakce kationtů

Jsou založeny především na srážení skupin omezeně rozpustných solí některých kationtů skupinovými činidly a na posuzování vlastností vytvořených sraženin (barva, vzhled, rozpustnost ap.). Jako činidla pro skupinové reakce kationtů se především používají:

- **HCl** pro skupinu omezeně rozpustných chloridů,
- **H₂SO₄** pro skupinu omezeně rozpustných síranů,
- **(COOH)₂** pro skupinu omezeně rozpustných šřavelanů,
- **H₂S** pro skupinu omezeně rozpustných sulfidů, srážejících se již ze slabě kyselého prostředí,
- **(NH₄)₂S** pro skupinu omezeně rozpustných sulfidů a hydroxidů těžkých kovů,
- **NaOH** pro skupinu neamfoterních hydroxidů,
- **NH₄OH** pro skupinu zásaditých solí a rozpustných amminokomplexů,
- **CH₃COONa** pro skupinu omezeně rozpustných hydroxidů a snadno hydrolyzujících iontů,
- **Na₂HPO₄, KI, K₂CrO₄, Na₂CO₃ nebo (NH₄)₂CO₃** pro skupiny omezeně rozpustných solí (fosforečnanů, jodidů, chromanů a uhličitanů) kationtů těžkých kovů.

Jako skupinová činidla mohou být použita i některá organická činidla, jejichž reakce vykazují v závislosti na pH prostředí nízkou selektivitu. Z organických činidel je možno pro skupinové reakce kationtů využít např. 8-hydroxychinolin (oxin), difenylkarbazon apod.

Skupinová reakce kyseliny chlorovodíkové

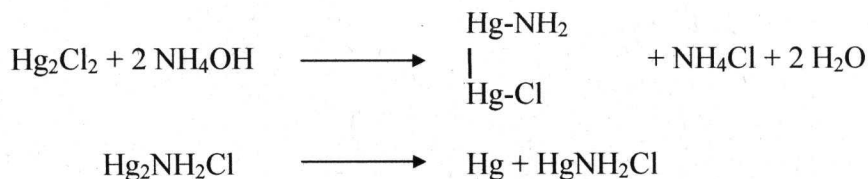
Činidlo se používá v koncentraci 0.1 resp. 2.0 mol.l⁻¹ a sráží i z kyselého prostředí omezeně rozpustné chloridy AgCl, Hg₂Cl₂, TlCl a PbCl₂, vesměs bílé, z nichž poslední dva se srážejí jen při vyšších koncentracích. Použití koncentrovanějšího roztoku činidla se doporučuje u silně kyselých vzorků, které mohou obsahovat snadno hydrolyzující ionty. Sraženiny PbCl₂ a TlCl jsou dobře rozpustné v horké vodě, ochlazením se zpětně vylučují ve formě drobných jehliček (PbCl₂) nebo krychliček (TlCl). Sraženiny AgCl a Hg₂Cl₂ je možno rozlišit reakcí s hydroxidem amonným; AgCl se rozpouští na bezbarvou amminokomplexní sloučeninu:



Okyselením roztoku $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ zřed. HNO₃ se zpětně vylučuje AgCl:



Hg₂Cl₂ reaguje s NH₄OH za vzniku amidortuťné soli, která postupně dismutuje na rtuť a amidortuťnatou sůl, což se projeví zčernáním sraženiny:



Skupinová reakce kyseliny sírové

Činidlo, používané v koncentraci 6.0 mol.l^{-1} sráží skupinu nerozpustných síranů PbSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4 a CaSO_4 , vesměs bílých, z nichž PbSO_4 je značně odlišný od ostatních. Reaguje se sulfanem za vzniku černého PbS . V podskupině iontů kovů alkalických zemin je nerozpustnost jejich síranů závislá na postavení prvku v periodické soustavě prvků; s rostoucím protonovým číslem prvku silně klesá hodnota součinu rozpustnosti. BaSO_4 se z roztoku vylučuje kvantitativně a okamžitě, SrSO_4 v závislosti na koncentraci Sr^{2+} iontů během 5-15 min., CaSO_4 teprve po zahřátí a při nižších koncentracích Ca^{2+} iontů se nesráží vůbec. Rozpustnost CaSO_4 je možno snížit přidáním stejného objemu ethanolu ke vzorku, který způsobí okamžité vysrážení CaSO_4 .

Skupinová reakce kyseliny šťavelové

Činidlo se používá obvykle v koncentraci $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ a sráží šťavelany četných kovových iontů, z nichž se většina rozpouští v nadbytku činidla na rozpustné oxalátokomplexy. Činidlo je vhodné pro oddělení iontů prvků alkalických zemin ze vzorku. Závislost rozpustnosti šťavelanů iontů kovů alkalických zemin na protonovém čísle prvků je opačná než v případě síranů. CaC_2O_4 se sráží okamžitě a kvantitativně, SrC_2O_4 po 5-15 min. v závislosti na koncentraci Sr^{2+} iontů, BaC_2O_4 se sráží jen při vysokých koncentracích Ba^{2+} iontů; skupinová reakce $(\text{COOH})_2$ z tohoto důvodu vhodně doplňuje údaje, získané skupinovou reakcí H_2SO_4 .

Kromě pevných produktů s ionty kovů alkalických zemin dává činidlo omezeně rozpustné produkty i s ionty, které tvoří nerozpustné chloridy a s ionty Bi^{3+} , Cu^{2+} , Sb^{3+} a Sn^{2+} .

Skupinová reakce roztoku sulfanu ve vodě

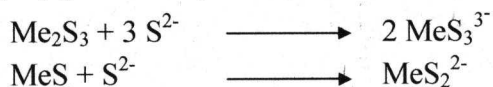
Činidlem je voda čerstvě nasycená sulfanem (v 1 l vody se rozpouští asi 4,4 g H_2S , tj. cca $0,13 \text{ mol.l}^{-1}$). Sráží z kyselého prostředí omezeně rozpustné sulfidy iontů prvků umístěných v periodické soustavě v III.-V. hlavní podskupině (p- prvky) a v ostatních vedlejších podskupinách (d-prvky):

Ib	IIb	IIIa	IVa	Va	VIb	VIIb	VIII		
$\text{Cu}^{\text{I,II}}$	Zn^{II}	Ga^{III}	Ge^{IV}	$\text{As}^{\text{III,V}}$					
Ag^{I}	Cd^{II}	In^{III}	$\text{Sn}^{\text{II,IV}}$	$\text{Sb}^{\text{III,V}}$	Mo^{VI}	Tc^{VII}	Ru^{III}	Rh^{III}	Pd^{II}
Au^{I}	Hg^{II}	Tl^{I}	Pb^{II}	Bi^{III}	W^{VI}	Re^{VII}	Os^{IV}	Ir^{IV}	Pt^{II}

Na základě vlastností vznikajících sulfidů se předpokládá, že nevytvářejí jednoduché sloučeniny typu MeS nebo Me_2S_3 , ale polymerní sloučeniny s řetězovou strukturou a s poměrem složek Me:S 1:1 nebo 2:3.

Sulfidy jsou podle svých vlastností děleny na dvě podskupiny:

1. sulfidy, nerozpouštějící se v sulfidu amonném; tvoří je ionty Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Tl^+ , Cd^{2+} ,
2. sulfidy, rozpouštějící se v sulfidu amonném za vzniku rozpustných thiosloučenin; do této skupiny patří As_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , SnS_2 :



Okyselením roztoku se thiosloučeniny rozkládají za vylučování původních sulfidů.

Poznámka:

Sulfidy lze rozpouštět i v polysulfidu amonném; v něm se navíc rozpouští i SnS. Okyselením takto vytvořených thiosloučenin se vylučují sulfidy vyššího oxidačního stupně příslušného kationtu za současného uvolňování elementární síry.

Nerozpustné sulfidy kovových iontů jsou převážně tmavě hnědě až černě zbarveny; výjimky tvoří oranžově červený Sb_2S_3 , žluté CdS a jen ze silně kyselých roztoků se srážející As_2S_3 , hnědé Bi_2S_3 a SnS . V důsledku redukčních vlastností sulfanu může v roztoku docházet i ke změnám oxidačního stupně některých iontů. Produktem reakce potom není jen jeden sulfid, ale směs sulfidů iontů téhož prvku v různém oxidačním stupni (např. CuS a Cu_2S).

Skupinová reakce sulfidu amonného

Sulfid amonný (připraví se zředěním konc. NH_4OH 1:1 vodou; polovina roztoku se nasatí sulfanem a po nasycení smíchá s druhou částí zřed. NH_4OH) reaguje s kationty všech kovů s výjimkou alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Dává nerozpustné sulfidy se všemi kationty, které se srážejí sulfanem z kyselého prostředí, dále pak nerozpustné sulfidy kationtů, které se srážejí až ze slabě kyselého prostředí. Dále tvoří s některými kationty nerozpustné hydroxidy. Reakce sulfidu amonného jsou vysoce citlivé pokud je reakčním produktem sulfid, vzniká-li reakcí hydroxid, citlivost reakcí klesá. Činidlo slouží i k dokazování stop znečištění čistých chemických preparátů.

Analogicky jako u reakce H_2S je možno reakcí sulfidu amonného rozdělit vzorek na dvě podskupiny podle rozpustnosti vznikajících sulfidů v nadbytku činidla :

1. v nadbytku činidla nerozpustné sulfidy; tvoří je ionty Ag^+ , Pb^{2+} , Tl^+ , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} a Fe^{3+} a nerozpustné hydroxidy, které tvoří ionty Al^{3+} , Cr^{3+} ,
2. sulfidy, rozpustné v nadbytku činidla na thiosoli, které poskytují ionty As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sn^{4+} .

Vznikající sulfidy jsou opět temně hnědě až černě zbarveny. Kromě výjimek uvedených u reakce H_2S jsou jinak zbarveny bílý ZnS a narůžovělý MnS . Hydroxidy dávají proměnně zbarvení, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ je špinavě zelený a $\text{Al}(\text{OH})_3$ je bílý.

Skupinová reakce alkalických hydroxidů

Činidlem je NaOH v koncentraci 0,1, resp. 2,0 mol.l⁻¹, který sráží většinu kationtů jako amorfni sraženiny o velkých adsorpčních schopnostech. U iontů ušlechtilých kovů nastává okamžitá dehydratace za vzniku oxidu (HgO , Ag_2O). Vzniklé hydroxidy těžkých kovů opět nejsou jednoduchými sloučeninami, ale představují složité soustavy polymerních sloučenin

s poměrem kovového iontu a OH-skupin 1:2 nebo 1:3; proto je zvykem je označovat vzorci $\text{Me}(\text{OH})_2$, resp. $\text{Me}(\text{OH})_3$. Ve vodě jsou rozpustné jen hydroxidy alkalických kovů a hydroxid thalný, které jsou považovány za silné báze a v roztocích jsou plně disociovány. Částečně rozpustné jsou hydroxidy alkalických zemin, hydroxidy ostatních iontů jsou ve vodě nerozpustné. Ve zředěných kyselinách jsou rozpustné hydroxidy všech kovových iontů.

Srážení hydroxidů nastává za dané koncentrace při určitém pH; hodnota pH počátku vylučování hydroxidu je dána jeho součinem rozpustnosti a koncentrací kovového iontu. Při zvyšování alkality prostředí se obecně hydroxidy opět rozpouštějí přijetím dalších OH-skupin za vzniku hydroxokomplexů. Ty hydroxidy, které se v reálné oblasti pH (0-14) v nadbytku činidla rozpouštějí na hydroxokomplexy jsou označovány jako **amfoterní** (obojaké) {např. $\text{Al}(\text{OH})_3$ }, na rozdíl od **neamfoterních** hydroxidů, které se v reálné oblasti pH rozpouštějí jen v kyselinách {např. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ }.

Alkalickými hydroxidy se tedy srážejí hydroxidy, které se v závislosti na rozpustnosti v nadbytku činidla dají dělit do dvou podskupin:

1. **amfoterní** hydroxidy (rozpustné v nadbytku 2M-NaOH), které tvoří ionty Pb^{2+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} ,
2. **neamfoterní** hydroxidy (nerozpustné v nadbytku 2M-NaOH), které tvoří Ag^+ , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , $(\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+})$.

Barvy sraženin hydroxidů se mění od bílé až po velmi tmavé odstíny, často pro daný hydroxid charakteristické {např. $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ jsou bílé, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ je nazelenalý, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ je rezavý}. Barva hydroxidu v některých případech podléhá změnám, které jsou způsobeny následnými reakcemi (vliv amonných solí, oxidace vzdušným kyslíkem, dehydratace).

Skupinová reakce hydroxidu amonného

Hydroxid amonný (činidlo se obvykle používá v koncentraci 0,1- nebo 2,0 mol.l⁻¹) reaguje svými OH-ionty jako slabá báze; reakcí činidla vznikají nejprve hydroxidy a zásadité soli. Po přidání 2M-NH₄OH ke vzorku vzniká prostředí o pH 11-12, což způsobí dokonalejší srážení především amfoterních hydroxidů, které se při uvedeném pH ještě nerozpouštějí. Sraženiny některých hydroxidů se však snadno rozpouštějí v nadbytku činidla za vzniku dobře rozpustných amminokomplexů,



z nichž řada má charakteristické zbarvení (např. ultramarinový komplex hexaamminměďnatý).

Odlišně se chovají ionty zlata a rtuti, které s NH₄OH tvoří málo rozpustné amidosloučeniny (viz skupinová reakce HCl).

Při srážení vzorku hydroxidem amonným je tedy možno vzorek dělit do dvou podskupin:

1. kationty, tvořící hydroxidy a soli, nerozpustné v nadbytku činidla: Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , $(\text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{2+})$,
2. kationty, tvořící sraženiny rozpustné v nadbytku činidla na amminokomplexy: Ag^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , (v koncentrovaném roztoku amoniaku i Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+}).

Skupinová reakce uhličitanu sodného a amonného

Činidlem, obvykle v koncentraci $2,0 \text{ mol.l}^{-1}$, se srážejí všechny kationty s výjimkou kationtů alkalických kovů, NH_4^+ a TI^+ . Produkty reakce jsou uhličitany, zásadité soli nebo hydroxidy, mnohdy těžko definovatelného složení. Uhličitany kationtů, které tvoří amfoterní hydroxidy se částečně rozpouštějí v nadbytku Na_2CO_3 , uhličitany těch kationtů, které tvoří rozpustné amminokomplexní sloučeniny se dobře rozpouštějí v NH_4OH , částečně i v $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Sraženiny všech uhličitánů jsou dobře rozpustné ve zřed. minerálních kyselinách za uvolňování bublinek CO_2 .

Produktem reakce jsou většinou bílé sraženiny; Ag_2CO_3 žlutne vylučováním koloidního Ag_2O ; špinavě žlutou sraženinu zvolna černající vyloučenou rtuť tvoří Hg_2^{2+} ion, temně červené až hnědé sraženiny tvoří uhličitany s ionty Fe^{3+} , Co^{2+} a Hg^{2+} , zelené až modré jsou sraženiny uhličitánů s Cr^{3+} , Ni^{2+} a Cu^{2+} ionty.

Bílá sraženina zásaditého uhličitanu hořečnatého je rozpustná v solích amonných, proto je srážena pouze Na_2CO_3 .

Skupinová reakce hydrogenfosforečnanu sodného

Činidlo, obvykle používané v koncentraci $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$, sráží kationty všech kovů s výjimkou alkalických kovů. Protože mnohé fosforečnany jsou rozpustné již ve zřed. CH_3COOH , je nutné je srážet z neutrálního nebo slabě alkalického prostředí. Podle rozpustnosti fosforečnanů v kyselinách se dělí všechny nerozpustné fosforečnany do tří podskupin:

1. fosforečnany rozpustné již ve zřed. CH_3COOH (pH 3) tvoří ionty Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} a Cu^{2+} ,
2. fosforečnany nerozpustné ve zřed. CH_3COOH poskytují ionty Bi^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ag^+ a Hg_2^{2+} ,
3. v $0,1\text{M-HCl}$ se špatně rozpouštějí fosforečnany Bi^{3+} , Sn^{2+} a Sn^{4+} iontů.

V konc. NH_4OH jsou dobře rozpustné fosforečnany těch kationtů, které tvoří rozpustné amminokomplexy, v koncentrovanějších roztocích NaOH se snadno rozpouštějí fosforečnany kationtů, tvořících amfoterní hydroxidy.

Fosforečnany jsou opět většinou bíle zbarveny; odlišné zbarvení mají jen fosforečnany Cr^{3+} (zelený), Fe^{3+} (žlutavě bílý), Co^{2+} (modrofialový), Ni^{2+} (žlutozelený), Cu^{2+} (modrozelený) a Ag^+ (žlutý).

Skupinová reakce jodidu draselného

Jodid draselný se jako skupinové činidlo používá obvykle v koncentraci $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ a tvoří s omezeným počtem iontů (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , TI^+ , Cu^+ , Bi^{3+} , Sb^{3+}) ve vodném prostředí sraženiny jodidů, vesměs různě zbarvených (bílý CuI , žluté AgI , PbI_2 , TlI , SbI_3 , žlutozelený Hg_2I_2 zvolna šednoucí vylučovanou elementární rtuť, červenooranžový HgI_2 a černohnědý BiI_3 , snadno hydrolyzující na červený BiOI). V nadbytku 1M-KI se mimo TlI , CuI a AgI všechny vysrážené jodidy rozpouštějí za tvorby jodokomplexních sloučenin typu $[\text{MeI}_4]^{(n-4)-}$.

Reakci doprovází změna zbarvení (odbarvení, tvorba žlutého BiI_4^-).

V kyselém prostředí se uplatňují i redukční vlastnosti KI , např. reakcí Cu^{2+} nebo Fe^{3+} iontů vzniká bílý CuI resp. Fe^{2+} ionty za současného uvolnění elementárního jodu.

Skupinová reakce chromanu draselného

Skupinovým činidlem je 0,1- nebo 2M- K_2CrO_4 , který sráží z neutrálního nebo slabě alkalického prostředí různě zbarvené sraženiny chromanů všech kationtů s výjimkou iontů alkalických kovů, NH_4^+ , Mg^{2+} a Ca^{2+} . Zkoušíme u nich rozpustnost v CH_3COOH , NH_4OH a $NaOH$; přitom platí, že rozpustnost chromanů v hydroxidech je stejná jako u sraženin hydroxidů. V kyselém prostředí a v nadbytku činidla působí K_2CrO_4 oxidačně a sám se přitom redukuje na zelené soli chromité, (oxiduje např. ionty Fe^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+}). K zřetelné změně zbarvení ze žluté do zelené je třeba většího objemu a vyšší koncentrace činidla, takže tyto reakce vykazují poměrně malou citlivost.

Pro sraženiny chromanů je charakteristické světle žluté až žluté zbarvení (dávají je sraženiny chromanu s ionty Pb^{2+} , Tl^+ , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Sr^{2+} a Ba^{2+}), odlišně jsou zbarveny produkty reakce chromanu s ionty Ag^+ , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} (červenohnědé), $(BiO)_2CrO_4$ je žlutooranžový, žlutohnědé jsou produkty reakce s Cu^{2+} , Fe^{2+} a Sb^{3+} ionty, zelenohnědý až temně hnědý je produkt reakce Mn^{2+} iontů (směs vyšších oxidů manganu), produkt reakce chromanů s Fe^{3+} ionty je hnědý, s Ni^{2+} ionty čokoládově hnědý.

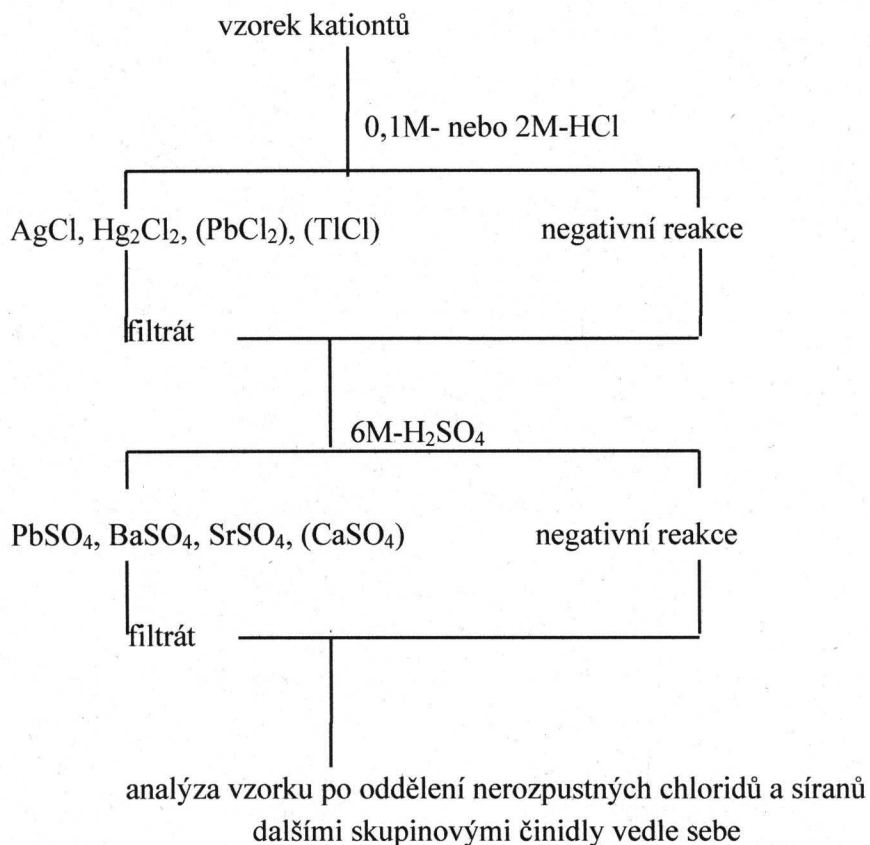
Přehled všech uváděných skupinových reakcí je shrnut do **tabulky 1** na stranách 20–21.

Skupinové reakce jsou rozhodujícími zkouškami pro další dělení kationtů na podskupiny sraženin a roztoků (filtrátů po oddělení sraženin), v nichž se jednotlivé ionty dokazují selektivními reakcemi. Pro spolehlivé provedení skupinových reakcí postačí 1-2 ml roztoku vzorku. Při provádění skupinových reakcí se dává jednoznačně přednost dělení vzorku vedle sebe; tento postup je rychlejší, efektivnější a spolehlivější než postupné dělení (dělení za sebou). Při dělení za sebou je vzorek nadměrně zředován a řada iontů je adsorbována na často vznikající objemné amorfni sraženiny.

Zkušenosti z kombinací skupinových a selektivních reakcí však ukazují, že některé skupinové reakce mají výjimečné postavení a vedení analýzy významně ovlivňují. Jedná se o skupinové reakce HCl a H_2SO_4 , které se provádějí vždy nejdříve, a v případě jejich positivity se vzniklé nerozpustné chloridy a sírany ze vzorku oddělí. Tento postup analýzu zjednoduší, neboť jsou ze vzorku odstraněny ty ionty, které zastírají přítomnost jiných iontů. Např. při pozitivní reakci HCl lze jednoznačně očekávat i pozitivní reakci H_2S , $(NH_4)_2S$ a dalších skupinových činidel v důsledku tvorby nerozpustných sloučenin stříbrných, rtuťných, olovnatých a thalných. Analogické zdůvodnění platí i pro skupinovou reakci kyseliny sírové.

Dodržením uvedené posloupnosti získají ostatní skupinové reakce na informační obsažnosti. Obecný postup vedení analýzy kationtů uvádí schema 2.

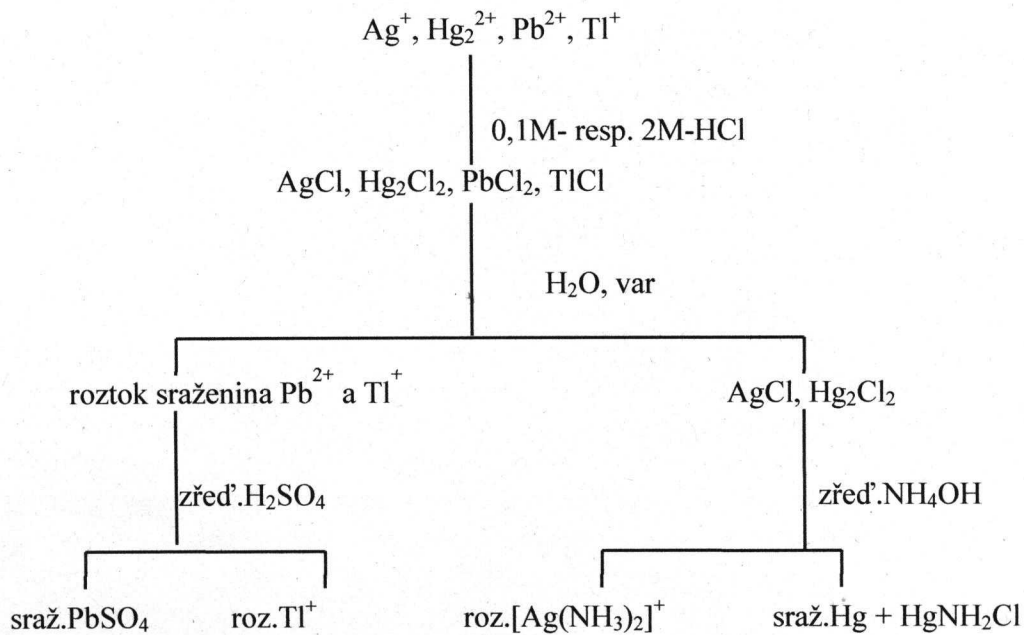
Schema 2.: Dělení kationtů skupinovými reakcemi



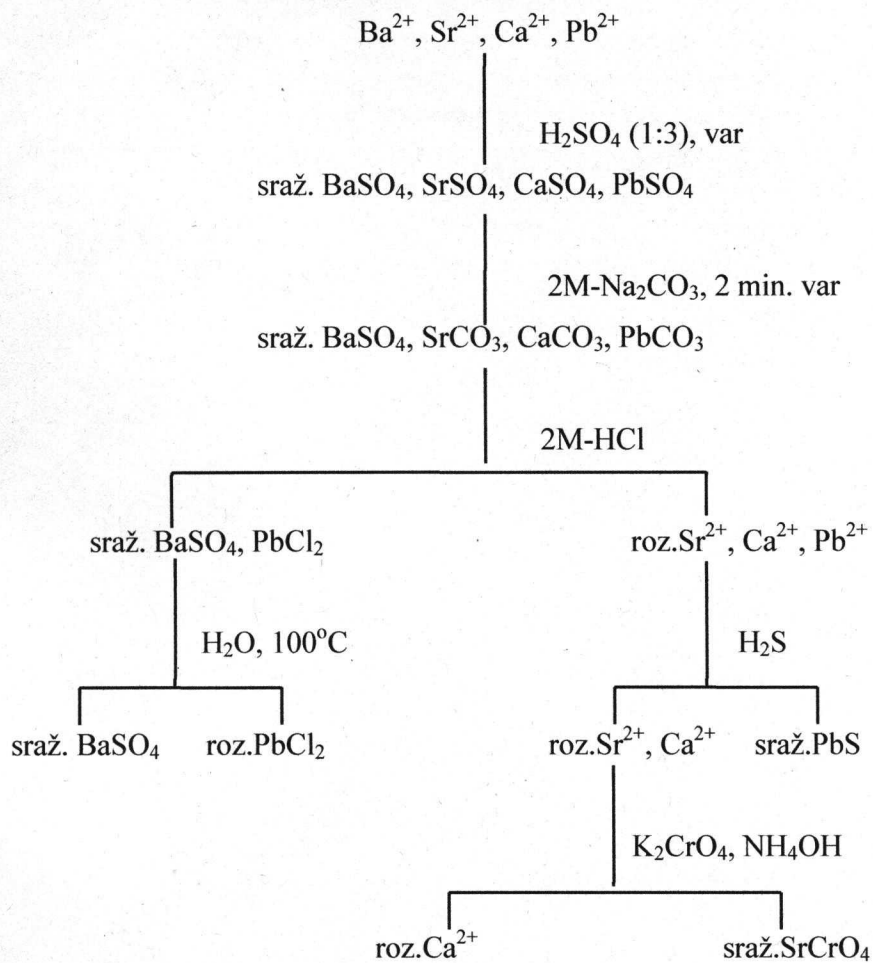
Pro vedení další analýzy (po odstranění nerozpustných chloridů a síranů) již neexistuje univerzální způsob; je výhodné znovu provést kapkově všechny zbývající skupinové reakce kationtů a teprve podle jejich výsledku rozhodnout o následujícím postupu analýzy a dělení vzorku do podskupin vedle sebe. Obvykle postačí dvě až tři taková dělení a dokazování iontů jak ve sraženinách, tak i ve filtrátech vede ke spolehlivému výsledku analýzy.

Vybrané příklady oddělení iontů ze vzorku do podskupin a jejich další dělení v podskupinách (včetně dělení v podskupinách nerozpustných chloridů a síranů) uvádějí schemata 3 - 8.

Schema 3.: Oddělení a dělení nerozpustných chloridů



Schema 4.: Oddělení a dělení nerozpustných síranů



Tabulka 1.: Přehled skupinových reakcí kationtů

ion\činidlo	HCl	H ₂ SO ₄	(COOH) ₂	H ₂ S	(NH ₄) ₂ S
Ag ⁺	++		+	++	++
Hg ₂ ²⁺	++		++	++	++
Pb ²⁺	+	++	+	++	++
Tl ⁺	+		+	++	++
Ca ²⁺		+	++		
Sr ²⁺		+	+		
Ba ²⁺		++	/+/ (+)		
Hg ²⁺			(+)	++	++
Cu ²⁺			(+)	++	++
Cd ²⁺				++	++
Bi ³⁺			(+)	++	++
Sb ³⁺				++	(+)
Sn ²⁺				++	++
Fe ³⁺					++
Fe ²⁺					++
Cr ³⁺					++
Al ³⁺					++
Co ²⁺					++
Ni ²⁺					++
Mn ²⁺					++
Zn ²⁺				+	++
Mg ²⁺					

- ++ srážení je dokonalé
 + srážení je jen částečné
 (+) vzniká sraženina, která je v nadbytku činidla rozpustná
 /+/
 málo výrazná reakce

Tabulka 1. (pokračování): Přehled skupinových reakcí kationtů

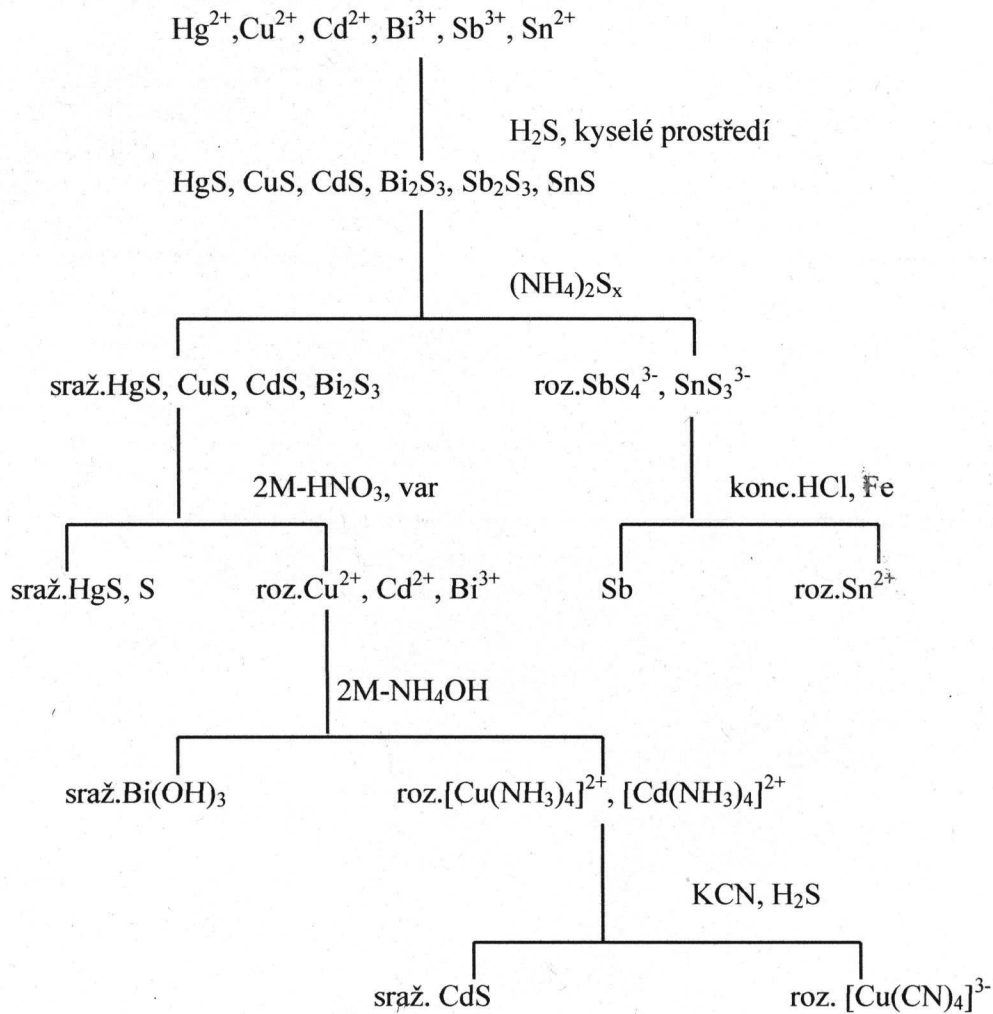
ion\činidlo	NaOH	NH ₄ OH	Na ₂ CO ₃	Na ₂ HPO ₄	K ₂ CrO ₄	KI
Ag ⁺	++	(+)	++	++	++	++
Hg ₂ ²⁺	++	++	++	++	++	(+)
Pb ²⁺	(+)	++	+	++	++	(+)
Tl ⁺			+	+	+	++
Ca ²⁺	+		++	++		
Si ²⁺			++	++	+	
Ba ²⁺			++	++	++	
Hg ²⁺	++	++	++	++	++	(+)
Cu ²⁺	++	(+)	++	++	++	++
Cd ²⁺	++	(+)	++	++	+	
Bi ³⁺	++	++	++	++	++	(+)
Sb ³⁺	(+)	++	++	+	+	+
Sn ²⁺	(+)	++	+	+	+	
Fe ³⁺	++	++	++	++	+	?
Fe ²⁺	++	++	++	+	+	
Cr ³⁺	(+)	(+)	++	+	+	
Al ³⁺	(+)	++	+	++	+	
Co ²⁺	++	(+)	++	++	+	
Ni ²⁺	++	(+)	++	++	+	
Mn ²⁺	++	+	++	++	+	
Zn ²⁺	(+)	(+)	+	++	+	
Mg ²⁺	++	+	++	++		

- ++ srážení je dokonalé
 + srážení je jen částečné
 (+) vzniká sraženina, která je v nadbytku činidla rozpustná
 ? dochází k vyloučení jodu

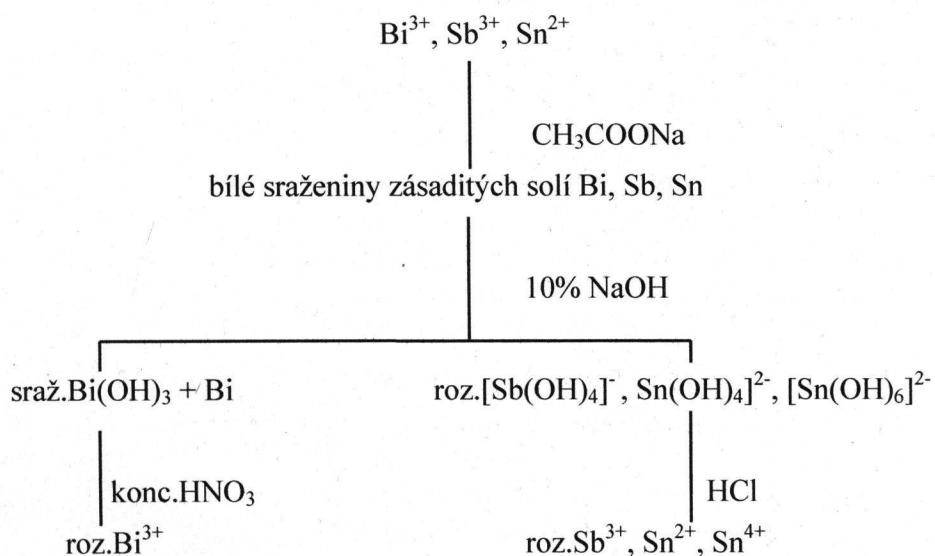
Ve filtrátu po oddělení nerozpustných chloridů a síranů srážejí ostatní skupinová činidla nerozpustné produkty, jejichž složení je proměnlivé co do počtu i druhu reagujících iontů. Vysrážené produkty je možno na základě jejich rozdílné rozpustnosti a reaktivity dále dělit.

Tak např. sulfan vysráží z kyselého prostředí sulfidy HgS , CuS , CdS , Bi_2S_3 , Sb_2S_3 a SnS (schema 5), octan sodný odděluje snadno hydrolyzující ionty Bi^{3+} , Sb^{3+} a Sn^{2+} (schema 6). Hydroxid amonný vysráží z filtrátu po oddělení nerozpustných chloridů a síranů nerozpustné hydroxidy a zásadité soli (schema 7), filtrát po jejich oddělení obsahuje rozpustné amminkomplexy, které lze také dále dělit (schema 8).

Schema 5.: Oddělení a dělení nerozpustných sulfidů

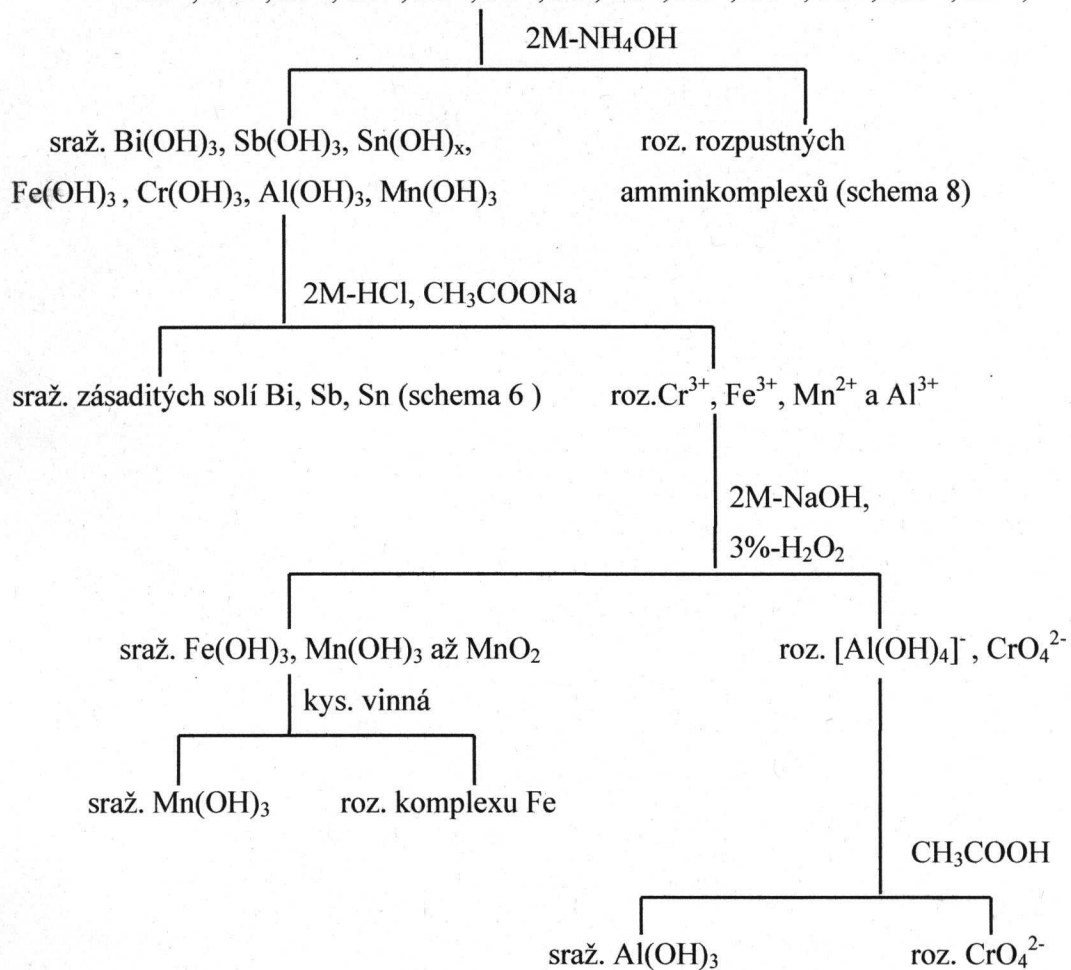


Schema 6.: Oddělení a dělení snadno hydrolyzujících iontů

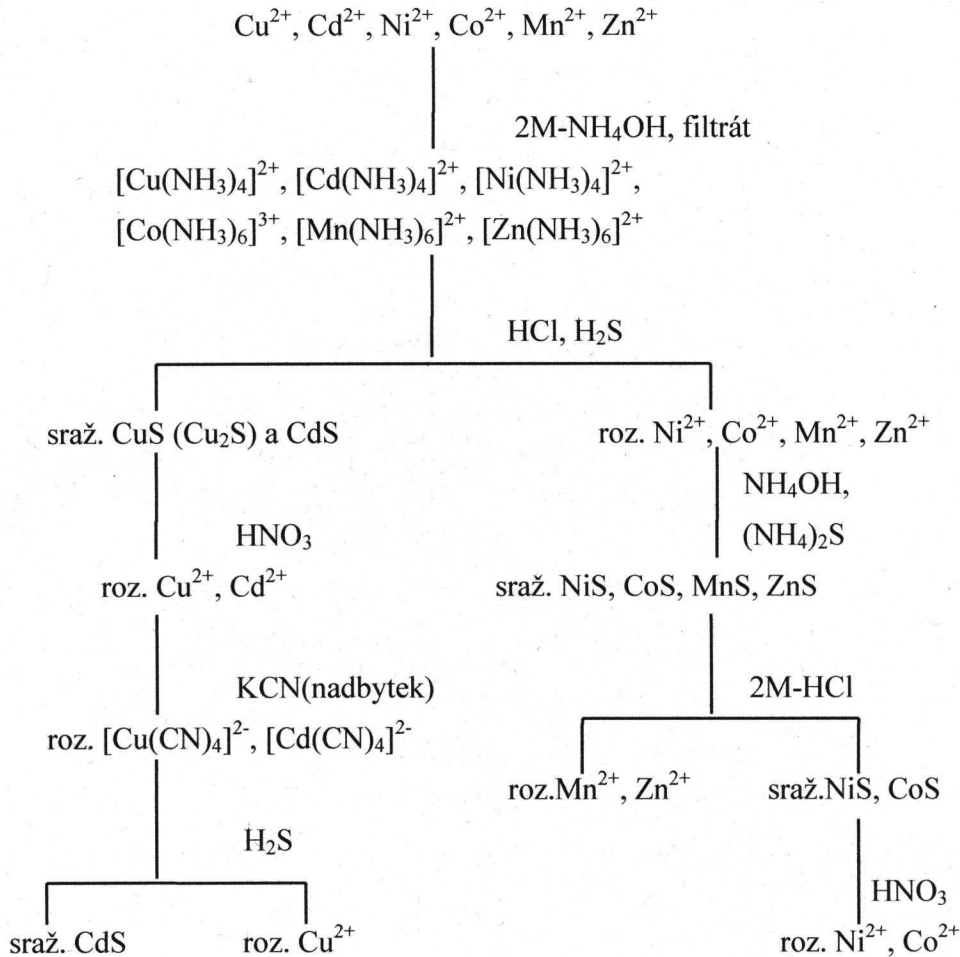


Schema 7.: Dělení iontů tvořících s NH₄OH hydroxidy a amminkomplexy

$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$,



Schema 8.: Dělení iontů tvořících rozpustné amminkomplexy



Uvedená schemata jsou pouze příklady možných přístupů vedení analýzy vzorku kationtů s použitím skupinových reakcí. Je na analytikovi samotném, zda zvolí některý ze zde uvedených postupů, nebo bude optimální analyzovat jeho vzorek postupem jiným. Obecně je použitelný jakýkoliv postup, jediným kriteriem jeho použitelnosti je správnost výsledku analýzy.

Příklad A:

Úkol: s použitím skupinových reakcí rozhodněte, který/teré z kationtů mohou být přítomny v modelovém vzorku.

Popis vzorku: čirý roztok, bezbarvý, pH~5 (vzorek neobsahuje barevné ani snadno hydrolyzující ionty).

Reakce se skupinovými činidly:

HCl - bílá sraženina, nerozpustná v horké vodě, rozpustná v NH₄OH, po okyselení HNO₃ se vylučuje zpět (přítomnost Ag⁺).

Reakce filtrátu po oddělení AgCl:

H_2SO_4 , $(\text{COOH})_2$ - negativní reakce (vyhodnocení viz tab. 1).

H_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ - kanárkově žlutá sraženina, nerozpustná v nadbytku sulfidu amonného ani v polysulfidu amonném (vyloučení všech iontů, které tvoří tmavě zbarvené sulfidy, přítomnost Cd^{2+} ; Al^{3+} ?, Zn^{2+} ?).

NaOH - bílá sraženina, nerozpustná v 2M-NaOH (vyloučení přítomnosti Al^{3+} i Zn^{2+}).

Ostatní skupinové reakce již nemohou dát více informací o vzorku, proto je není nutno provádět.

Závěr: *Vzorek obsahuje stříbrné a kademnaté ionty.*

Příklad B:

Úkol: skupinovými reakcemi rozhodněte, které z kationtů mohou být přítomny v předloženém modelovém vzorku.

Popis vzorku: čirý roztok, namodralé zbarvení (Cu^{2+} ?), $\text{pH} \cong 0$ (snadno hydrolyzující ionty ?), plamen se barví zeleně (Cu^{2+} , Ba^{2+} , Tl^+ ?).

Reakce se skupinovými činidly:

HCl - bílá sraženina, nerozpustná v horké vodě, pokápnutím zřed. NH_4OH na filtru zčerná; z amoniakálního výluhu vzniklé bílé sraženiny se po okyselení HNO_3 nevyklučuje zpět sraženina (Hg_2^{2+} , vyloučení přítomnosti Tl^+ , Pb^{2+} i Ag^+ iontů).

Reakce filtrátu po oddělení nerozpustného chloridu:

H_2SO_4 - negativní reakce (nepřítomny Ba^{2+} , Sr^{2+} ionty).

$(\text{COOH})_2$ - namodralá sraženina (Hg^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} ?).

CH_3COONa - bílá velmi jemná sraženina (hydrolyza Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} ?).

H_2S - černá sraženina, nerozpustná ani v $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$, rozpustná za tepla ve zřed. HNO_3 (vyloučení přítomnosti Hg^{2+} , Sn^{2+} a Sb^{3+}).

NaOH - světle modrá sraženina, nerozpustná v nadbytku činidla, povařením tmavne. Sraženina je částečně rozpustná v NH_4OH za vzniku tmavě modrého roztoku a bílého nerozpustného podílu (Cu^{2+} , vyloučení přítomnosti všech iontů, tvořících barevné reakční produkty a amfoterní hydroxidy, vzorek obsahuje alespoň jeden ion, který netvoří rozpustný amminokomplex).

NH_4OH - světle modrá sraženina, částečně rozpustná v nadbytku činidla na tmavě modrý roztok a bílý nerozpustný podíl (viz předcházející reakce).

Bílý produkt byl odfiltrován, promyt voudou a rozpuštěn ve zřed. HNO_3 ; získaný roztok dává následující reakce:

KI - červenohnědá sraženina, rozpustná v přebytku činidla na žlutý roztok (Bi^{3+}).

Na_2HPO_4 - bílá práškovitá sraženina, která se nerozpouští v 0,2M- HNO_3 (Bi^{3+}).

Závěr: *Vzorek obsahuje Hg_2^{2+} , Cu^{2+} a Bi^{3+} ionty.*

5.2 Skupinové reakce aniontů

Skupinové reakce aniontů je možno podle reakčního mechanismu rozdělit na reakce srážecí a oxidačně-redukční. Skupinové reakce srážecí jsou založeny na omezené rozpustnosti barnatých a stříbrných solí některých aniontů. Rozdíly v rozpustnosti jednotlivých sraženin jsou relativní; číselné údaje součinnů rozpustnosti barnatých a stříbrných solí jsou sice jistým vodítkem, ale platí jen v přesně definovaných podmínkách reakce, a ty není možno při kvalitativní analýze dodržet vždy zcela přesně. Pro důkaz aniontů srážecími skupinovými reakcemi musí být ověřena nepřítomnost kationtů těžkých kovů ve vzorku, protože mohou v závislosti na podmínkách reakce tvořit sraženiny nebo rozpustné komplexy a vedlejšími reakcemi zkreslovat průběh analýzy. Důležitou podmínkou pro optimální průběh srážecích skupinových reakcí je neutrální prostředí (pH 7), protože vyloučené sraženiny jsou dále děleny do podskupin podle svých rozpustností v kyselinách.

Druhým typem skupinových reakcí jsou reakce oxidačně-redukční. Jako činidla používají silné a slabé oxidovadlo (KMnO_4 a I_2), které oxidují anionty, nacházející se v roztoku v nižším z alespoň dvou stabilních oxidačních stupňů prvku od něhož jsou odvozeny. Dalším redoxním skupinovým činidlem je slabé redukovadlo (HI), které se užívá k důkazu aniontů s oxidačními vlastnostmi.

Běžně se tedy používá k důkazu aniontů jen pěti skupinových činidel:

- Ba^{2+} soli pro skupinu nerozpustných solí barnatých,
- Ag^+ soli pro skupinu nerozpustných solí stříbrných,
- KMnO_4 pro skupinu iontů redukujících,
- I_2 v KI pro skupinu iontů s výrazně redukčními vlastnostmi,
- HI pro skupinu oxidujících iontů.

Uvedenou pěťici základních skupinových reakcí aniontů je možno doplňovat dalšími reakcemi, které mají skupinový charakter, např. soli Pb^{2+} pro skupinu nerozpustných solí olovnatých, MnO_2 jako oxidovadla, MnCl_2 jako redukovadla.

Skupinová reakce barnatých solí

Jako činidlo je používán 0,1M- BaCl_2 nebo 0,1M- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, který tvoří s celou řadou aniontů omezeně rozpustné produkty, vesměs bílé barvy (výjimkou je žlutý BaCrO_4). Na základě vytěšňování slabší kyseliny ze sraženiny nerozpustné Ba^{2+} soli silnějšími kyselinami jsou anionty děleny do tří podskupin:

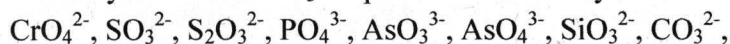
1. Ba^{2+} – soli, nerozpustné ve vodě, ale rozpustné již ve zřed. CH_3COOH tvoří:
 PO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , CO_3^{2-} a BO_2^- ,
2. Ba^{2+} – soli, nerozpustné ve zřed. CH_3COOH , ale rozpustné ve zřed. minerální kyselině tvoří:
 F^- , CrO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$,

3. Ba^{2+} – soli, nerozpustné ve zřed. minerální kyselině tvoří ionty SO_4^{2-} , SiF_6^{2-} , částečně nerozpustný je i $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$.

Skupinová reakce stříbrných solí

Činidlo, 0,1M- AgNO_3 , tvoří s některými anionty omezeně rozpustné soli, které je možno na základě rozpustnosti ve zřed. HNO_3 rozdělit do podskupin:

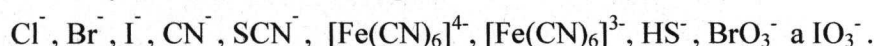
a) sraženiny ve zřed. HNO_3 rozpustné tvoří anionty



při větších koncentracích reagují pozitivně i ionty BO_2^- , NO_2^- a SO_4^{2-} .

Tato podskupina aniontů tvoří i nerozpustné Ba^{2+} soli.

b) sraženiny ve zřed. HNO_3 nerozpustné tvoří anionty



Chlornany tvoří sraženinu AgCl .

Náchylnost stříbrných iontů k tvorbě rozpustných amminokomplexů je využita i při této skupinové reakci aniontů k dělení omezeně rozpustných Ag^+ solí na rozpustné a nerozpustné v 2M- NH_4OH . Rozpustné v hydroxidu amonném jsou všechny sraženiny Ag^+ solí rozpustné ve zřed. HNO_3 (podskupina a), z podskupiny b jsou v NH_4OH nerozpustné: I^- , HS^- , špatně rozpustné: Br^- , SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; ostatní jsou dobře rozpustné.

Produkty této skupinové reakce jsou obvykle světle zbarveny. Bílé stříbrné soli tvoří anionty SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^- , SO_4^{2-} , Cl^- , ClO^- , CN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, SCN^- , BrO_3^- , IO_3^- , bílý Ag_2CO_3 žlutně vylučovaným Ag_2O , nažloutlý je AgBr ; žluté stříbrné soli tvoří ionty I^- , PO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , SiO_3^{2-} ; červenohnědé jsou stříbrné soli aniontů CrO_4^{2-} , AsO_4^{3-} a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; Ag_2S je černý.

Skupinová reakce manganistanu draselného

Skupinové činidlo, 0,01M- KMnO_4 , patří mezi silná oxidovadla a v silně kyselém prostředí reaguje prakticky se všemi ionty, které mají redukční vlastnosti. Pozitivita reakce se projeví odbarvením fialového roztoku činidla. Pokud je produkt reakce hnědý, dochází k redukci pouze na MnO_2 místo až na Mn^{2+} ionty. Příčinou je nedostatek kyseliny (H_2SO_4) v reakční směsi, neboť reakce je velmi silně závislá na koncentraci H_3O^+ iontů, které jsou jednou komponentou reakce. Je-li spotřeba činidla zřejmá, je ve vzorku přítomen alespoň jeden z následujících aniontů: SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, HS^- , AsO_3^{3-} , $(\text{COO})_2^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , NO_2^- , (Cl^-) .

Skupinová reakce jodu

Reakce je analogická s reakcí KMnO_4 s tím rozdílem, že I_2 (používá se obvykle v koncentraci 0,01 mol.l⁻¹ v 0,1M-KI) patří do skupiny slabých oxidovadel. Pozitivní reakce se projeví odbarvením roztoku I_2 a barevnou změnu je možno zvýraznit přidávkem škrobového mazu. Pozitivní reakci s roztokem I_2 dávají ionty: SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, HS^- , AsO_3^{3-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, CN^- , (SCN^-) .

Z uvedeného dále vyplývá, že v případě negativní reakce KMnO_4 není nutno reakci jodu zkoušet.

Skupinová reakce kyseliny jodovodíkové

Skupinovým činidlem je KI (v koncentraci $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$) v kyselém prostředí; ten reaguje s anionty, které mají oxidační vlastnosti za vzniku elementárního jodu. Přítomnost jodu ve vzorku se dokazuje modrým zbarvením škrobového mazu nebo se jod vytřepává do organických bezkyslíkatých rozpouštědel (CS_2 nebo CHCl_3), ve kterých se rozpouští fialově. K důkazu je možno použít i komerčně vyráběný jodidoškrobový papírek; pozitivní reakce se projeví jeho zmodráním. Tvorba jodu v roztoku vzorku svědčí o přítomnosti alespoň jednoho iontu z následující skupiny: CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, AsO_4^{3-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, NO_2^- , ClO^- , ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^- nebo MnO_4^- .

Roztok KI je nutno vždy před použitím zkoušet na obsah volného jodu; starší roztoky bývají žlutě zbarveny již vyloučeným jodem, což může zkreslovat výsledky analýzy.

Přehled reakcí skupinových činidel s vybranými anionty je shrnut do **tabulky 2** na straně 30.

Vyhodnocení skupinových reakcí aniontů je výhodné provádět porovnáním experimentálně dosažených výsledků s údaji v tabulce 2. V základním provedení získá analytik skupinovými reakcemi aniontů devět informací (kladných, +, pozitivní reakce a záporných, -, negativní reakce), které při porovnání s tabulkou 2 umožní vybrat ze všech možných aniontů jen malý počet těch, které daným způsobem se skupinovými činidly reagují.

Způsob vyhodnocení reakcí skupinových činidel a práce s tabulkou 2 je ukázána na příkladech C a D.

Příklad C:

Úkol: rozhodněte, který anion může být přítomen v předloženém modelovém vzorku.

Popis vzorku: čirý bezbarvý roztok, pH 9.

Reakce se skupinovými činidly:

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ - bílá sraženina (+), nerozpustná v CH_3COOH (+), rozpustná v 2M- HNO_3 (-).

AgNO_3 - bílá sraženina (+), rozpustná ve zřed. HNO_3 (-) i NH_4OH (-).

KMnO_4 - činidlo se viditelně odbarvuje (+).

I_2 - spotřeba jodu je zřejmá (+).

HI - v roztoku se prokazatelně netvoří jod (-).

Vzorek tedy dává celkový „klíč“ (+ + - - + - - + + -); jeho porovnáním s údaji v tabulce 2 se zjistí, že takový „klíč“ splňují jen dva ionty:

siřičitany SO_3^{2-} a thiosírany $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Závěr: modelový vzorek obsahuje *siřičitany nebo thiosírany, resp. oba ionty vedle sebe.*

Jak ukazuje příklad C, situace je jednoduchá v případě, kdy vzorek obsahuje jediný anion. Obsahuje-li však vzorek dva nebo více aniontů, je výsledný „klíč“ vzorku aditivním (součtovým) „klíčem“ jednotlivých „klíčů“ všech aniontů obsažených ve vzorku. V tomto případě je výhodné kromě vyhodnocení celkového „klíče“ vzorku poříditi i „klíče“ dílčí (parciální), které odpovídají reakcím filtrátů po vysrážení a oddělení nerozpustných barnatých resp. stříbrných solí se skupinovými činidly. Je-li sraženina barnatá nebo stříbrné soli tvořena dvěma anionty s rozdílnou rozpustností v kyselinách a NH_4OH , je možné úpravou pH sraženinu částečně rozpustit, odfiltrovat a poříditi „klíč“ i takto získaného filtrátu.

Příklad D:

Úkol: skupinovými reakcemi rozhodněte, které z aniontů může obsahovat předložený modelový vzorek.

Popis vzorku: čirý bezbarvý roztok, $\text{pH} \sim 9$.

Reakce vzorku se skupinovými činidly:

Ba(NO₃)₂ - bílá sraženina, nerozpustná ani v CH_3COOH , ani ve zřed. HNO_3 (+ + +).

AgNO₃ - bílá sraženina, nerozpustná ve zřed. HNO_3 , rozpustná ve zřed. NH_4OH (+ + -).

KMnO₄ - pozitivní reakce (+).

I₂ - pozitivní reakce (+).

HI - negativní reakce (-).

Reakce filtrátu po vysrážení a odfiltrování barnaté soli:

AgNO₃ - bílá sraženina, nerozpustná ve zřed. HNO_3 , rozpustná ve zřed. NH_4OH (+ + -).

KMnO₄ - pozitivní reakce (+).

I₂ - pozitivní reakce (+).

HI - negativní reakce (-).

Reakce filtrátu po vysrážení a odfiltrování stříbrné soli a po odstranění nadbytku skupinového srážedla:

Ba(NO₃)₂ - bílá sraženina, nerozpustná ani v CH_3COOH , ani ve zřed. HNO_3 (+ + +).

KMnO₄ - negativní reakce (-).

I₂ - negativní reakce (-).

HI - negativní reakce (-).

Z vyhodnocení skupinových reakcí modelového vzorku i obou filtrátů (po oddělení Ba^{2+} , resp. Ag^+ soli) je zřejmé, že celkový „klíč“ původního vzorku:

(+ + + + + - + + -) je součtem „klíčů“ reakcí filtrátů: (+ + - + + -) a (+ + + - - -).

Porovnáním experimentálních výsledků s tabulkou 2 se dá snadno zjistit, že vzorek je pravděpodobně směsí **síranů** SO_4^{2-} a **kyanidů** CN^- nebo **rhodanidů** SCN^- .

„Klíči“ odpovídají i hexakynoželeznatany $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, ale ty jsou intenzivně žlutě zbarveny, kdežto analyzovaný vzorek je bezbarvý (viz popis vzorku).

Závěr: předložený modelový vzorek obsahuje pravěpodobně *sírany spolu s kyanidy nebo rhodanidy*.

Tabulka 2. : Skupinové reakce vybraných aniontů

ion\čínidlo	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$			AgNO_3			KMnO	I_2	HI
	a	b	c	d	e	f			
F^-	+	+	-	-	-	-	-	-	-
Cl^-	-	-	-	+	+	-	(+)	-	-
Br^-	-	-	-	+	+	(+)	+	-	-
I^-	-	-	-	+	+	+	+	-	-
ClO^-	-	-	-	(+)	(+)	-	-	-	+
ClO_3^-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
BrO_3^-	-	-	-	+	+	-	-	-	+
IO_3^-	+	+	(+)	+	+	-	-	-	+
HS^- , (S^{2-})	-	-	-	+	+	+	+	+	-
SO_3^{2-}	+	+	-	+	-	-	+	+	-
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+	+	-	+	-	-	+	+	-
SO_4^{2-}	+	+	+	(+)	-	-	-	-	-
CrO_4^{2-}	+	+	-	+	-	-	-	-	+
AsO_3^{3-}	(+)	-	-	+	-	-	+	+	-
AsO_4^{3-}	+	-	-	+	-	-	-	-	+
PO_4^{3-}	+	-	-	+	-	-	-	-	-
CN^-	-	-	-	+	+	-	+	+	-
SCN^-	-	-	-	+	+	(+)	+	(+)	-
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	-	-	-	+	+	(+)	+	+	-
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	-	-	-	+	+	-	-	-	+
NO_2	-	-	-	(+)	-	-	+	-	+
NO_3^-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SiO_3^{2-}	(+)	-	-	+	-	-	-	-	-
CO_3^{2-}	+	-	-	+	-	-	-	-	-
BO_2^-	(+)	-	-	(+)	-	-	-	-	-
SiF_6^{2-}	+	+	+	-	-	-	-	-	-

- a) nerozpustná barnatá sůl, srážená z neutrálního prostředí,
 - b) barnatá sůl, nerozpustná ve zředěném CH_3COOH ,
 - c) barnatá sůl, nerozpustná ani ve zředěném HNO_3 ,
 - d) sraženina stříbrné soli, srážená z neutrálního prostředí,
 - e) sraženina stříbrné soli, nerozpustná ve zředěném HNO_3 ,
 - f) sraženina stříbrné soli, nerozpustná ve zředěném NH_4OH ,
- + pozitivní reakce
 (+) méně výrazná, ale pozitivní reakce
 - negativní reakce (sraženina nevzniká nebo se rozpouští, vzorek neodbarvuje KMnO_4 , I_2 , nereaguje s HI).

6. Selektivní a specifické reakce vybraných iontů

Správně provedené a kriticky vyhodnocené skupinové reakce rozdělí ionty neznámého vzorku do podskupin, v nichž se jednotlivé ionty dokazují selektivními a specifickými reakcemi. Důkaz selektivními a specifickými reakcemi musí být jednoznačný, přičemž za jednoznačně prokázaný ion se považuje takový ion, který byl prokázán nejméně dvěma vzájemně nezávislými selektivními reakcemi a následně byla ověřena jeho přítomnost v původním vzorku přímým důkazem. Při přímém důkazu iontu se bere vždy v úvahu i možná přítomnost rušících iontů; jejich vliv na průběh přímého důkazu iontu je nutné vhodným způsobem odstranit (např. maskováním nebo oddělením ve formě sraženiny).

Selektivní a specifické reakce vybraných běžných iontů budou uvedeny v této kapitole podle zařazení prvku, od kterého jsou odvozeny, v periodické soustavě prvků (v pořadí I.a až VII.a, I.b - VII.b a VIII. podskupina). Tento systém vnáší do uváděné problematiky dostatečný přehled, i když v některých případech dochází k prolínání reakcí kationtů a aniontů. Přechod z kationtu na anion a opačně je u některých prvků zcela běžný a je vyvolán změnou reakčních podmínek (oxidací, redukcí, změnou pH prostředí, komplexací apod., např. Cr^{3+} a CrO_4^{2-} ; MnO_4^- a Mn^{2+} ; As^{3+} a AsO_3^{3-} ; Fe^{3+} a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$).

6.1 Selektivní reakce iontů alkalických kovů

Z iontů alkalických kovů jsou nejrozšířenější kationty Na^+ a K^+ . Charakteristickými vlastnostmi kationtů alkalických kovů jsou velmi dobrá rozpustnost jejich solí a barvení plamene.

Reakce Na^+ iontů

1. Soli sodné barví plamen intenzivně žlutě. Reakce je neobyčejně citlivá (pD 8.3), ke zbarvení plamene stačí jen stopy Na^+ iontů, pocházející z kontaminace vzorku chemikáliemi nebo vyloužením ze skla.

2. Antimoničnan draselný sráží z neutrálního nebo slabě alkalického prostředí bílou krystalickou sraženinu sodné soli $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Vzorek nesmí obsahovat NH_4^+ ionty, podobně reagují i Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} a Mg^{2+} ionty.
3. Octan uranylozinečnatý dává omezeně rozpustnou světle žlutou krystalickou sraženinu $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Podmínkou pozitivní reakce je srážení z prostředí kyseliny octové, která je jednou z reakčních složek a její přítomnost je pro pozitivní průběh reakce nutná.

Analogickou reakci za stejných reakčních podmínek dává i octan uranylohořečnatý, samotný octan uranylu dává se solemi Na^+ krystalický produkt $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$.

Na vznik sraženiny nutno čekat až 10 min., roztoky se snadno přesycují. Vyloučení sraženiny je možno naočkovat pevným krystalkem některého z uranylacetátů.

Přímý důkaz: Po odstranění kationtů těžkých kovů reakcí s octanem uranylozinečnatým nebo uranylohořečnatým.

Reakce K^+ iontů

1. Draselné soli barví plamen světle fialově, zbarvení plamene však bývá velmi často překryto žlutým zbarvením Na^+ iontů. Proto se zbarvení plamene pozoruje přes modré kobaltové sklo, které pohlcuje žluté záření Na^+ iontů.
2. Hexanitritokobaltitan sodný, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, poskytuje v neutrálním nebo slabě kyselém prostředí v závislosti na podmínkách provedení žlutou krystalickou sraženinu proměnlivého složení od $\text{KNa}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ po $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Reakci ruší přítomnost iontů NH_4^+ a Tl^+ ve vzorku.
3. Dipikrylaminan sodný, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{-N}(\text{Na})\text{-C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$, tvoří s K^+ ionty krystalickou oranžově zbarvenou draselnou sůl. Citlivost reakce sice není vysoká, (pD 4), ale reakce vykazuje vysokou selektivitu.
4. Kyselina hexachloroplatičitá, H_2PtCl_6 , dává s draselnými solemi žlutou krystalickou sraženinu K_2PtCl_6 . Lepšího srážení se dosahuje přidávkem ethanolu ke vzorku nebo třením stěny zkumavky skleněnou tyčinkou. Důkaz je rušen přítomností iontů NH_4^+ ve vzorku, které se dají odstranit odkouřením.
5. Tetrafenylboritan sodný, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B} \cdot \text{Na}$, dává velmi nerozpustnou bílou sůl draselnou. Podobně reagují ionty NH_4^+ .

Přímý důkaz: Po odstranění rušících iontů reakcí s hexanitritokobaltitanem sodným.

6.2 Selektivní reakce iontů prvků IIa. podskupiny

Ionty kovů alkalických zemin barví plamen charakteristickým zbarvením. V přírodě jsou značně rozšířeny soli vápníku, stroncia i barya. Soli dalšího v přírodě značně rozšířeného prvku, hořčíku, plamen nebarví a svými analytickými vlastnostmi tvoří přechod mezi ionty alkalických kovů a ionty kovů alkalických zemin.

Reakce Mg^{2+} iontů

Pro důkaz Mg^{2+} iontů jsou typické dva druhy reakcí; reakce srážecí a reakce "vybarvovací", kdy na objemnou sraženinu gelovitého $Mg(OH)_2$ je adsorpčními silami poutáno organické barvivo.

1. Fosforečnan amonný sráží bílý krystalický NH_4MgPO_4 ; dokonalost srážení je možno zvýšit přidávkem NH_4OH ke vzorku.
2. 8-hydroxychinolin (oxin) sráží v amoniakálním prostředí žlutou jehlicovitou sraženinu oxinátu $Mg(Ox)_2$. Reakce je selektivní jen ve skupině iontů prvků alkalických zemin, důkaz je rušen přítomností iontu kteréhokoliv těžkého kovu.
3. Čerstvě vysrážený objemný gel $Mg(OH)_2$ [$pH > 9$] se charakteristicky vybarvuje některými organickými barvivy. Příčinou je tvorba barevného laku, způsobená adsorpcí barviva na objemný gel. Jako vybarvovací činidla se nejčastěji používají 1-hydroxy-9,10-antrachinony (alizarin, alizarinsulfonan sodný, chinalizarin), vybraná azobarviva nebo azoaminobarviva (4-nitrobenzen-azo-resorcin, "magneson", $O_2N-C_6H_4-N=N-C_6H_3(OH)_2$ vybarvuje chrpově modře, titanová žlut' červeně apod.). Reakce je zeslabována až rušena přítomností soli amonných ve vzorku, proto je nutné tyto soli předem odkouřit.

Přímý důkaz: Po odstranění rušících iontů vybarvovacími reakcemi.

Reakce Ca^{2+} iontů

1. Vápenaté ionty barví plamen oranžově červeně. Zkouška se provádí po okyselení vzorku konc. HCl .
2. Šťavelan amonný nebo kyselina šťavelová srážejí okamžitě a kvantitativně bílou jemně krystalickou sraženinu šťavelanu vápenatého CaC_2O_4 .
3. Hexakynoželesnatan amonný sráží za varu bílou krystalickou sraženinu $(NH_4)_2Ca[Fe(CN)_6]$. Reakce vykazuje ve skupině iontů prvků alkalických zemin vysokou selektivitu; soli Sr^{2+} se nesrážejí vůbec, soli Ba^{2+} se srážejí jen ve vysokých koncentracích.
4. Kyselina pyrogallolkarboxylová (2,3,4-trihydroxybenzen-1-karboxylová) tvoří s roztoky hydroxidů alkalických zemin intenzivně fialové komplexy. Reakce je vhodná pro důkaz Ca^{2+} iontů, pro ionty Sr^{2+} a Ba^{2+} citlivost reakce výrazně klesá.

Přímý důkaz: Barvením plamene a pozitivní reakcí s kyselinou pyrogallolkarboxylovou.

Reakce Sr^{2+} iontů

1. Soli strontnaté barví plamen červeně.
2. Rhodizonan sodný dává při kapkovací reakci na filtračním papíře hnědou skvrnu, která po pokápnutí 0,1M- HCl mizí.

Činidlo dává analogickou reakci i s Ba^{2+} ionty. Rozlišení mezi reakcemi obou iontů se provede převedením činidla na rhodizonan stříbrný, který je fialový. Po vytvoření hnědé

skvrny se přidá kapka CH_3COOH a po ní kapka AgNO_3 ; v přítomnosti Sr^{2+} iontů se zvolna vyvíjí fialové zbarvení, za přítomnosti Ba^{2+} iontů se hnědé zbarvení skvrny nemění.

3. Chroman draselný tvoří s ionty Sr^{2+} žlutou krystalickou sraženinu SrCrO_4 , která je rozpustná již v prostředí zředěné CH_3COOH . $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, který je stálý jen v kyselém prostředí, nereaguje s ionty Sr^{2+} vůbec (rozdíl od reakce Ba^{2+} iontů).

Přímý důkaz: Zbarvením plamene nebo po odstranění rušících iontů reakcí s rhodizonanem sodným.

Reakce Ba^{2+} iontů

1. Barnaté soli barví plamen intenzivně zeleně. Málo těkavé soli Ba^{2+} se před vložením do plamene převedou na těkavější chloridy ovlhčením konc. HCl .
2. Srážením BaSO_4 v přítomnosti iontů MnO_4^- vznikají fialově zbarvené směsné krystaly, které se neodbarvují v kyselém prostředí redukovačky, i když samotný MnO_4^- je těmito redukovačky odbarvován.
3. Rhodizonan sodný dává při kapkovací reakci na filtračním papíře s Ba^{2+} ionty hnědou skvrnu, která se působením AgNO_3 nemění (viz reakce Sr^{2+} iontů). Přidáním kapky 0,1M- HCl se hnědá skvrna rhodizonanu barnatého změní v červenou; změna zbarvení je způsobena vznikem produktu o složení $\text{BaH}_2(\text{rhod})_2$.
4. Kyselina hexafluorokřemičitá (hexafluorokřemičitan v kyselém prostředí), H_2SiF_6 , tvoří s Ba^{2+} ionty bílou krystalickou sraženinu, nerozpustnou i ve zřed. HCl . Z roztoků o nízké koncentraci se sraženina vylučuje pomalu, srážení se dá zvýraznit přidáním ethanolu ke vzorku.

Přímý důkaz: Zbarvením plamene nebo tvorbou směsných krystalů s manganistanem.

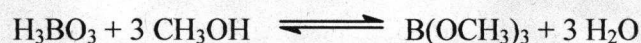
6.3 Selektivní reakce iontů prvků III.a podskupiny

Z prvků této hlavní podskupiny se běžně setkáváme s borem, hliníkem a jejich solemi, méně častý je výskyt solí thalia. Bor patří mezi vysloveně kyselinotvorné prvky, hliník má amfoterní charakter, thalium vykazuje již výrazně bazické vlastnosti.

V této kapitole budou uvedeny analytické reakce iontů boru (BO_2^-), hliníku (Al^{3+}) a thalia (Tl^+).

Reakce BO_2^- iontů

1. Kyselina boritá barví plamen intenzivně zeleně. Tato vlastnost přísluší jen *volné kyselině*, proto se odparek vzorku před zkouškou v plameni ovlhčí kapkou kyseliny sírové.
2. Reakcí s alkoholy tvoří kyselina boritá těkavé estery ovocné vůně, které barví plamen intenzivně zeleně. Hlavní podmínkou esterifikační reakce



je odstranění vody z reakční směsi, aby byl zajištěn posun rovnováhy směrem k tvorbě esteru. Proto se zalkalizovaný vzorek na porcelánové misce dokonale vysuší, přidá se 5-10 ml methanolu a po stěně misky několik kapek konc. H_2SO_4 . Směs se opatrně promíchá, a potom zapálí. V přítomnosti boritanů pozorujeme zelené zbarvení plamene.

3. Mannit nebo glycerin zvyšují aciditu roztoků boritanů tvorbou komplexů typu $[\text{B}(\text{O}_2\text{R})_2]$. Proto se vzorek i činidlo právě zneutralizují na fenolftalein; po jejich smíchání se fenolftalein odbarví.
4. Kurkumový papírek ovlhčený kyselinou boritou (boritanem + HCl) se po vysušení zbarví červenohnědě; pokápnutím alkálií barevná skvrna zezelená.

Přímý důkaz: tvorbou esterů ovocné vůně a zbarvením plamene.

Reakce Al^{3+} iontů

Bezbarvý hlinitý ion je ve vodných roztocích hydratován a je stabilní jen v kyselém prostředí, což značně ovlivňuje i jeho reaktivitu.

1. S 1-hydroxy-9,10-antrachinony (alizarinem, alizarinsulfonanem sodným, chinalizarinem) tvoří hlinité ionty barevné laky, které jsou stabilní v prostředí zřed. CH_3COOH . Hlinité ionty se působením 1M- NaOH převedou na hlinitan, teprve pak se přidá činidlo. Fialové zbarvení produktu se po okyselení CH_3COOH mění na oranžově červené až červené.
2. Pentahydroxyflavony (morin nebo kvercetin) dávají se solemi Al^{3+} ve slabě kyselém prostředí intenzivně zeleně fluoreskující roztoky koloidní soli $\text{Al}(\text{phf})_3$.
3. Ze skupiny azobarviv se pro důkaz Al^{3+} solí používá "černá modř pontachrom R" (2-hydroxynaftalen-azo-2-hydroxy-naftalen-4-sulfonan sodný,), která ve slabě kyselém prostředí dává červenou fluorescenci. Reakce vykazuje vysokou selektivitu a citlivost (pD 7-8).
4. Aluminon (amonná sůl kyseliny aurintrikarboxylové) tvoří s roztoky hlinitých solí červené sloučeniny. Neutrální směs vzorku a činidla se zahřeje na 70°C , po ochlazení se přidá nejprve ethanol, pak 2M- HCl a směs se vždy energicky protřepe. Pozitivita reakce se projeví vznikem růžově červeného roztoku. Reakce je dostatečně citlivá (pD 5.7) a z běžných iontů ji ruší ionty Cr^{3+} a vlastním zbarvením ionty Co^{2+} .

Přímý důkaz: Po oddělení Al^{3+} iontů alkalickým hydroxidem jako hlinitan reakcí s alizarinem, aluminonem nebo morinem.

Reakce Tl^+ iontů

1. Thalné soli barví plamen smaragdově zeleně. Reakce je velmi citlivá a spolehlivá.
2. Thiomočovina, $\text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$, sráží v roztocích Tl^+ solí okyselených 2M- HClO_4 bílou krystalickou sraženinu. Reakce vykazuje vysokou selektivitu a spolehlivost.
3. Jodid draselný sráží žlutý TlI , který je velmi omezeně rozpustný. Reakce má dostatečnou citlivost (pD 5.6), produkt reakce se na rozdíl od analogických sraženin AgI a PbI_2

nerozpouští v thiosíranu. TII je možno srážet i v přítomnosti chelatonu 3 (dvojsodné soli kyseliny ethylendiaminotetraoctové) v reakční směsi.

Přímý důkaz: Zbarvením plamene nebo tvorbou TII v přítomnosti chelatonu 3.

6.4 Selektivní reakce iontů prvků IV.a podskupiny

První dva prvky IV. hlavní podskupiny, uhlík a křemík, jsou typické nekovy a mají tedy kyselinotvorný charakter. U ostatních prvků této podskupiny, Ge, Sn a Pb, již převládá kovový charakter. Bazické vlastnosti prvků se u germania projevují ve stabilitě jeho kladného čtyřmocenství; dvojmocenství cínu má amfoterní charakter, čtyřmocenství je již převážně kyselinotvorné. Nejbazičtější vlastnosti má olovo, přestože i jeho soli vykazují amfoterní charakter.

Dále budou uvedeny analytické reakce těch běžně se vyskytujících iontů, které zmíněné prvky tvoří ve vodném prostředí. Jedná se o uhličitany, ionty odvozené od vybraných organických kyselin (octany, šťavelany a vinany) a dále o ionty SiO_3^{2-} , SiF_6^{2-} , Sn^{2+} a Pb^{2+} .

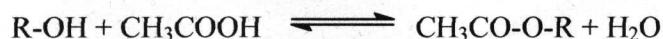
Reakce CO_3^{2-} iontů

1. Uhličitany jsou odvozeny od velmi slabé kyseliny uhličitě, která sama není ve vodných roztocích izolovatelná pro snadný rozklad na H_2O a CO_2 . Všechny uhličitany se proto snadno rozkládají již zředěnými minerálními kyselinami a pozitivita reakce se projeví unikáním bublinek CO_2 ze vzorku; vzorek při reakci šumí. Reakci je možno zvýraznit visutou kapkou $\text{Ba}(\text{OH})_2$, která se kalí vznikajícím BaCO_3 . Podobně reagují i např. ionty CN^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; uvolněné plyny se zpravidla prozradí svým charakteristickým zápachem.
2. Chlorid rtuťnatý sráží z roztoků uhličitánů červenohnědou sůl o složení $\text{HgCO}_3 \cdot 3\text{HgO}$.
3. Celá řada kovových iontů (viz skupinové reakce kationtů) tvoří s uhličitany sraženiny omezeně rozpustných solí, z nichž některé jsou charakteristicky zbarveny.

Přímý důkaz: Rozkladem minerální kyselinou nebo tvorbou charakteristických uhličitánů.

Reakce CH_3COO^- iontů

1. Soli železité dávají se vzorkem octanu červeně zbarvený acetátový komplex železa, stálý v neutrálním nebo slabě alkalickém prostředí. Zvýšením teploty se komplex rozkládá za vzniku objemné sraženiny $\text{Fe}(\text{OH})_3$, po ochlazení se sraženina hydroxidu zvolna rozpouští a vzniká zpět červený acetátokomplex železa.
2. Alkoholy v prostředí konc. H_2SO_4 tvoří s octany estery ovocné vůně:



Z alkoholů se nejčastěji k reakci užívá ethanol. Protože voda při esterifikační reakci posouvá rovnováhu vlevo, je nutno octan vysušit a potom pracovat v prostředí konc. H_2SO_4 .

Přímý důkaz: Po odstranění rušících iontů reakcí se železitými ionty.

Reakce $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ iontů

1. Kyselina šťavelová i šťavelany mají výrazně redukční vlastnosti a redukují v silně kyselém prostředí ionty MnO_4^- . Reakce se usnadní zahřátím reakční směsi.
2. Šťavelany tvoří s ionty prvků alkalických zemin bílé omezeně rozpustné šťavelany. Především reakcí s ionty Ca^{2+} se odlišuje reakce šťavelanů od octanů a vinanů. Sraženina CaC_2O_4 vzniká i reakcí se sádrovou vodou. Po izolaci a rozpuštění sraženiny CaC_2O_4 v 6M- H_2SO_4 vzniklá $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ odbarvuje fialový roztok KMnO_4 .
3. Roztok měďnatých iontů sráží okamžitě světlý šťavelan měďnatý.

Přímý důkaz: Po odstranění rušících iontů srážecí reakcí za vzniku CaC_2O_4 nebo redoxní reakcí s manganistanem.

Reakce $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ iontů

1. Hydroxid měďnatý se v alkalickém roztoku vinanů rozpouští na fialově modré roztoky (Fehlingův roztok).
2. Stříbrná sůl dává s roztoky vinanů bílou sraženinu, dobře rozpustnou v NH_4OH . Amoniakální roztoky se zahřátím na vodní lázni rozkládají za vzniku stříbrného zrcátka.
3. Resorcin v prostředí konc. H_2SO_4 dává za tepla s vinany temně červeně zbarvený produkt. Reakce se používá pro dokazování kyseliny vinné v ovocných šťávách.

Přímý důkaz: Po odstranění rušících iontů tvorbou stříbrného zrcátka z amoniakálního prostředí.

Reakce SiO_3^{2-} iontů

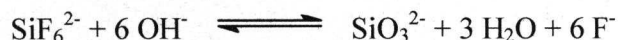
1. V kyselém prostředí se z roztoků křemičitanů vylučuje gelovitá sraženina kyseliny křemičité, která má velké adsorpční schopnosti a snadno se vybarvuje organickými barvivy. Jako vybarvovací čindidlo slouží především malachitová zeleň.
2. Molybdenan amonný tvoří s křemičitanem a kyselinou křemičitou v prostředí HCl žluté roztoky kyseliny molybdátokřemičité $\text{H}_4[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Analogickou heteropolysloučeninu dávají i ionty AsO_3^{3-} a PO_4^{3-} ; na rozdíl od rozpustných molybdátokřemičitanů jsou ostatní heteropolysloučeniny ve vodě nerozpustné.

Přímý důkaz: Po odstranění rušících iontů tvorbou ve vodě rozpustné kyseliny molybdátokřemičité.

Reakce SiF_6^{2-} iontů

1. Hexafluorokřemičitan jsou obvykle ve vodě dobře rozpustné, Ba^{2+} sůl však sráží BaSiF_6 , který je nerozpustný ve zřed. minerálních kyselinách. Sraženina je tvořena čočkovitými až doutníkovitými krystalky, dobře rozeznatelnými pod mikroskopem (rozlišení od sraženiny BaSO_4).
2. Konc. roztok chloridu draselného sráží omezeně rozpustný K_2SiF_6 ; sraženina je obvykle jen těžko rozeznatelná, protože je bezbarvá a její index lomu je velmi blízký indexu lomu vody.

3. V amoniakálním prostředí hexafluorokřemičitanu podléhají rozkladu za uvolnění křemičitanů:



Vznikající křemičitanu se dají dokázat reakcí s molybdenanem amonným, nebo fluoridy maskovacími reakcemi (str. 46).

Přímý důkaz: Po odstranění rušících iontů a převedení na křemičitan tvorbou ve vodě rozpustné kyseliny molybdátokřemičité.

Reakce Sn^{2+} iontů

Nejdůležitějšími reakcemi cínatých iontů jsou oxidačně redukční reakce, při nichž se ionty Sn^{2+} oxidují na Sn^{4+} ionty. Oxidaci je možno provádět buď anorganickými ionty, nebo organickými barvivy (např. methyloranž, methylenová modř), které se cínatými ionty redukuje na odlišně zbarvenou leukoformu.

1. Roztok HgCl_2 se Sn^{2+} solemi redukuje na nerozpustnou sraženinu Hg_2Cl_2 a následně až na šedou elementární rtuť; reakce se dá zachytit rovnicemi:



Průběh reakcí je možno urychlit zvýšením teploty.

2. Nerozpustné molybdátokomplexy se redukuje cínatými solemi na molybdenovou modř. Tuto reakci nedávají charakterem podobné Sb^{3+} ionty.
3. Železité ionty se cínatými ionty redukuje na železnaté; jejich přítomnost ve vzorku se dá dokázat reakcemi s diacetyldioximem, 1,10-fenanthrolinem nebo 2,2'-dipyridylem.
4. Vodný roztok kakothelinu se barví kyselým roztokem Sn^{2+} soli fialově. Reakce se provádí na filtračním papíře, který je napuštěn žlutým roztokem činidla, a na ten se kapkuje roztok vzorku.
5. Modrý roztok methylenové modři v 1M-HCl se působením Sn^{2+} iontů odbarvuje.

Přímý důkaz: Roztok musí vykazovat silně redukční vlastnosti a ionty Sn^{2+} se ve vzorku dokáží reakcí s HgCl_2 .

Cín tvoří ve vodných roztocích ještě i stabilní kladné čtyřmocenství; ionty Sn^{4+} se obvykle dokazují redukcí na Sn^{2+} ionty např. kovovou mědí nebo hliníkem a následně pak důkazem vyredukovaných Sn^{2+} iontů.

Reakce Pb^{2+} iontů

Analyticky významnou vlastností dvojmocenství olova je amfoternost $\text{Pb}(\text{OH})_2$, jehož oblast existence se pohybuje v rozmezí pH 7-12. Při nižších hodnotách pH jsou v roztoku

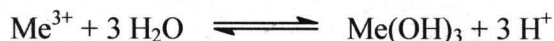
přítomny ionty Pb^{2+} , při vyšších hodnotách pH pak olovnatany, u nichž se udává složení $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$ nebo $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$. Tato vlastnost kladného dvojmocenství olova vede k rozpustnosti všech solí olovnatých v nadbytku alkalického hydroxidu; výjimkou je jen velmi nerozpustný PbS .

1. Zředěná HCl sráží bílý PbCl_2 , rozpustný v nadbytku alkalického chloridu na tetrachloroolovnatan $[\text{PbCl}_4]^{2-}$. PbCl_2 je snadno rozpustný i v horké vodě, ochlazením roztoku se opět vylučuje v podobě bílých jehliček.
2. Zředěná kyselina sírová nebo ve vodě rozpustné sírany srážejí bílý PbSO_4 , rozpustný v $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ za přítomnosti amoniaku (na rozdíl od BaSO_4 , SrSO_4 a CaSO_4). Účinkem H_2S nebo $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ přechází PbSO_4 na černý PbS .
3. Thiomočovina v prostředí 2M-HNO_3 tvoří se solemi Pb^{2+} bílou krystalickou sraženinu, u níž se předpokládá složení $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 11\text{CS}(\text{NH}_2)_2$. Reakce je rušena jen přítomností solí Cu^{2+} a je vhodná pro mikroskopické pozorování i k důkazu Pb^{2+} vedle Bi^{3+} iontů.
4. Dithizon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-NH-CS-N=N-C}_6\text{H}_5$, mění při protřepání s roztokem Pb^{2+} iontů své temně zelené zbarvení na cihlově červené.

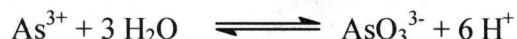
Přímý důkaz: Vzorek se zalkalizuje 4M-NaOH a sraženina se oddělí. K filtrátu se přidá stejný objem 20% roztoku KCN a důkaz Pb^{2+} iontů se provede srážením PbS v těchto podmínkách.

6.5 Selektivní reakce iontů prvků V.a podskupiny

První dva zástupci páté hlavní podskupiny, dusík a fosfor, jsou typické nekovy, arsen má amfoterní charakter; je u něj známa i kovová modifikace, u antimonu a bismutu převažuje již charakter kovový. Oblast existence iontů As^{3+} , Sb^{3+} a Bi^{3+} je jen v silně kyselém prostředí, se zvyšujícím se pH ionty snadno podléhají hydrolyze. Děj se dá zachytit rovnicemi:



kde $\text{Me} = \text{Sb}^{3+}$, Bi^{3+} , resp.



Na rozdíl od antimonu i bismutu tvoří arsen kromě stabilního kladného trojmocenství i stabilní kladné pětímocenství. Kladné pětímocenství je preferováno ve sloučeninách dusíku a fosforu.

Z anorganických iontů, odvozených od prvků této skupiny, jsou analyticky nejdůležitější ionty NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , CN^- , odvozené od dusíku, PO_4^{3-} od fosforu, AsO_3^{3-} a AsO_4^{3-} od arsenu a ionty Sb^{3+} a Bi^{3+} zbývajících dvou prvků.

Reakce NH_4^+ iontů

1. Silné báze uvolňují ze solí amonných amoniak, který charakteristicky páchne. Uvolněné páry NH_3 barví modře pH papírek nebo lakmusový papírek.
2. Nesslerova reakce je založena na vzniku žlutého zbarvení až hnědé sraženiny s alkalickým roztokem tetrajodortuřnatanu draselného (Nesslerovo činidlo). Amorfni produkt

s předpokládaným složením $[\text{Hg}_2\text{I}_3\text{NH}_2]_x$ má pravděpodobně polymerní strukturu. Reakce vykazuje vysokou citlivost (pD dosahuje podle podmínek reakce až hodnoty 7.5) a pro ionty NH_4^+ je reakce dostatečně selektivní.

3. 4-nitrobenzodiazonium chlorid ($[\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}\equiv\text{N}]^+\text{Cl}^-$) tvoří s ionty NH_4^+ intenzivně červené zbarvení, asi amonné soli 4-nitrobenzenisonitrosoaminu ($\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{NO}-\text{NH}_4$).

Při kapkovací reakci na desce se ke kapce vzorku přidá kapka činidla, zrnko pevného CaCO_3 pro zalkalizování prostředí. Kolem zrnka CaCO_3 se pak tvoří prsteneček produktu.

4. Ostatní selektivní reakce (hexanitritokobaltitanu sodného $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, kyseliny hexachloroplaticité K_2PtCl_6) jsou identické se selektivními reakcemi iontů K^+ (viz str.32).

Přímý důkaz: Alkalickým hydroxidem se uvolní ze vzorku amoniak, a ten se identifikuje visutou kapkou Nesslerova činidla.

Reakce NO_2^- iontů

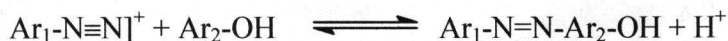
1. Rhodanid draselný dává v okyselených roztocích dusitanů červené roztoky o složení $\text{ON}\cdot\text{SCN}$, které jsou za varu nestálé a varem se odbarvují.
2. Difenylamin v kyselině sírové se barví již stopami NO_2^- iontů modře v důsledku oxidačního působení dusitanů.
3. Pozitivní skupinové reakce s KMnO_4 a HI .
4. Indol se snadno nitrosuje kyselinou dusitou na červený nitrosoderivát. Nepřekáží přítomnost dusičnanů ve vzorku, ale reakce je rušena přítomností oxidovadel.
5. Velmi charakteristickou reakcí dusitanů jsou diazotační reakce HNO_2 a následná tvorba azobarviv. Aromatické aminy reagují ve slabě kyselém prostředí s dusitany za vzniku příslušné diazoniové soli:



Vzniklá diazoniová sůl se kopuluje na azobarvivo s aromatickým aminem v kyselém prostředí nebo s fenolem v alkalickém prostředí:



resp.



Podmínkou kopulační reakce je volná p- nebo o-poloha k aminické, resp. fenolické skupině. Kopulace přednostně probíhá do p-polohy, je-li tato obsazena, potom do o-polohy. Jsou-li však obsazeny obě vhodné polohy, reakce je negativní, kopulace neproběhne. Obsahuje-li kopulovaná složka jak aminickou, tak i fenolickou skupinu, pak je možno volbou pH řídit kopulaci do určité polohy.

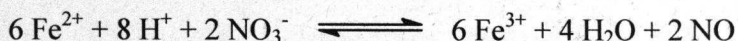
Citlivost diazotačních reakcí se v závislosti na prostředí a reagujících komponentách pohybuje v rozmezí pD 6-8.

Přímý důkaz: Diazotační kyseliny sulfanilové ve slabě kyselém prostředí a následnou kopulací s 1-naftolem v alkalickém prostředí vzniká intenzivně červený roztok.

Pro dokazování stop dusitanů se nejlépe hodí *GRIESSOVA REAKCE*: ke slabě kyselému roztoku vzorku se přidá několik zrnek pevného 1-naftylaminu a po promíchání se pozoruje pozvolný vývoj fialově červeného zbarvení vznikajícího azobarviva.

Reakce NO_3^- iontů

1. Konc. kyselina sírová rozkládá dusičnany a jejich roztoky za uvolňování HNO_3 . Za tepla postupuje rozklad až po vývin červenohnědých dýmů oxidů dusíku.
2. Nitron tvoří s dusičnany v prostředí zřed. CH_3COOH nebo HCOOH málo rozpustné jehlice dusičnanu nitronu. Reakce je málo selektivní, podobně reagují i ionty Br^- , I^- , ClO_3^- , NO_2^- , SCN^- , CrO_4^{2-} a organické nitrosloučeniny, což snižuje význam této reakce pro důkaz NO_3^- .
3. Dusičnany v prostředí konc. H_2SO_4 jsou nitračním činidlem a vznikající organické nitrosloučeniny (jako organická složka se k nitraci používá arylsulfonových kyselin, benzenu nebo toluenu) je možno poznat podle charakteristického zápachu a žlutého až hnědého zbarvení.
4. Soli železnaté se oxidují kyselinou dusičnou a při oxidaci se uvolňuje NO , který tvoří s přebytkem Fe^{2+} solí nestálou hnědou sloučeninu se složením $\text{FeSO}_4 \cdot \text{NO}$ nebo s Fe^{3+} solí červenou sloučeninu o složení $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{NO}$:



Reakce se provádí ve zkumavce, kde se k malému množství vzorku přidá konc. roztok FeSO_4 a směs se opatrně podvrství konc. H_2SO_4 . Za přítomnosti dusičnanů se mezi oběma vrstvami utvoří temně hnědý prstenec.

5. Redukcí zinkem ve slabě kyselém prostředí CH_3COOH se dusičnany redukují na dusitany, a ty se dokazují diazotačními reakcemi. Přítomnost dusitanů v původním vzorku je nutno vyloučit buď *GRIESSOVOU REAKCÍ* nebo oxidací KI na I_2 . Jsou-li dusitany ve vzorku přítomny, musí se před důkazem dusičnanů rozložit buď močovinou v prostředí $2\text{M-H}_2\text{SO}_4$ nebo povařením se solemi amonnými, případně účinkem NaN_3 či kyseliny amidosulfonové v kyselém prostředí CH_3COOH .
6. Redukcí dusičnanů v alkalickém prostředí vzniká amoniak, který je snadno identifikovatelný. Před důkazem je nutno se přesvědčit o absenci NH_4^+ iontů v původním vzorku.

Přímý důkaz: Reakce dusičnanů jsou dostatečně citlivé, ale málo selektivní. Proto se dusičnany dokazují následujícím postupem:

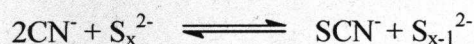
- reakce difenylaminu v konc. H_2SO_4 (barví se dusičnany intenzivně modře) je pozitivní,
- redukci Zn v alkalickém prostředí se vyvíjí amoniak
- po odstranění případných dusitanů a po redukci dusičnanů na dusitany se důkaz provede diazotační a kopulační reakcí.

Reakce CN^- iontů

1. Konc. kyselina sírová rozkládá rozpustné i nerozpustné kyanidy za uvolnění HCN, který se dále rozkládá až na oxid uhelnatý:



2. Kyanidy se dokazují nepřímo reakcí s $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$; Hg^{2+} ionty reagují s CN^- ionty, vzniká velmi stabilní $\text{Hg}(\text{CN})_2$, ve vodě dobře rozpustný. Vazba je natolik pevná, že roztoky kyanokomplexu rtuťnatého vykazují všechny reakce, charakteristické pro Hg^{2+} ionty jako negativní. Reakce je rušena přítomností jodidů ve vzorku.
3. Reakcí kyanidů s pevným FeSO_4 ve slabě alkalickém prostředí Na_2CO_3 vzniká oxidací směs Fe^{2+} a Fe^{3+} iontů; ta po mírném okyselení zřed. H_2SO_4 nebo HCl dává berlínskou modř.
4. Polysulfid amonný, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$, reaguje za tepla s kyanidy, přičemž reakčním produktem jsou rhodanidy:



Rhodanidy se dokáží reakcí s Fe^{3+} ionty.

5. Sulfid měďnatý se rozpouští v alkalických kyanidech a jeho černé zbarvení mizí:



Reakce je vhodná pro důkaz kyanidů i v přítomnosti halogenidů ve vzorku.

Přímý důkaz: V kelímku se zahřeje vzorek s pevným NaHCO_3 . Slabá kyselina uhličitá uvolňuje HCN, který se dokáže reagenčním papírkem (jako reagenční papírek slouží filtrační papír, s čerstvou skvrnou CuS , která se působením HCN odbarvuje).

Reakce PO_4^{3-} iontů

1. Chlorid železitý sráží slabě nažloutlý FePO_4 . Po otupení kyselosti vzorku je srážení kvantitativní, vzniklá sraženina je nerozpustná v CH_3COOH , ale snadno se rozpouští ve zřed. minerálních kyselinách.
2. Dusičnan bismutitý tvoří s fosforečnany bílou sraženinu BiPO_4 , nerozpustnou ve zřed. kyselině dusičné, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ dává podobnou sraženinu, nerozpustnou ani v konc. HNO_3 .
3. Soluce hořečnatá reaguje s fosforečnany za vzniku málo rozpustné bílé krystalické soli $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Podobně reagují i arseničnany.

4. Soluce molybdenová sráží za tepla (40°C) žlutou sraženinu molybdátosfosforečnanu amonného $(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ nerozpustnou v HNO_3 . Vzniklý produkt je snadno rozpustný ve zřed. NH_4OH , alkalických hydroxidech a v nadbytku alkalických fosforečnanů. Je proto nutné přidávat malé množství vzorku k nadbytku činidla a nikoliv opačně. Za pozitivní reakci se považuje vznik sraženiny, nestačí pouhé žluté zbarvení roztoku. Podobně reagující arseničnany je třeba odstranit vysrážením sulfanem jako As_2S_5 .

Přímý důkaz: Nejsou-li ve vzorku přítomny ionty AsO_4^{3-} , pak reakcí se solucí molybdenovou.

Reakce AsO_3^{3-} iontů

1. Sulfan sráží ze silně okyselených roztoků (HCl) žlutou sraženinu As_2S_3 . Ve slabě kyselém prostředí vznikají jen žluté koloidní roztoky.
2. Síran měďnatý dává s arsenitany papouškově zelenou sraženinu *SCHEELEHO ZELENĚ* (CuHAsO_3), rozpustnou v nadbytku alkalického hydroxidu modře. Zahřátím alkalického roztoku se redukuje na žlutočervený Cu_2O .
3. Soluce hořečnatá ani soluce molybdenová s arsenitany nereagují. Tato skutečnost dovoluje důkaz AsO_3^{3-} iontů vedle AsO_4^{3-} a PO_4^{3-} , které je možno některou solucí vysrážet. Ve filtrátě po oxidaci arsenitanů na arseničnany např. peroxidem vodíku (H_2O_2) je možno pozorovat vznik další sraženiny arseničnanu hořečnatoamonného nebo heteropolymolybdátoarseničnanu amonného.
4. Hliníkem v alkalickém prostředí jsou redukovány jen sloučeniny arsenité (nikoliv arseničné) až na arsan AsH_3 , který se žářem rozkládá na arsen a vodík (viz společné reakce sloučenin arsenu).
5. Peroxid vodíku (H_2O_2) a jiná oxidační činidla oxidují arsenitany na arseničnany, které dávají charakteristické reakce.

Přímý důkaz: Solucí molybdenovou nebo solucí hořečnatou po předcházejícím odstranění iontů PO_4^{3-} a AsO_4^{3-} a oxidaci arsenitanů na arseničnany.

Reakce AsO_4^{3-} iontů

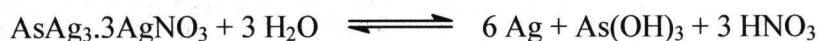
1. Soluce hořečnatá sráží arseničnany jako bílou krystalickou sraženinu o složení $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Sraženina po promytí roztokem AgNO_3 zhnědne, kdežto analogická sraženina fosforečnanů promytím AgNO_3 zežloutne.
2. Soluce molybdenová (molybdenan amonný, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, v prostředí HNO_3) sráží arseničnany jako žlutou krystalickou sraženinu o složení $(\text{NH}_4)_3[\text{As}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, která z roztoku vypadává pomaleji než analogická sraženina fosforečnanů.
3. Dusičnan stříbrný tvoří s AsO_4^{3-} ionty čokoládově hnědou sůl, která je snadno rozpustná v kyselinách i v NH_4OH .
4. Síran měďnatý dává s arseničnany světle modrou sraženinu CuHAsO_4 , chlorid železitý sráží bílý FeAsO_4 .

Přímý důkaz: Po odstranění rušících fosforečnanů solucí hořečnatou nebo solucí molybdenovou.

Společné reakce sloučenin arsenu

Společným znakem všech těchto reakcí je redukce sloučenin arsenu až na arsan, který je následně dokazován.

1. Zkouška *MARŠCHOVA-LIEBIGOVA*. Vzorek se v kyselém prostředí redukuje zinkem až na AsH_3 . Ten se žářem rozkládá na elementární arsen a na vodík. Kovový arsen se usadí v chladnější části aparatury jako nálet arsenového zrcátka. Reakce je velmi citlivá a používala se po řadu let v soudní analýze.
2. Zkouška *GUTZEITOVA*. Sloučeniny arsenu jsou opět redukovány zinkem v kyselém prostředí až na arsan. Vznikající plynný AsH_3 barví ovlhčený pevný AgNO_3 žlutě a později, po rozpadu arsenidu stříbrného na elementární stříbro, černě:



3. Zkouška *BETTENDORFOVA*. Je založena na redukci sloučenin arsenu chloridem cínatým v prostředí konc. HCl . I velmi zředěné roztoky vzorku dávají v přítomnosti sloučenin arsenu hnědé zbarvení, které přechází na černou sraženinu vyloučeného elementárního kovu:

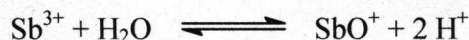


Reakci je možno urychlit zahřátím. Podobně jako sloučeniny arsenu reagují i soli rtuti a vzácných kovů.

Přímý důkaz sloučenin arsenu: Zkouškou *MARŠCHOVOU-LIEBIGOVOU* nebo *GUTZEITOVOU*.

Reakce Sb^{3+} iontů

1. Hydrolyzou solí antimonitých se vylučuje jemná bílá sraženina zásadité soli. Chloridy hydrolyzují mnohem snadněji než ostatní soli, proto se ke vzorku přidává NaCl , jehož přídavkem se hydrolyza usnadní:



Uvedená rovnováha se pohybuje v závislosti na ředění a okyselení vzorku střídavě vpravo a vlevo, takže je možno pozorovat střídavé srážení a rozpouštění bílé sraženiny zásadité soli.

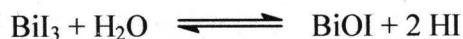
2. Sulfan sráží z mírně okyselených roztoků oranžově červený Sb_2S_3 , nerozpustný i ve zřed. minerálních kyselinách, rozpustný ale v nadbytku polysulfidu amonného na thioantimoničnan. Oranžově zbarvený sulfid je charakteristickou sloučeninou antimonu, a proto se využívá pro odlišení iontů Sb^{3+} od Bi^{3+} . Důkaz se provádí kapkovací reakcí na filtračním papíře: v kapce vzorku, obsahující Sb^{3+} i Bi^{3+} ionty se vysrážejí sulfidy Sb_2S_3 a Bi_2S_3 , černá skvrna sulfidů se vymývá polysulfidem amonným. Ve středu skvrny zůstává černý Bi_2S_3 , na okraj rozmývajícím se skvrny se vymývá rozpustná oranžová thiosloučenina SbS_n^{3-} , kde $n=3$ nebo 4.

3. Redukcí Sb^{3+} iontů až na kovový antimon jsou soli antimonité snadno rozeznatelné od solí ostatních těžkých kovů. Elementární antimon je nerozpustný v kyselinách, HNO_3 jej převádí na bílou nerozpustnou kyselinu antimonitou (H_3SbO_3), která se rozpouští jen v lučavkách. Jako redukční činidla se dají použít buď železo (selektivní redukovadlo pro Sb^{3+} ionty, Sn^{2+} se železem neredukují) nebo zinek v kyselém prostředí zřed. minerálních kyselin.
4. Krystal thiomocoviny nebo rhodanidu amonného na filtračním papíře se barví kapkou solí Sb^{3+} žlutě. V roztoku není reakce uvedených činidel dostatečně citlivá.
5. Thiosíran sodný dává povařením s roztokem soli antimonité charakteristickou červenou sraženinu "antimonové rumělky", která je směsí Sb_2S_3 a Sb_2O_3 .
6. Gallocyanin, 1-karboxy-4-hydroxy-7-N,N-dimethylaminofenoxaz-3-on, reaguje se solemi antimonitými v prostředí 1M-HCl za změny zbarvení z vínově červeného až na modré.

Přímý důkaz: Po zamaskování rušících iontů, odstranění nerozpustných sulfidů nadbytkem $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ se antimonité ionty dokáží srážením nerozpustného Sb_2S_3 z roztoku rozpustných thiosolí jeho okyselením 1M-HCl.

Reakce Bi^{3+} iontů

1. Stejně jako soli antimonité, tak i soli bismutité podléhají snadno hydrolytickým reakcím; nejnáze opět hydrolyzují chloridy. Ke vzorku se přidá nasycený roztok NaCl (pro převedení Bi^{3+} solí na chlorid) a po otupení kyselosti vzorku roztokem CH_3COONa se vylučuje bílý hydrolyzáat. Vzniklá sraženina hydrolyzáatu je nerozpustná v 2M-NaOH, čímž se odlišuje od ostatních snadno hydrolyzujících iontů (Sb^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+}).
2. Jodid draselný dává s Bi^{3+} ionty červenohnědou sraženinu BiI_3 , která v důsledku hydrolyzy snadno přechází na červený oxijodid:



Oxijodid i jodid bismutitý (BiOI , resp. BiI_3) jsou snadno rozpustné v nadbytku KI za tvorby žlutých roztoků jodobismutitanů:

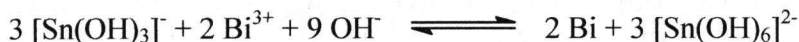


Jodobismutitany dávají s organickými bázemi Bz (např. síranem chininu, dusičnanem cinchoninu) žluté až červené soli o obecném složení $\text{BzH}[\text{BiI}_4]$, které jsou rozpustné v organických rozpouštědlech.

3. Dimerkaptothiobiazoly (bismutioly) srážejí v kyselém prostředí jasně červené málo rozpustné soli bismutité, svým zbarvením nápadně odlišné od ostatních solí obou činidel. Při reakci odfiltrovaného hydrolyzáatu na filtračním papíře je reakce pro Bi^{3+} ionty vysoce selektivní i dostatečně citlivá.
4. Thiomocovina nebo rhodanid amonný tvoří s Bi^{3+} ionty intenzivně žluté roztoky. Reakcí pravděpodobně vznikají komplexy typu $\{\text{Bi}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_x\}^{3+}$ resp. $[\text{Bi}(\text{SCN})_x]^{(x-3)-}$; hodnoty x

jsou závislé na koncentraci reagujících složek a na pH prostředí. Podobně reagují i Sb^{3+} ionty.

5. Redukčními činidly se Bi^{3+} ionty redukuje až na elementární bismut. K redukcii se obvykle používá zinek v kyselém prostředí nebo roztok cínatanu:



Přímý důkaz: Hydrolyzou vzorku (činidlo CH_3COONa) s přidávkem pevného NaCl a vybarvením vzniklého hydrolyzátu bismutioly.

6.6 Selektivní reakce iontů prvků VI.a podskupiny

Prvky šesté hlavní podskupiny vykazují nekovový charakter, i když selen a telur mají ještě částečně charakter amfoterní. Ve svých sloučeninách je kyslík téměř výhradně záporně dvojmocný, síra poskytuje celou řadu stabilních mocností od -2 po +6, stejně jako selen a telur. Z iontů prvků této hlavní podskupiny se za běžné považují ionty HS^- a S^{2-} , HSO_3^- a SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SCN^- , SO_4^{2-} . Výskyt ostatních iontových forem prvků je již méně běžný, a metody jejich důkazu přesahují rámec těchto skript.

Reakce HS^- a S^{2-} iontů

Podle pH prostředí se rovnováha reakce



posouvá tak, že v kyselém prostředí převládají v roztoku ionty HS^- , v alkalickém pak ionty S^{2-} .

1. Zředěné minerální kyseliny uvolňují ze sulfidů charakteristicky páchnoucí sulfan, u polysulfidů je uvolnění sulfanu provázeno současným vylučováním elementární síry.
2. Sulfan sráží i ze slabě kyselého prostředí charakteristicky zbarvené sulfidy: černý PbS , žlutý CdS , nebo z roztoků vinanu antimonylodraselného oranžový Sb_2S_3 . Reakce jsou vhodné i pro kapkování na filtračním papíře.
3. Jodazidová reakce: azid sodný se velmi pomalu rozkládá jodem; v přítomnosti iontů S^{2-} je rozklad azidu katalyzován a reakce



probíhá velmi rychle, což se projeví prakticky okamžitým odbarvením roztoku jodu a unikáním bublinek vznikajícího N_2 .

Analogicky reagují i ionty $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ a SCN^- .

4. 4-amino-N,N-dimethylanilin, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$, se oxiduje FeCl_3 v přítomnosti S^{2-} iontů na thiazinové barvivo, methylenovou modř. K reakci je možno použít i 4-fenylendiaminu nebo N,N-dimethyl-4-fenylendiaminu, které dávají fialové produkty oxidace.
5. Nitroprussid sodný, $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]$, dává s alkalickými roztoky sulfidů intenzivní červenofialové zbarvení, které okyselením roztoku mizí. Reagují jen ionty S^{2-} , ionty HS^-

neraagují. Reakce nitroprussidu sodného je pro sulfidy vysoce selektivní a průkazná, i když vytvořené zbarvení není zcela stabilní a časem slábne. Reakci je možno využít i pro důkaz sulfidů ve vodách.

Přímý důkaz: Vzorek při zahřátí s minerální kyselinou vyvíjí páchnoucí H_2S a dává pozitivní reakci s nitroprussidem sodným.

Reakce HSO_3^- a SO_3^{2-} iontů

1. Kyselina siřičitá má redukční vlastnosti a v kyselém prostředí redukuje chromany až na Cr^{3+} ionty, charakteristické svým zbarvením. Jodičnany v kyselém prostředí redukuje na jod, který je možno vytřepat fialově do bezkyslíkatého organického rozpouštědla (CS_2 nebo CHCl_3).
2. Zředěné minerální kyseliny rozkládají siřičitany za vývoje charakteristicky páchnoucího SO_2 .
3. Nitroprussid sodný, $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]$, barví neutrální nebo slabě kyselé roztoky siřičitanů růžově. Zbarvení je možno zesílit přidávkem několika kapek konc. ZnSO_4 ke vzorku.
4. Malachitová zeleň se i ve zředěných roztocích SO_3^{2-} iontů okamžitě odbarvuje, zatím co v přítomnosti iontů HSO_3^- nebo volné H_2SO_3 je odbarvování nedokonalé. Barvivo nebo jeho směs s fuchsinem jsou vhodné pro důkaz siřičitanů vedle hydrogensiřičitanů nebo volné kyseliny siřičité a při $\text{pH} > 8$ se odbarvují okamžitě.
5. Hydroxid nikelnatý, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, se oxiduje v přítomnosti siřičitanů vzdušným kyslíkem na černý $\text{Ni}(\text{OH})_3$. Jedná se o indukovanou reakci, při které je teplem z roztoku vyvíjen SO_2 , ten okamžitě reaguje s čerstvou skvrnou $\text{Ni}(\text{OH})_2$ na filtračním papíře:



Skvrna se po delším působení SO_2 odbarvuje; $\text{Ni}(\text{OH})_3$ se redukuje působením siřičitanů zpět na $\text{Ni}(\text{OH})_2$:

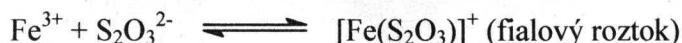


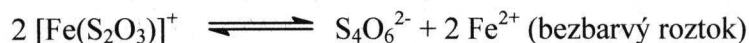
Podobně reagují i ionty $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, reakci ruší i přítomnost S^{2-} iontů ve vzorku tvorbou černého sulfidu NiS .

Přímý důkaz: Uvolněním SO_2 ze vzorku a jeho důkazem nebo reakcí s nitroprussidem zinečnatým či odbarvováním malachitové zeleně, resp. její směsi s fuchsinem.

Reakce $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ iontů

1. Okyselením roztoků thiosíranů se z nich vylučuje málo stabilní $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, která se snadno rozkládá za vzniku elementární síry a plynného SO_2 .
2. Chlorid železitý, FeCl_3 , dává s roztoky iontů $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ přechodně fialové roztoky, které se zvolna odbarvují tak, jak postupuje redukce železité soli na železnatou:





3. Kyanid draselný, KCN, dává povařením s $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ionty rhodanid a siřičitan:



Vytvořený rhodanid se dokáže reakcí s Fe^{3+} ionty.

4. Thiosíraný dávají pozitivní jodazidovou reakci (viz reakce sulfidů).

Přímý důkaz: Reakcí s KCN a tvorbou rhodanokomplexu železa.

Důkaz iontů S^{2-} , SO_3^{2-} a $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ vedle sebe

Při důkazu S^{2-} , SO_3^{2-} a $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ iontů ve vzorku vedle sebe se postupuje následovně: sulfidy se odstraní protřepáním vzorku s CdCO_3 jako žlutý CdS. K jedné části filtrátu se přikápně směs malachitové zeleně s fuchsinem; odbarví-li se okamžitě, jsou ve vzorku přítomny siřičitany. Druhá část filtrátu se povaří se zřed. HCl; v přítomnosti $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ iontů se ve filtrátu počne tvořit bílý zákal elementární síry.

Reakce SO_4^{2-} iontů

1. Analyticky nejdůležitější nerozpustnou solí síranů je BaSO_4 , který je velmi rezistentní ke kyselinám. To dovoluje oddělení síranů od ostatních iontů s výjimkou SiF_6^{2-} ; odlišení od hexafluorokřemičitanů se provede heparovou reakcí. Dobře promytá sraženina síranů se stočí i s filtrem do smotku, ten se ovlhčí konc. Na_2CO_3 a vnoří do redukční části plamene kahanu. Uvedeným procesem se zredukuje sírany až na sulfidy, které na stříbrném plíšku (nebo na fotografickém papíře) po ovlhčení vodou vytvoří černou skvrnu Ag_2S .
2. Redukci je možné také provádět práškovým hliníkem, hořčíkem nebo kovovým sodíkem, s nimiž se pevný vzorek dokonale promísí. Heparovou reakci dávají všechny sloučeniny síry, proto je nezbytné, aby důkazu heparovou reakcí předcházelo jejich vydělení od ostatních iontů vzorku jako BaSO_4 .
3. V přítomnosti KMnO_4 ve vzorku vznikají reakcí Ba^{2+} iontů se sírany fialově zbarvené směsné krystaly podvojných soli.
4. Síran olovnatý se sráží z neutrálních nebo slabě kyselých roztoků jako hustá bílá sraženina. Rozpouští se v alkalických hydroxidech, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, nebo v konc. H_2SO_4 .

Přímý důkaz: Z původního vzorku se v prostředí zřed. HCl vysráží BaSO_4 jako objemná bílá sraženina, která dává pozitivní heparovou reakci.

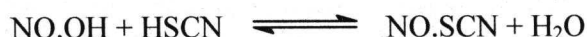
Reakce SCN^- iontů

Reakce SCN^- iontů jsou velmi podobné reakcím bromidů; rhodanidy tvoří omezeně rozpustný AgSCN , CuSCN , $\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$ a $\text{Pb}(\text{SCN})_2$. Analyticky velmi důležitou skupinou látek jsou rhodanokomplexy typu $[\text{Me}(\text{SCN})_4]^{2-}$ nebo $[\text{MeBz}_2(\text{SCN})_2]$.

1. Soli železité tvoří s rhodanidy krvavě červené roztoky komplexu, stálého i ve zředěné HCl. Produkt má podle podmínek reakce složení $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ až $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$. V přítomnosti

hexakynoželezatanů ve vzorku je červené zbarvení překryto současně vznikající berlínskou modří. Důkaz obou iontů vedle sebe se provádí kapilárním dělením na filtračním papíře: na papír impregnovaný roztokem FeCl_3 se postaví kapilára se vzorkem; sraženina berlínské modří se tvoří uprostřed, zatímco rhodanokomplex difunduje k obvodu skvrny jako červený prstenec.

2. Dusitan sodný dává v slabě kyselém prostředí s rhodanidy červený roztok nitrosylrhodanidu:



Povařením se nitrosylrhodanid rozkládá a červené zbarvení mizí.

3. Soli kobaltnaté reagují s rhodanidy v roztoku acetonu za vzniku modré komplexní sloučeniny.
4. Rozklad azidu sodného je přítomností rhodanidů katalyzován podobně jako v případě katalytického účinku sulfidů nebo thiosíranů; reakce je popsána u sulfidů (str.40).

Přímý důkaz: Reakcí s FeCl_3 v roztoku slabě okyseleném HCl a vytřepáním vzniklého červeného zbarvení rhodanokomplexu do diethyletheru.

6.7 Selektivní reakce iontů halových prvků

Halogeny jsou velmi reaktivní prvky typicky nekovové povahy. Jejich reaktivnost souvisí se snahou po doplnění vnější sféry na stabilní oktet negativně jednomocného iontu. Kromě záporného jednomocenství tvoří halogeny i řadu stabilních mocenství kladných (+1, +5, +7). Při analýze se běžně setkáváme s celou řadou iontů prvků VII.a podskupiny, v nichž se halogeny nacházejí v některém z uvedených mocenství. V této kapitole budou uvedeny selektivní reakce F^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO^- , ClO_3^- , BrO_3^- a IO_3^- , které jsou četností výskytu nejběžnější ionty halogenů.

Reakce F^- iontů

1. Fluoridy tvoří četné velmi stálé komplexní sloučeniny typu $[\text{MeF}_x]^{y-}$, které jsou významné pro maskovací reakce kovových iontů a slouží tak i pro nepřímý důkaz samotných fluoridů. Barevné komplexní sloučeniny hlinité, železité nebo zirkoničité se v přítomnosti F^- iontů odbarvují. Odbarvení je důsledek konkurenční komplexotvorné rovnováhy fluoridů s uvedeným kovovým iontem, kterou vznikají stabilnější bezbarvé fluorokomplexy nebo jinak zbarvené komplexy ternární (např. nadbytkem fluoridů se odbarvuje červený rhodanoželezitan, červený zirkonalizarinsulfon účinkem fluoridů žloutne, červený produkt reakce alizarinkomplexanu s ionty La^{3+} nebo Ce^{3+} zmodrá).
2. Dusičnan stříbrný, AgNO_3 , nevytváří sraženinu ve vodných roztocích fluoridů. Tato vlastnost fluoridů je dovoluje oddělit od ostatních halogenidů.
3. Chlorid vápenatý, CaCl_2 , dává velmi nerozpustnou, ale téměř průhlednou slizovitou sraženinu CaF_2 .

4. Koncentrovaná kyselina sírová uvolňuje z pevných fluoridů fluorovodík, který leptá sklo. Reakce je pro fluoridy vysoce charakteristická.

Přímý důkaz: Po oddělení rušících iontů ve formě stříbrných solí se v neutrálním nebo slabě alkalickém prostředí vzorek sráží CaCl_2 . Vzniklou sraženinu je možno použít pro další identifikační reakce fluoridů.

Reakce Cl^- iontů

1. Při oxidaci pevných chloridů kyselinou chromsírovou ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) vzniká chromylchlorid:



Vzniklý chromylchlorid je možno z reakční směsi vydestilovat jako červenohnědou kapalinu. Reakce je pro chloridy specifická. Podmínkou pozitivního průběhu reakce je dokonale suchý vzorek a použití konc. H_2SO_4 , která váže při reakci vznikající vodu.

2. Silnými oxidovadly, např. zahříváním s konc. H_2SO_4 a MnO_2 se chloridy oxidují na charakteristicky páchnoucí chlor.

Ten se dá dokázat visutou kapkou *DENIGESOVA ČINIDLA* (směs anilinu a fenolu ve vodě).

3. Četné kovové ionty srážejí analyticky důležité chloridy (AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 , TlCl , BiOCl , SbOCl , CuCl , AuCl), které mají charakteristické vlastnosti.

Přímý důkaz: Tvorbou známých málo rozpustných chloridů z kyselého prostředí (AgCl , Hg_2Cl_2) a jejich následnými reakcemi s NH_4OH (viz skupinová reakce HCl).

Reakce ClO^- iontů

Chlornany jsou odvozeny od slabé jednosytné kyseliny chlorné, HClO , která má silné oxidační vlastnosti. V kyselém prostředí se rozkládá za vzniku kyslíku a chloru:



Důkaz chlornanů je proto založen na jejich oxidačních vlastnostech.

1. Koncentrovaná kyselina sírová rozkládá chlornany velmi energicky za vývoje kyslíku a chloru.
2. Lakmusový papírek se chlornany odbarvuje.
3. Roztok indigokarmínu se oxiduje chlornany již v neutrálním prostředí na isatin, což se opět projeví odbarvením jeho roztoku.
4. Směs anilínu a fenolu ve vodě (Denigesovo činidlo) dává s chlornany modré roztoky indofenolu.

Přímý důkaz: Při povaření roztoku s CH_3COOH se vyvíjí chlor, který se dokáže visutou kapkou *DENIGESOVA ČINIDLA*.

Reakce ClO_3^- iontů

1. Redukcí zinkem v alkalickém prostředí se chlorečnany redukují až na chloridy:



2. Redukcí zinkem v kyselém prostředí zřed. H_2SO_4 se chlorečnany redukují opět až na chloridy, které je možno srážet dusičnanem stříbrným jako AgCl .
3. Jodid draselný se oxiduje chlorečnany v prostředí HCl na jod, který lze vytřepat fialově do organického rozpouštědla (CS_2 , CHCl_3).
4. Anilin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, se v silně kyselých roztocích (HCl) vlivem ClO_3^- iontů oxiduje na anilinovou modř. Podobně reaguje celá řada iontů s oxidačními vlastnostmi.
5. Difenylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-C}_6\text{H}_5$, v roztoku konc. H_2SO_4 se účinkem chlorečnanů oxiduje a vzniká intenzivně modré zbarvení difenylaminové modře.
6. Roztok indigokarmínu v H_2SO_4 se účinkem chlorečnanů odbarvuje v důsledku oxidace indiga na isatin.

Přímý důkaz: Po odstranění chloridů ze vzorku redukcí chlorečnanů na chloridy a následným důkazem chloridů.

Reakce Br^- iontů

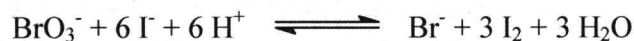
1. Dusičnan stříbrný, AgNO_3 , tvoří sraženinu AgBr , nerozpustnou ve zřed. HNO_3 , špatně rozpustnou ve zřed. NH_4OH , snáze v konc. NH_4OH , ale dobře rozpustnou v KCN nebo $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
2. V neutrálních nebo slabě alkalických roztocích jsou bromidy oxidovány KMnO_4 na elementární brom jen v přítomnosti Cu^{2+} solí jako katalyzátoru. Chloridy se za uvedených podmínek neoxidují vůbec, jodidy se oxidují až na bezbarvé jodičnany; vyloučený brom je možno vytřepat hnědě do organických rozpouštědel (CHCl_3 , CS_2).
3. Konc. H_2SO_4 rozkládá bromidy za vývoje bromovodíku a vývoje par bromu (částečná oxidace). Směsi konc. H_2SO_4 a MnO_2 příp. konc. H_2SO_4 a $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ vyvíjejí za tepla červenohnědý brom. Chroman draselný nebo oxid olovičitý oxidují bromidy na brom již v prostředí kyseliny octové.
4. Chlorová voda oxiduje bromidy na brom, který je opět vytřepatelný do organických rozpouštědel. Jako další oxidovadlo pro oxidaci bromidů na brom je možno použít i PbO_2 .

Přítomnost oxidací vzniklého bromu v roztoku lze prokázat reakcí s kyselinou fuchsinsířičitou (roztokem fuchsinu, odbarveného NaHSO_3), která se barví modře vznikajícím bromovaným barvivem. Podobně reaguje i žlutý fluorescein, který se bromem snadno bromuje na červený tetrabromderivát, eosin.

Přímý důkaz: Oxidací bromidů na elementární brom a ten se dokáže tvorbou barevného produktu s kyselinou fuchsinsířičitou.

Reakce BrO_3^- iontů

1. Koncentrovaná kyselina sírová rozkládá bromičnany za vývoje elementárního bromu, který je možno vytřepat žlutě až hnědě do CHCl_3 nebo CS_2 .
2. Soli železnaté redukují bromičnany v neutrálním nebo slabě kyselém prostředí na Br_2 .
3. Redukcí zinkem v kyselém prostředí se bromičnany redukují až na bromidy. Redukci je možno provést i SO_2 nebo H_2S .
4. Jodid draselný redukuje bromičnany až na bromid za současného uvolnění elementárního jodu; analogicky reaguje i KBr , reakčním produktem je elementární brom. Redukce probíhají v kyselém prostředí:



5. Soli manganaté jsou bromičnany oxidovány v prostředí H_2SO_4 [50%(v/v)] až na charakteristicky fialově zbarvené manganistany; za těchto podmínek reakci neruší ClO_3^- ani IO_3^- .
6. Roztok 2-aminofenoxaz-3-onu v prostředí zřed. HCl reaguje s bromičnany za změny oranžového zbarvení do zelenavě žlutého. Reakce je vysoce selektivní, ale v prostředí silnější kyseliny než 0,2M- HCl reagují podobně i ClO_3^- a IO_3^- .

Přímý důkaz: Redukcí bromičnanů na brom a důkazem přítomnosti Br_2 v roztoku (viz reakce Br^- iontů).

Reakce I^- iontů

1. Analyticky velmi významnými reakcemi je tvorba omezeně rozpustných jodidů CuI , AgI , Hg_2I_2 , HgI_2 , PbI_2 , TlI , BiOI a PbI_2 , které jsou s výjimkou AgI a CuI snadno rozpustné v nadbytku jodidu za tvorby rozpustných jodokomplexů.
2. Koncentrovaná kyselina sírová oxiduje jodidy již za studena; roztoky jodidů uvolňují nejprve HI , ta se však rychle oxiduje na elementární jod.
3. Kyselina dusičná oxiduje jodidy na elementární jod. Reakce je vhodná pro kapkování na papíře. Na skvrně vzorku, okyselené CH_3COOH a okouřené párami konc. HNO_3 je možno kapkou škrobového mazu vyvolat modrou skvrnu. V tomto provedení reakci neruší Cl^- , Br^- a SCN^- ionty.
4. Oxidace jodidů na jod a jeho důkaz škrobovým mazem či vytřepáním jodu do CHCl_3 nebo CS_2 je velmi charakteristickou reakcí; jako oxidovadla je možnou použít FeCl_3 nebo K_2CrO_4 . Selektivním oxidovadlem jodidů je KNO_2 , který ve slabě kyselém prostředí oxiduje jen I^- ionty, kdežto ionty Cl^- a Br^- se v tomto prostředí neoxidují. Jako další oxidovadla je možno použít i chlorovou nebo bromovou vodu.

Pomocí chlorové vody je možné dokázat ionty I^- vedle Br^- iontů. Ke slabě kyselému vzorku se přidá stejný objem CS_2 nebo CHCl_3 a po kapkách čerstvě připravená chlorová voda.

Vrstva organického rozpouštědla se nejprve zbarví fialově vyloučeným I_2 , který se dalším přidáním chloru dále oxiduje až na HIO_3 (organické rozpouštědlo se odbarví). Další přidání chlorové vody vede k vylučování elementárního bromu a vrstva organického rozpouštědla se počne barvit hnědě.

Přímý důkaz: Oxidací KNO_2 na elementární jod; reakci ruší jen CN^- ionty, které je nutno odstranit ze vzorku.

Reakce IO_3^- iontů

1. Redukcí zinkem ve zřed. H_2SO_4 se jodičnany redukují na jodidy, které se snadno dokazují. Soli Fe^{2+} redukují ionty IO_3^- na I_2 , který barví charakteristicky fialově bezkyslíkatá organická rozpouštědla (CS_2 nebo $CHCl_3$). Oxid siřičitý nebo sulfan redukují jodičnany nejprve na elementární jod, delším působením činidla dochází k redukci až na jodid, takže fialové zbarvení organického rozpouštědla pomalu mizí.
2. Jodid draselný se oxiduje jodičnany v kyselém prostředí na elementární jod.



3. Pyrogallol, $C_6H_3(OH)_3$, se oxiduje jodičnany na hnědočervený purpurogallin. Rušící vliv Fe^{3+} iontů je možno odstranit kyselinou šťavelovou jako maskovacím činidlem.

Přímý důkaz: Redukci až na jodidy a důkazem I^- iontů.

6.8 Selektivní reakce iontů prvků I.b podskupiny

Kovy I. vedlejší podskupiny patří mezi ušlechtilé kovy, a do určité míry jsou svými vlastnostmi podobné sousedním kovům VIII. podskupiny (Ni, Pd, Pt). Jejich sloučeniny jsou odvozeny od kladného jednomocenství až trojmocenství (Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Cu^{2+} , Au^{3+}). Soli měďné a zlatné jsou jen velmi omezeně rozpustné ve vodě, naopak běžně se v roztocích vyskytují ionty Cu^{2+} , Ag^+ , a Au^{3+} . Jejich značná chemická rozdílnost vede k jejich snadnému rozlišení. Společnou vlastností všech iontů prvků této podskupiny je snadná tvorba komplexů. V této kapitole budou uvedeny selektivní reakce Cu^{2+} a Ag^+ iontů.

Reakce Cu^{2+} iontů

1. Těkavé soli měďnaté (především halogenidy) barví plamen charakteristicky zeleně. Podobnou reakci dávají jen Ba^{2+} a Tl^+ ionty, které jsou však snadno odlišitelné chemickými reakcemi.
2. Měďnaté soli tvoří s hydroxidem amonným ve vodě dobře rozpustný, charakteristicky ultramarinově zbarvený komplex tetraminměďnatý:



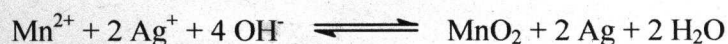
3. Z roztoků Cu^{2+} iontů je možno vyredukovat elementární měď vložím proužku zinku nebo železa do roztoku. Ze zředěných roztoků se kovová měď vylučuje v podobě červeného povlaku. Vyšší koncentrace Cu^{2+} iontů způsobí vyloučení mědi v podobě černého prášku.

4. Hexakynoželeznan draselný sráží v neutrálním nebo slabě kyselém prostředí červenohnědou sraženinu s pravděpodobným složením $K_2\{Cu[Fe(CN)_6]\} \cdot H_2O$. Reakce vykazuje vysokou citlivost (pD 6).
5. Acyloinoximy, $>C(OH)-C(=NOH)-$, jsou specifickými organickými činidly pro důkaz Cu^{2+} iontů. Produktem reakce jsou sraženiny zeleně zbarvené komplexní soli. Jako činidlo se nejčastěji používá benzoinoxim, $C_6H_5-CH(OH)-C(=NOH)-C_6H_5$, označovaný technickým názvem "kupron".
6. Salicylaldoxim, $C_6H_4(OH)-CH=NOH$, sráží ve slabě kyselém prostředí žlutozelenou komplexní sůl o složení CuL_2 .
7. Rubeanovodík, $HN=C(SH)-C(SH)=NH$, je vysoce citlivým činidlem pro důkaz měďnatých iontů, s nimiž tvoří ve slabě kyselém prostředí zelenohnědou až černou amorfní sraženinu. Předpokládá se vznik polymerní sloučeniny s řetězovou strukturou typu $[CuL]_x$. Reakce je vysoce citlivá (pD 6.4) a dokazuje i stopy Cu^{2+} iontů.
8. Xanthogenany, jejichž představitelem je ethylxanthogenan draselný, $C_2H_5O.CSSK$, dávají se solemi měďnatými červenohnědé sraženiny, které snadno přecházejí na objemné žluté nerozpustné soli měďné za současné tvorby rovněž nerozpustného xanthogenandisulfidu.
9. Dithiokarbaminany, jako činidlo se používá "kupral", $(C_2H_5)_2N.CSSNa$, dávají se solemi měďnatými hnědé zbarvení až sraženiny, stále jak v kyselém, tak i v alkalickém prostředí. Produkt reakce je možno vytřepat do nepolárního organického rozpouštědla.
10. 2,2'-dichinoly, technicky "kuproin", $C_9H_6N-C_9H_6N$, dává specifickou a vysoce citlivou reakci při redukci Cu^{2+} solí na Cu^+ např. hydroxylaminem. Reakčním produktem je purpurový roztok $[Cu^I(dch)_2]^+$, jehož zbarvení se snadno vytřepe do amylalkoholu.

Přímý důkaz: Reakcí s NH_4OH vzniká temně modrý roztok, v němž je možno přítomnost Cu^{II} formy potvrdit reakcí s $K_4[Fe(CN)_6]$ nebo kteroukoliv jinou selektivní reakcí.

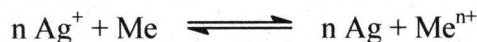
Reakce Ag^+ iontů

1. Charakteristickou reakcí Ag^+ iontů je tvorba nerozpustného $AgCl$ s 0,1M- resp. s 2M-HCl a jeho snadné rozpuštění v NH_4OH za vzniku diamminstříbrného iontu $[Ag(NH_3)_2]^+$.
2. Chroman nebo dichroman draselný dává se stříbrnými ionty červenohnědou sraženinu, částečně rozpustnou ve zředěné CH_3COOH , ale dobře rozpustnou ve zřed. minerálních kyselinách. Reakce je používána v klenotnictví při zkoušení stříbrných předmětů.
3. Soli manganaté se v přítomnosti Ag^+ iontů a v alkalickém prostředí snadno oxidují na temně hnědou sraženinu MnO_2 za současné redukce elementárního stříbra:



Vznikem dvou velmi temně zbarvených sraženin se reakce stává velmi průkaznou a citlivou; reakci dává i sraženina $AgCl$.

4. Redukce Ag^+ solí na elementární stříbro probíhá velmi snadno. Jako redukovačla se používají méně ušlechtilé kovy, např. Zn, Cu aj., které ve slabě alkalickém nebo neutrálním prostředí vylučují houbovitou sraženinu elementárního stříbra:



Izolaci sraženiny a jejím prožiháním se převede černé práškovité stříbro na stříbrolesklý kujný kov.

5. Redukce Ag^+ iontů na kovové stříbro organickými redukovačly probíhá ve slabě kyselém prostředí. Jako redukovačel se užívá kyseliny askorbové nebo redukujících cukrů. Pozitivní průběh reakce se projeví tvorbou stříbrného zrcátka na stěně zkumavky.
6. Reaktivní iminoskupina se složením $-\text{CS}-\text{NH}-\text{CO}-$ tvoří i ve slabě kyselém prostředí špatně rozpustné stříbrné soli. Základními činidly této skupiny jsou rhodanin, který tvoří žlutou stříbrnou sůl, nebo jeho 4-N,N'-dimethylaminobenziliden derivát, dávající stříbrnou sůl červenofialového zbarvení.

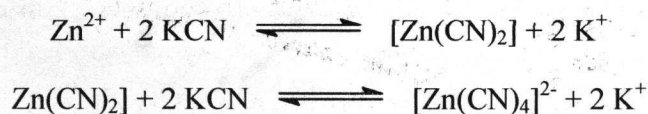
Přímý důkaz: Tvorbou AgCl a po jeho izolaci následným rozpouštěním v NH_4OH .

6.9 Selektivní reakce iontů prvků II.b podskupiny

Kovy druhé vedlejší podskupiny částečně ztrácejí ušlechtilý charakter. Ve svých sloučeninách preferují tvorbu odpovídajícího kladného dvojmocenství (Me^{2+}), jen u rtuti je známo i velmi stabilní kladné jednomocenství, a to ve formě dimeru Hg_2^{2+} . Z hydroxidů prvků této skupiny má $\text{Zn}(\text{OH})_2$ amfoterní charakter, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ již amfoternost ztrácí a $\text{Hg}(\text{OH})_2$ téměř okamžitě dehydratuje za tvorby žlutého HgO . Svými chemickými vlastnostmi jsou si soli zinečnaté a kademnaté velmi podobné, podstatně se však odlišují od solí rtuťnatých a ještě výrazněji od solí rtuťných.

Reakce Zn^{2+} iontů

1. Sulfan sráží ze solí Zn^{2+} v neutrálním nebo slabě kyselém prostředí bílý ZnS , snadno rozpustný ve zřed. kyselinách. Pro dokonalejší průběh reakce je výhodné otupit případnou aciditu vzorku přidávkem CH_3COONa .
2. Hexakynoželeznan draselný sráží bílou komplexní sůl o složení $\text{K}_2\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ nebo $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, špatně rozpustnou ve zřed. minerálních kyselinách.
3. Rhodanortuťnatan amonný, $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, v prostředí zřed. CH_3COOH sráží nerozpustnou bílou komplexní sloučeninu $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$; podobnou reakci dávají i Cd^{2+} ionty. Bílá sraženina se za přítomnosti malého množství Co^{2+} iontů barví modře.
4. Kyanid draselný reaguje s Zn^{2+} ionty za tvorby bílého nerozpustného kyanidu zinečnatého, který se snadno rozpouští v nadbytku činidla na tetrakyanokomplexní sloučeninu:



Tetrakyanokomplex je málo stabilní a snadno se rozkládá již ve slabě kyselém prostředí.

5. Rhodanid draselný v přítomnosti organické báze (pyridin, antipyrin nebo anilin; Bz) v roztoku tvoří bílou krystalickou komplexní sloučeninu o složení $ZnBz_2(SCN)_2$.

Přímý důkaz: Srážením bílého ZnS ve slabě kyselém prostředí a v přítomnosti KCN jako maskovacího činidla.

Reakce Cd^{2+} iontů

1. Sulfan sráží i ze slabě kyselého prostředí jasně žlutý CdS (kadmiová žluť). Reakce je pro Cd^{2+} ionty vysoce selektivní, žlutý sulfid tvoří pouze sloučeniny arsenu, ale jen ze silně kyselých roztoků. Rušící vliv Cu^{2+} iontů se dá odstranit jejich maskováním kyanidem nebo jejich redukcí železem.
2. Redukcí zinkem v kyselém prostředí se z roztoků Cd^{2+} solí vylučuje elementární kadmium v podobě tmavého prášku.
3. Chloristan amonný sráží kademnaté soli v amoniakálním prostředí jako bílou krystalickou sraženinu se složením $[Cd(NH_3)_4](ClO_4)_2$.
4. Kadion, $O_2N-C_6H_4-N=N-NH-C_6H_4-N=N-C_6H_5$, 4-nitrofenyldiazoaminobenzen-4-azobenzen, vybarvuje v alkalickém prostředí hydroxid kademnatý fialově růžově. Důkaz je rušen přítomností Ag^+ iontů a solí rtuti ve vzorku, rušící vliv dalších kationtů lze eliminovat přidávkou roztoku SEIGNETTOVY SOLI (10% [v/v]).
5. 4,4'-dinitrodifenylkarbazid, $O=C(NH-NH-C_6H_4-NO_2)_2$, dává se solemi kademnatými po přidání formaldehydu ke vzorku zelené zbarvení až modrou sraženinu komplexní sloučeniny. Předpokládá se vznik polymerní řetězové struktury s poměrem reagujících složek závislým na podmínkách reakce.

Přímý důkaz: Po odstranění rušících iontů (např. redukcí práškovým železem v kyselém prostředí) srážením charakteristicky žlutého sulfidu kademnatého.

Reakce iontů rtuti

Z analytického hlediska jsou rozlišovány dvě řady solí rtuti; bezbarvé dimerující soli rtuťné (Hg_2^{2+}), které se svými vlastnostmi ponejvíce podobají iontům Cu^+ a Ag^+ , dále bezbarvé soli rtuťnaté (Hg^{2+}), z nichž se ve vodě dobře rozpouštějí jen soli silných minerálních kyselin. V kvalitativní analýze proto rozlišujeme reakce, charakterizující jednotlivé ionty rtuti (Hg_2^{2+} nebo Hg^{2+}) a dále reakce, které jsou oběma iontům rtuti společné.

Reakce Hg_2^{2+} iontů

Vysoce charakteristickou vlastností solí Hg_2^{2+} je jejich dismutace na soli rtuťnaté a elementární rtuť. Reakce se projeví vylučováním temně šedého zákalu z roztoku.

1. Srážením nerozpustného chloridu se výrazně odlišují ionty Hg_2^{2+} od iontů Hg^{2+} . Následnou reakcí s NH_4OH se tvoří chlorid amidortuťný, $\text{Hg}_2\text{NH}_2\text{Cl}$, který okamžitě dismutuje na elementární rtuť a chlorid amidortuťnatý, $\text{Hg} + \text{HgNH}_2\text{Cl}$. Reakce je popsána u skupinové reakce HCl .
2. Chroman draselný dává se solemi rtuťnými červenohnědou amorfni sraženinu, částečně nerozpustnou ve zřed. HNO_3 , která se povařením mění na červenou krystalickou sraženinu Hg_2CrO_4 .

Přímý důkaz: Účinkem 0,1- nebo 2M- HCl vzniká bílý Hg_2Cl_2 , který pokropením NH_4OH černá vyloučenou elementární rtuť.

Reakce Hg^{2+} iontů

1. Jodid draselný dává se solemi rtuťnatými nejprve červenou sraženinu HgI_2 , která je snadno rozpustná v nadbytku činidla na tetrajodortuťnan $[\text{HgI}_4]^{2-}$.
2. Jodid měďný dává s Hg^{2+} ionty v přítomnosti KI oranžově červenou sraženinu o složení $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$, stálou i ve značně kyselém prostředí. Při kapkovací reakci na filtračním papíře je reakce dostatečně citlivá (pD 5.8) i selektivní, pokud jsou činidla používána v následujícím pořadí: KI , Na_2SO_3 (pro redukci vznikajícího jodu), CuSO_4 , 2M- HCl a roztok vzorku.
3. Hydroxid amonný sráží i málo disociované halogenidy rtuťnaté HgX_2 jako bílou málo rozpustnou amidortuťnatou sloučeninu typu HgNH_2X .

Přímý důkaz: Reakcí s jodidem měďným na filtračním papíře.

Společné reakce Hg_2^{2+} a Hg^{2+} iontů

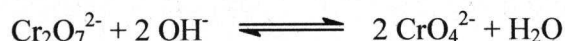
1. Základní společnou reakcí iontů rtuti je jejich redukce na elementární kov. Jako redukční činidla se dají použít SnCl_2 v kyselém prostředí nebo proužek kovové mědi. K redukci je také možno využít zinku, železa nebo i jiných méně ušlechtilých kovů, mědi se však dává přednost pro snadnou viditelnost náletu rtuti na červeném podkladě mědi.
2. Difenykarbazid a difenykarbazon, $\text{O}=\text{C}(\text{NH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$, resp. $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ představují vysoce selektivní a citlivá činidla pro ionty rtuti v kyselém prostředí. Protože difenykarbazon je oxidačním produktem difenykarbazidu a ionty rtuťné redukčním produktem iontů rtuťnatých a obráceně, není možno přesně určit, které oxidačně-redukční formy obou složek reakce spolu reagují za vzniku intenzivně fialových roztoků.
3. Katalytická oxidace hliníku vzdušným kyslíkem je umožněna přítomností iontů rtuti. Reakce se provádí nanesením vzorku na dobře očištěný hliníkový podklad (např. hliníková mince, očištěná methanolem a mechanicky) se seškrábnutou horní zoxidovanou vrstvou. Podklad se po chvíli osuší a v případě pozitivní reakce se na odškrábnuté nezoxidované části hliníkového podkladu počne zvolna tvořit bílý povlak $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, který roste až do výšky 1 cm. Reakce je vysoce selektivní pro ionty rtuti a má i vysokou citlivost (pD 8); jedná se o reakci katalytickou.

Žádný z iontů prvků III.b (Sc, Y, La, Ac), IV.b (Ti, Zr, Hf) nebo V.b podskupiny (V, Nb, Ta) není běžně rozšířen. Jejich důkaz je předmětem speciálních monografií a dalece přesahuje rámec tohoto skriptu.

6.10 Reakce iontů prvků VI.b podskupiny

Z prvků VI. vedlejší podskupiny (Cr, Mo, W) se nejčastěji setkáváme s chromem. Chrom ve svých roztocích tvoří stabilní kladné trojmocenství, obvykle označované Cr^{3+} místo správnějšího $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, které má modrofialové zbarvení a stabilní kladné šestimocenství (CrO_4^{2-} resp. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), žlutě až žlutohnědě zbarvené. Změna oxidačního stupně chromu je tedy provázána výraznou barevnou změnou. Oxidačně-redukční přechod Cr^{VI} na Cr^{III} probíhá snadno v kyselém prostředí a naopak přechod Cr^{III} na Cr^{VI} je preferován v bazickém prostředí.

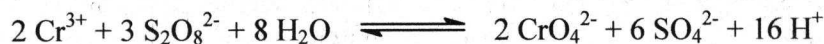
Rovnováha mezi chromanem a dichromanem je rovněž závislá na aciditě prostředí:



V kyselém prostředí bude v roztoku existovat tmavší $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ forma, otupením acidity roztoku začnou převládat CrO_4^{2-} ionty.

Reakce Cr^{3+} iontů

1. Oxidací chromitých iontů v alkalickém prostředí peroxidem vodíku přecházejí Cr^{3+} ionty na ionty CrO_4^{2-} . Reakce je vysoce selektivní, její citlivost je závislá na citlivosti reakcí, jimiž se následně prokazují chromany. Při kapkovací reakci je vhodné oxidaci zvýraznit; používá se katalytická oxidace peroxodisíranem:



2. Bazickými činidly (NaOH, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ nebo NH_4OH) se Cr^{3+} ionty srážejí jako zelený až špinavě zelený hydroxid $\text{Cr}(\text{OH})_3$, který se snadno rozpouští v nadbytku NaOH na komplexní sloučeninu o složení $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$.
3. Resorufin nebo resazurin, 7-hydroxyfenoxaz-3-on resp. 7-hydroxyfenoxaz-3-on-10-oxid, v přítomnosti kovového zinku v konc. HCl při kapkovací reakci na desce dávají s ionty Cr^{3+} intermediální komplex, který po přidání Cu^{2+} iontů přechází na fialově červené zbarvení. Reakce je pro ionty chromu specifická.

Přímý důkaz: Oxidací v alkalickém prostředí a důkazem chromanů nebo specifickou reakcí s resorufinem či resazurinem.

Reakce CrO_4^{2-} a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ iontů

1. Peroxid vodíku [3% (v/v)] dává s chromany v kyselém prostředí H_2SO_4 málo stálé fialové zbarvení, které lze snadno vytřepat do diethyletheru.

2. Kyselina chromotropová, 1,8-dihydroxynaftalen-3,6-disulfonová, tvoří s chromany v kyselém prostředí červenofialové roztoky. Použitím HNO_3 jako prostředí se selektivita reakce výrazně zvýší.
3. Difenylkarbazid nebo difenylkarbazon (viz reakce iontů rtuti) dávají s chromany červenofialové roztoky. Reakce je rušena přítomností iontů rtuti a Fe^{3+} ve vzorku. Selektivitu reakce je možno zvýšit přechodem do prostředí HNO_3 .
4. o-difenoly a o-polyfenoly dávají v kyselém prostředí s chromany barevné produkty, jejichž zbarvení je závislé na použitém fenolu.

Přímý důkaz: Reakcí s peroxidem vodíku nebo po odstranění rušících iontů reakcí s difenylkarbazidem.

6.11 Reakce iontů prvků VII.b podskupiny

Ze skupiny prvků Mn, Tc, Re je nejběžnějším prvkem mangan. Ten se ve svých solích vyskytuje ve stabilním kladném dvojmocenství (soli Mn^{2+}) nebo intenzivně fialově zbarveném kladném sedmimocenství (manganistany, MnO_4^-). Ionty ostatních oxidačních stupňů manganu snadno tvoří jim odpovídající oxidy nebo hydroxidy a jsou častým reakčním meziproduktem oxidačně-redukčních reakcí manganu, ve vodném roztoku jsou však málo stabilní a netvoří stálé ionty.

Reakce Mn^{2+} iontů

1. Oxidace manganatých iontů v alkalickém prostředí probíhá až na MnO_2 , který se z roztoku vylučuje v podobě hnědé sraženiny. Jako oxidační činidla se používají bromová voda, peroxid vodíku nebo dusičnan stříbrný.
2. Energickou oxidací KIO_4 nebo oxidací v přítomnosti katalyzátorů (např. pevným peroxidisíranem a Ag^+ ionty) přecházejí ionty Mn^{2+} v kyselém prostředí zřed. HNO_3 až na charakteristicky fialově zbarvené manganistany.
3. Jako energické oxidovadlo je možné použít pevný PbO_2 za varu v prostředí konc. HNO_3 . Případný rušící vliv chloridů se odstraní přidáním Ag^+ soli ke vzorku.
4. Formaldoxim, $(\text{CH}_2=\text{NOH})_3$, tvoří s Mn^{2+} ionty ve slabě kyselém prostředí červené roztoky o složení $[\text{Mn}(\text{fad})_6]^{4+}$, které již oxidací vzduchem přecházejí na červené komplexy se složením $[\text{Mn}(\text{fad})_6]^{2-}$.

Přímý důkaz: Oxidací manganatých iontů až na manganistany.

Reakce MnO_4^- iontů

1. Ionty MnO_4^- jsou intenzivně fialově zbarveny, takže se i při nízkých koncentracích prozrazují růžovým zbarvením roztoků. Působením redukovadel podle pH prostředí růžové až fialové zbarvení mizí v důsledku redukce manganistanů na hnědý nerozpustný MnO_2 nebo bezbarvé dobře rozpustné soli Mn^{2+} .

2. Reakcí s barnatými ionty v prostředí síranů vznikají fialové směsné krystaly, které se působením redukovadel neodbarvují (viz reakce Ba^{2+} iontů). Analogicky se tvoří fialové směsné krystaly o složení $\text{Rb}_2\text{ClO}_4\text{MnO}_4$ ze směsi iontů Rb^+ , MnO_4^- a ClO_4^- .

Přímý důkaz: Redukčními reakcemi v kyselém prostředí.

6.12 Selektivní reakce iontů prvků VIII. podskupiny

Prvky VIII. podskupiny (Fe, Co, Ni) se ve svých sloučeninách nacházejí převážně v kladném dvoj- a trojmocenství. Stabilita dvojmocenství je nejvyšší u Ni^{2+} iontů, trojmocenství má nejvyšší stabilitu u iontů Fe^{3+} . Sloučeniny všech tří prvků jsou barevné. Všechny prvky podskupiny mají sklon k tvorbě komplexních sloučenin, z nichž některé vykazují tak vysokou stabilitu, že jsou považovány za samostatné ionty (např. hexakynoželezitany a hexakynoželeznatany). V roztocích se obvykle setkáváme s hydratovanými ionty Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} .

Reakce Fe^{3+} iontů

- Hexakynoželeznan draselný, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, dává s železitými ionty ve slabě kyselém prostředí sraženinu berlínské modří. Produktem reakce je komplex, kterému je připisováno složení $\text{K}\{\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}$, které se může v závislosti na poměru reagujících složek měnit na $\text{Fe}^{\text{II}}\{\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}_2$ až $\text{Fe}^{\text{III}}\{\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}_3$.
- Rhodanidy ve slabě kyselém prostředí dávají s železitými ionty podle podmínek reakce krvavě červené roztoky až sraženiny. Produktem reakce jsou komplexy s proměnlivým složením od $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ po $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$. Zbarvení je extrahovatelné do diethyletheru. Reakci ruší dusitany a komplexotvorné látky.
- Kyselina salicylová, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$, tvoří s Fe^{3+} ionty i ve slabě kyselém prostředí intenzivně červenofialové roztoky komplexu, kterému je připisováno složení $[\text{Fe}(\text{sal})]^+$. Analogickou reakci poskytuje s Fe^{3+} ionty i kyselina sulfosalicylová.
- Kupferon (amonná sůl nitrosofenylhydroxylaminu) sráží i v silně kyselém prostředí HCl soli železité jako červenohnědou sraženinu $\text{Fe}(\text{kup})_3$, která se v diethyletheru rozpouští červeně. Sraženina je stabilní i v prostředí minerálních kyselin, v prostředí alkalických hydroxidů se rozkládá za tvorby objemného hnědého hydroxidu $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Reakce je významná pro oddělení iontů železa od Ni^{2+} a Co^{2+} iontů.
- ortho- nebo peri-difenoly (tiron nebo kyselina chromotropová) dávají v prostředí CH_3COONa s Fe^{3+} ionty intenzivně zelené roztoky. Reakcí vzniká komplex $[\text{Fe}(\text{fnl})]^+$. Reakce je dostatečně selektivní i citlivá (pD 5).

Přímý důkaz: Po izolaci ze vzorku reakcemi s hexakynoželeznanem draselným nebo s rhodanidy.

Reakce Fe²⁺ iontů

1. Hexakynoželezitan draselný, K₃[Fe(CN)₆], dává s Fe²⁺ ionty berlínskou modř. Jedná se o dvě následné reakce, oxidačně-redukční:



po které následuje ihned reakce komplexotvorná, popsaná u reakcí Fe³⁺ iontů.

2. Hexakynoželezitan draselný, K₄[Fe(CN)₆], tvoří berlínskou modř s Fe²⁺ ionty jen velmi pozvolně. Reakční rychlost celé reakce je limitována rychlostí vzdušné oxidace Fe²⁺ iontů na ionty Fe³⁺.
3. 1,10-fenanthrolin nebo 2,2'-dipyridyl reagují s Fe²⁺ ionty za tvorby červeně zbarvených komplexů [Fe(fen)₃]²⁺ a [Fe(dpy)₃]²⁺. Reakce jsou ve slabě kyselém prostředí pro železnaté ionty specifické.
4. Diacetyldioxim, H₃C-C(=NOH)-C(=NOH)-CH₃, DH₂, dává se solemi železnatými v amoniakálním prostředí intenzivně červené roztoky o složení Fe(DH)₂(NH₃)₂. Reakce vykazuje vysokou selektivitu.
5. Isonitrosoketony, R₁-CO-C(=NOH)-R₂, tvoří s Fe²⁺ ionty ve slabě alkalickém prostředí CH₃COONa nebo zřed. NH₄OH modré roztoky. Jako činidla se nejčastěji používají isonitrosoacetylaceton nebo diisonitrosoaceton.

Přímý důkaz: Reakcí s K₃[Fe(CN)₆] nebo 1,10-fenanthrolinem či 2,2'-dipyridylem.

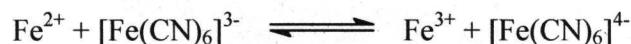
Reakce [Fe(CN)₆]⁴⁻ iontů

1. Soli železité dávají s hexakynoželezitanem sraženinu berlínské modři; při nižších koncentracích [Fe(CN)₆]⁴⁻ iontů vznikají koloidní roztoky. Reakce je pro hexakynoželezitanu specifická.
2. Síran měďnatý dává s [Fe(CN)₆]⁴⁻ ionty hnědou sraženinu Cu₂[Fe(CN)₆], špatně rozpustnou i ve zřed. CH₃COOH.
3. Dusičnan stříbrný tvoří s kyanoželezitanem bílou sraženinu Ag₄[Fe(CN)₆], špatně rozpustnou v NH₄OH. Jestliže je izolovaná sraženina po promytí pokropena Fe³⁺ ionty, barví se vznikající berlínskou modří.
4. Dusičnan thoričitý sráží bílou sraženinu Th[Fe(CN)₆]. Reakce se používá k oddělení [Fe(CN)₆]⁴⁻ iontů od iontů [Fe(CN)₆]³⁻, které se tímto činidlem nesrážejí.

Přímý důkaz: Tvorbou berlínské modři ve vzorku okyseleném zřed. H₂SO₄.

Reakce [Fe(CN)₆]³⁻ iontů

1. Soli železnaté dávají s hexakynoželezitanem sraženinu nebo koloidní roztok berlínské modři. Jedná se o dvě následné reakce, oxidačně-redukční :



a komplexotvornou, jejíž průběh je popsán u reakcí železitých iontů.

2. Chlorid železitý tvoří s hexakyanoželezitany hnědočervené koloidní roztoky, jejichž složení nebylo přesně definováno.
3. Síran měďnatý reaguje s hexakyanoželezitany za vzniku špinavě žluté sraženiny $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, octan kademnatý sráží i z kyselého prostředí žlutý $\text{Cd}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

Přímý důkaz: Tvorbou berlínské modři.

Reakce Co^{2+} iontů

Hydratovaný kation $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ je růžově zbarvený, halogenidy kobaltu jsou v bezvodém stavu modré. Při tvorbě komplexů v neutrálních nebo alkalických roztocích dochází obvykle k oxidaci Co^{II} na Co^{III} za tvorby komplexů kobaltitých.

1. Rhodanidy prohlubují zbarvení Co^{2+} solí; toto zbarvení se dá vyextrahovat do diethyletheru jako modře zbarvený rhodanokomplex kobaltnatý $\text{Co}_2(\text{SCN})_4$. Jako činidlo se používá pevný KSCN nebo jeho nasycený roztok.
2. Reakcí s konc. HCl je možno soli kobaltnaté převést na chlorokobaltnatou kobaltnatý $\text{Co}[\text{CoCl}_4]$. Reakce je vhodná pro kapkování na filtračním papíře. Ke dvěma kapkám konc. HCl se přidá kapka vzorku; po dokonalém vysušení filtračního papíru vznikne v přítomnosti Co^{2+} iontů modrá skvrna.
3. Thiosíran sodný tvoří s Co^{2+} modré produkty. Reakce se provádí v kapkovací úpravě na filtračním papíře s pevným činidlem.
4. 1-nitroso-2-naftol v neutrálním až slabě alkalickém prostředí sráží ionty Co^{2+} jako červenohnědou sraženinu, která se po vyloučení již nerozpouští ve zřed. minerálních kyselinách, ale rozpouští se v organických rozpouštědlech.
5. Dusitan draselný, KNO_2 , oxiduje nejdříve Co^{2+} na Co^{3+} a jeho přebytek sráží žlutý $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$:



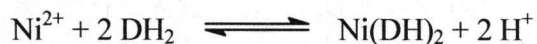
K reakci není vhodný NaNO_2 , protože jeho produkt je ve vodě rozpustný.

6. Diacetyldioxim, DH_2 , tvoří s Co^{2+} ionty hnědé roztoky, stálé i ve slabě kyselém prostředí. Konc. HCl lze z roztoků získat krystalickou sraženinu $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Cl}_2]$.

Přímý důkaz: Reakcí rhodanidu draselného a následnou extrakcí modrého zbarvení $\text{Co}_2(\text{SCN})_4$ do diethyletheru nebo amyalkoholu.

Reakce Ni^{2+} iontů

1. Nejprůkaznější reakcí Ni^{2+} iontů je *ČUGAJEVOVA REAKCE* s diacetyldioximem, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{NOH})-\text{C}(=\text{NOH})-\text{CH}_3$, DH_2 ; v neutrálním nebo slabě alkalickém prostředí. Reakčním produktem je chelát se složením $\text{Ni}(\text{DH})_2$:



Chelát je jasně červená krystalická sůl, nerozpustná ve zřed. NH_4OH , ale dobře rozpustná ve zřed. minerálních kyselinách. Reakce je pro nikelnaté ionty specifická a má i vysokou citlivost (pD 5.3). Podobně jako diacetyldioxim reagují i jiné, výhradně alifatické, 1,2-dioximy.

- Rubeanovodík, $\text{HN}=\text{C}(\text{SH})-\text{C}(\text{SH})=\text{NH}$, dává s Ni^{2+} ionty temně modrou sraženinu, které je připisována polymerní struktura $[\text{Ni}(\text{rub})]_x$. Při kapkovací reakci na filtračním papíře a ve slabě alkalickém prostředí CH_3COONa má reakce vysokou citlivost (pD 6), ale nižší selektivitu; reakce je rušena přítomností iontů Cu^{2+} , Co^{2+} , Hg_2^{2+} a Ag^+ ve vzorku.

Přímý důkaz: Čugajeovou reakcí diacetyldioximu ve slabě alkalickém prostředí.

7. Příklady využití kombinace skupinových a selektivních reakcí při analýze modelových vzorků

V této části skript bude na praktických příkladech ukázán postup řešení zadaných úkolů; analýzy vzorku kationtů kombinací skupinových a selektivních reakcí a analýzy celkového vzorku, tj. důkaz kationtů a aniontů vedle sebe.

Příklad E:

Úkol: v modelovém vzorku dokažte přítomné kationty kombinací skupinových a selektivních reakcí.

Popis vzorku: čirý roztok, zelenožluté zbarvení, $\text{pH} \sim 1$, plamen barví zeleně.

Reakce se skupinovými činidly kationtů:

HCl - bílá sraženina, rozpustná v NH_4OH , po okyselení roztoku se vylučuje filtrát po oddělení nerozpustných chloridů:

H_2SO_4 - bílá, jemně krystalická sraženina, jejíž zbarvení se pokápnutím sírovodíkovou vodou nemění (Ba^{2+} ?)

Filtrát po oddělení nerozpustných síranů:

H_2S , $(\text{COOH})_2$ - negativní reakce

NaOH - objemná špinavě hnědá sraženina, nerozpustná v 2M-NaOH (Fe^{3+} ?)

NH_4OH - objemná špinavě hnědá sraženina, částečně rozpustná v nadbytku činidla; vzniká modrofialový roztok nad tmavou sraženinou ($\text{Fe}^{3+} + \text{Ni}^{2+}$?)

$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ - černá sraženina, nerozpustná v nadbytku činidla

Na_2CO_3 - špinavě hnědá objemná sraženina, povařením tmavne

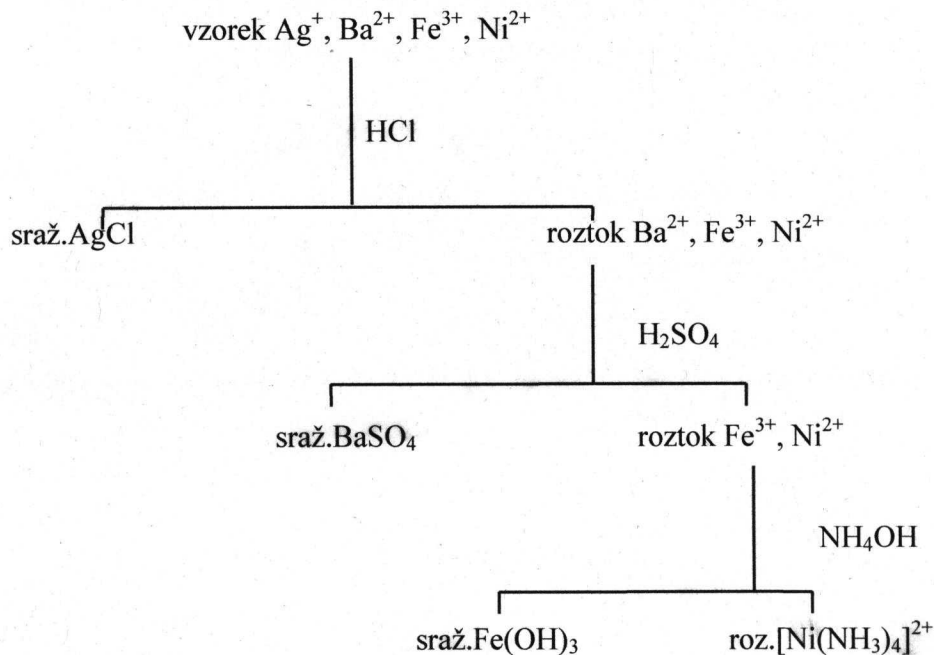
Na_2HPO_4 - žlutozelená sraženina, částečně rozpustná ve zřed. CH_3COOH a v konc. NH_4OH ($\text{Ni}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$?)

KI - v reakční směsi se vylučuje jod (Fe^{3+} ?)

Vyhodnocením provedených skupinových reakcí lze předpokládat přítomnost iontů Ag^+ , Ba^{2+} , Fe^{3+} a Ni^{2+} ve vzorku; možný postup dělení tohoto vzorku zachycuje schema 9:

Schema 9.:

Dělení modelového vzorku kationtů z příkladu E skupinovými reakcemi



V podílech po provedeném dělení (viz schema 9) se sraženiny kationtů převedou do roztoku a všechny kationty se dokáží selektivními reakcemi (viz kap. 6). Např.: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se právě rozpustí v 2M- HNO_3 a Fe^{3+} ionty se dokáží reakcemi s rhodanidy nebo hexakvanoželeznatany; roztok $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ reaguje specificky s diacetyldioximem.

Závěr: vzorek obsahuje Ag^+ , Ba^{2+} , Fe^{3+} a Ni^{2+} ionty.

Příklad F:

Úkol: dokažte kationty a anionty v předloženém vzorku.

Popis vzorku: čirý roztok, nazelenalé zbarvení (Ni^{2+} nebo směs barevných kationtů ?), $\text{pH} \sim 1$, plamen barví zeleně.

Důkaz přítomnosti CO_3^{2-} ve vzorku: negativní.

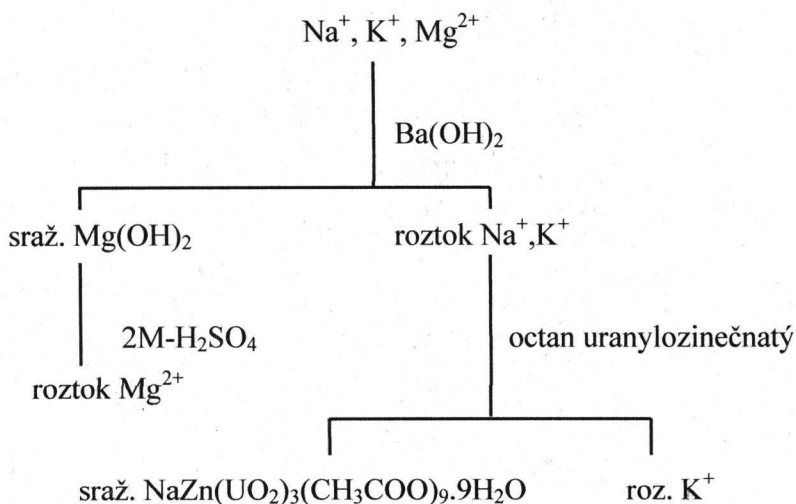
Důkaz kationtů, které se nesrážejí skupinovými činidly :

(amonné soli se odstraní odpařením do sucha a uvolněný NH_3 se dokáže selektivně, ostatní kationty se po rozpuštění odparku dělí podle schematu 10 a dokazují selektivními reakcemi): negativní výsledek.

Reakce s $2M\text{-Na}_2\text{CO}_3$: objemná špinavě hnědá sraženina (vzorek obsahuje kationty srážející se skupinovými reakcemi a je nutno jej dělit dle schématu 1, str. 4).

Dělení vzorku pro analýzu kationtů a aniontů (viz části **a** a **b** schématu 1).

Schema 10.: Dělení kationtů, dávajících negativní skupinové reakce



Analýza podílu a:

Popis podílu a:

čirý roztok původního nazelenalého zbarvení (zbarvení vzorku způsobují kationty); pH~0, plamen barví zeleně.

Reakce se skupinovými činidly:

HCl, H₂SO₄ - reakce negativní (vzorek neobsahuje ionty Ag^+ , Hg_2^{2+} , Tl^+ , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}).

(COOH)₂ - bílá až slabě namodralá sraženina (Ca^{2+} , Cu^{2+} , snadno hydrolyzující ionty Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} ?).

H₂S - černá sraženina, nerozpustná v $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (více kationtů těžkých kovů); filtrát po oddělení sulfidů nereaguje s $(\text{COOH})_2$ (vzorek neobsahuje Ca^{2+}).

(NH₄)₂S - reakci není třeba provádět, v tomto případě totiž neposkytne žádnou novou informaci o vzorku.

NH₄OH - objemná tmavě hnědá sraženina (Fe^{3+} ?), částečně rozpustná v nadbytku činidla na charakteristicky ultramarinově zbarvený roztok (Cu^{2+}).

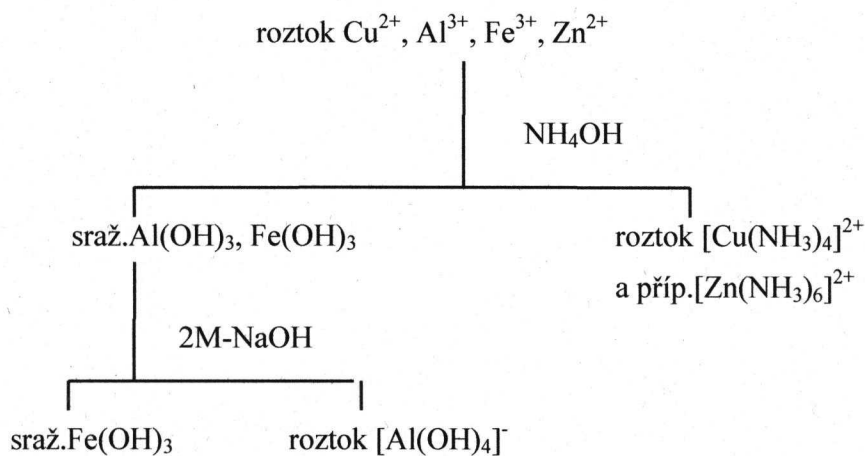
NaOH - objemná hnědá sraženina (Fe^{3+} ?), částečně rozpustná v nadbytku činidla (některý z kationtů, tvořících amfoterní hydroxidy; Sb^{3+} , Sn^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+}).

KI - z reakční směsi se vylučuje jod (Fe^{3+} , Cu^{2+} ?).

CH_3COONa - při pomalém otupení kyselosti vzniká hnědočervený roztok (Fe^{3+} ?, vzorek neobsahuje snadno hydrolyzující ionty Sb^{3+} a Sn^{2+}).

Vyhodnocením takto provedených skupinových reakcí se dá předpokládat, že podíl a vzorku je tvořen kationty Cu^{2+} , Fe^{3+} a Al^{3+} nebo Zn^{2+} . Jednu z možností dělení kationtů podílu a vzorku ukazuje schema 11.

Schema 11.: Příklad dělení iontů Al^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} a Zn^{2+}



Po provedeném rozdělení kationtů se jednotlivé ionty dokazují selektivními reakcemi (byly dokázány ionty Al^{3+} , Cu^{2+} a Fe^{3+}).

Analýza podílu b:

Popis podílu b: čirý bezbarvý alkalicky reagující roztok, ve kterém před neutralizací HNO_3 byla selektivními reakcemi prokázána přítomnost dusičnanů (NO_3^-).

Podíl b se potom opatrně neutralizuje zřed. HNO_3 za stálé kontroly průběhu reakce kapkováním na pH papírek. Přechodem do slabě kyselé reakce se zajistí odstranění uhličitánů. Několika kapkami roztoku NaOH se pH vzorku vrátí do neutrální oblasti.

Reakce se skupinovými činidly:

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ - bílá sraženina, nerozpustná v CH_3COOH ani zředěné HNO_3 („klíč“ + + +).

AgNO_3 - bílá sraženina, nerozpustná ve zřed. HNO_3 , ale rozpustná ve zřed. NH_4OH („klíč“ + + -).

KMnO_4 - nereaguje, není třeba zkoušet reakci s I_2 ;

HI - nereaguje („klíč“ redoxních reakcí - - -).

Celkový „klíč“ skupinových reakcí: (+ + + + - - - -).

„Klíč“ filtrátu po barnaté soli: (+ + - - - -), „klíč“ filtrátu po stříbrné soli: (+ + + - - -).

Porovnáním výsledků s tabulkou 2 (str. 24) se dá předpokládat přítomnost síranů a chloridů. Oba uvedené ionty také byly ve vzorku dokázány selektivními reakcemi.

Závěr: vzorek obsahuje Al^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cl^- , SO_4^{2-} a NO_3^- ionty.

Uvedený systém zpracování anorganického vzorku na mokré cestě je jen jeden z možných postupů; k objektivně správnému závěru se dá dojít i jinými cestami. Společným znakem všech prováděných postupů je dělení iontů vedle sebe (u vzorku kationtů po oddělení nerozpustných chloridů a síranů). Zde uváděný způsob je výhodný pro relativně malé adsorpční schopnosti sraženin chloridů a síranů, takže dochází jen k minimálnímu snižování koncentrace dokazovaných iontů ve vzorku vlivem ředění vzorku přidávanými činidly a v důsledku adsorpce iontů na vznikající sraženině.

Pracovník, který se zabývá analýzou anorganického vzorku na mokré cestě si musí vypracovat svůj individuální přístup k řešení každé analýzy, volit selektivní důkaz iontů až na základě správně provedených a kriticky vyhodnocených skupinových reakcí.

Obecně může neznámý vzorek obsahovat libovolnou kombinaci iontů a úkolem pracovníka analytické laboratoře je vypracovat objektivní a správný postup, vedoucí jednoznačně k cíli. Tento postup, zavedený u nás *prof. A. Okáčem*, vyžaduje nejen dobrou úvahu, ale i kombinační schopnosti analytika a má i nesporný význam pro výchovu studentů k samostatné práci a k chemickému myšlení.

8. Přehled činidel pro selektivní reakce

Alizarin - 1% ethanolický roztok.

Alizarin sulfonan sodný – 0,2% vodný roztok.

Alizarin komplexan – 0,5% vodný roztok kyseliny alizarin-3-methylamin-N,N-dioctové.

Aluminon - čerstvý 0,1% vodný roztok amonné soli kyseliny aurintrikarboxylové.

4-amino-N,N-dimethylanilin - pevný preparát.

2-amino-fenoxaz-3-on - velmi zředěný roztok v 0,2M-HCl.

Anilin - 5% roztok v konc. HCl.

Antimoničnan draselný - nasycený vodný roztok.

Azid sodný – 2,5% vodný roztok.

Benzoinoxim (kupron) - 5% ethanolický roztok.

Bizmutioly - viz dimerkaptothiobiazoly.

Černá modř pontachrom R - 2% roztok v methanolu.

Denigesovo činidlo - 8 g fenolu a 1 ml čerstvě predestilovaného anilinu se rozpustí ve 200 ml vody.

Diacetyldioxim (dimethylglyoxim) - 1% roztok v ethanolu.

Difenylamin – 0,5% roztok v konc. kyselině sírové.

Difenylkarbazid, difenylkarbazon - 1% ethanolický roztok.

2,2-dichinolyl (kuproin) - nasycený ethanolický roztok.

4-N,N-dimethylaminobenzylidenrhodanin – 0,03% roztok v acetonu nebo ethanolu.

Dimerkaptothiobiazoly (bizmutioly) - 2% roztok v 0.1M-KOH.

4,4'-dinitrodifenylkarbazid – 0,1% roztok v ethanolu.

Dipikrylaminan sodný - 1% roztok v 0.1M-Na₂CO₃.

2,2'-dipyridyl – 0,2% roztok v 0.1M-HCl.

Dithizon (difenylthiokarbohydraxon) – 0,001% roztok v CHCl₃.

Ethylxantogenan sodný - 1% vodný roztok.

1,10-fenanthrolin – 0,2% roztok v 0.1M-HCl.

p-Fenylendiamin - pevný produkt.

Fluorescein – 0,1% roztok v 50% ethanolu.

Formaldoxim- směs 10% hydroxylamonium chloridu s 30% formaldehydem (1:1) v 10% NaOH.

Fosforečnan amonný - 10% vodný roztok.

Fuchsin – 0,025% roztok bis(p-aminofenyl)-4-amino-m-tolyl-methanu ve vodě.

Gallocyanin – 0,05% roztok v 1M-HCl.

Hexakvanoželeznatan draselný - nasycený vodný roztok.

Hexanitritokobaltitan sodný - 10% vodný roztok.

8-hydroxychinolin (oxin) - 1% ethanolický roztok.

Chinalizarin - 1% roztok 1,2,6,8-tetrahydroxyantrachinonu v ethanolu.

Chlorid cínatý - 50 g SnCl_2 se za tepla rozpustí v 45 ml konc. HCl, roztok se doplní vodou na 100 ml a přidá se k němu kousek kovového cínu pro zpomalení oxidace vzdušným kyslíkem.

Chlorid rtuťnatý - 5% vodný roztok.

Chlorid železitý - 5% vodný roztok.

Chlorová voda - destilovaná voda se nasatí plynným Cl_2 a roztok se přechovává v láhvi z hnědého skla, aby se zpomalil jeho rozklad světlem.

Indigokarmín - 0,1% roztok v 6M- H_2SO_4 .

Indol - 0,015% ethanolický roztok.

Isonitrosoketony - 1% roztok isonitrosoacetylacetonu nebo diisonitrosoacetonu v ethanolu.

Kadion - 0,02% roztok v ethanolickém roztoku 0,02M-KOH.

Kakothelin (oxidovaný nitroderivát brucinu) - 0,25% vodný roztok.

Kupral - 1% vodný roztok diethyldithiokarbaminanu sodného.

Kvercetin - nasycený roztok v methanolu.

Kyselina chromotropová - 2% vodný roztok.

Kyselina pyrogallolkarboxylová - nasycený vodný roztok.

Kyselina salicylová - 5% vodný roztok.

Magneson - 0,5% roztok v 1% roztoku NaOH.

Malachitová zeleň - 0,025% roztok ve vodě.

Methylenová modř - 0,01% roztok v 1M-HCl.

Molybdenan amonný - 20% vodný roztok.

Morin - nasycený roztok v methanolu.

Nesslerovo činidlo - 6 g v horké vodě rozpuštěného HgCl_2 se srazí 50 ml vodného roztoku 7,4 g KI. K promyté sraženině HgI_2 se přidá 5 g KI a směs se rozpustí v malém množství vody. Přidá se 65 ml 30% NaOH a roztok se doplní vodou na 100 ml.

4-nitrobenzondiazonium chlorid - činidlo se čerstvě připraví diazotací p-nitranilinu 20 ml 2,5% roztoku NaNO_2 .

Nitron - 10% vodný roztok okyselený CH_3COOH .

Nitroprussid sodný - čerstvě připravený 1% vodný roztok.

1-nitroso-2-naftol - 0,5% roztok v ethanolu.

Octan uranylohořečnatý - nasycený roztok v 1M- CH_3COOH .

Octan uranylozinečnatý - nasycený roztok v 1M- CH_3COOH .

Octan uranylu - nasycený roztok v 1M- CH_3COOH .

Pyrokatechin - 2% vodný roztok.

Resazurin - velmi zředěný roztok v konc. HCl.

Resorcin - 0,5% roztok v konc. H_2SO_4 .

Resorufin - velmi zředěný roztok v konc. HCl.

Rhodanin – 0,03% roztok v acetonu nebo ethanolu.

Rhodanortu'natan amonný – 2,7 g HgCl_2 a 3 g NH_4SCN se rozpustí ve 100 ml H_2O .

Rhodizonan sodný - 5% vodný roztok.

Rubeanovodík – 0,5% roztok diimidu kyseliny dithiošřavelové v ethanolu.

Salicylaldoxim - 1% roztok v 5% ethanolu.

Soluce hořčnatá - 12 g MgCl_2 se rozpustí v 25 ml vody, přidá se roztok 16,6 g NH_4Cl v 25 ml vody a dále 26 ml konc. hydroxidu amonného. Směs se doplní na 100 ml vodou.

Soluce molybdenová – 7,5 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ se rozpustí v 50 ml horké dest. vody a přidá se 500 ml konc. kyseliny dusičné.

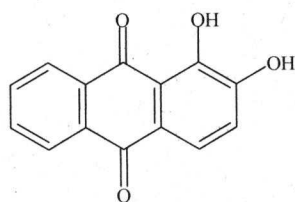
Škrobový maz - 2 g rozpustného škrobu se rozmíchají s 10 ml studené vody na kaši a zvolna se vlejí do 100 ml horké vody. Pro konzervaci vzorku se přidává 1 g KF nebo trochu HgCl_2 .

Tetrafenylboritan sodný - 3% vodný roztok s přídatkem NaOH.

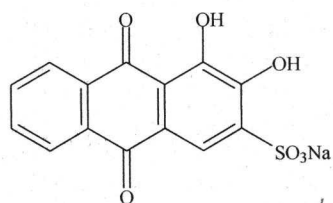
Thiomočovina - pevný produkt.

Tiron - 2% roztok ve vodě.

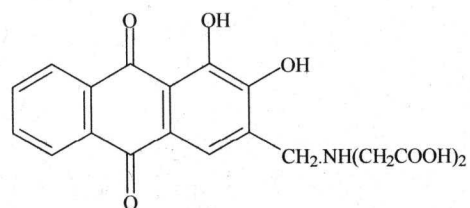
Titanová žluť – 0,05% ethanolický roztok.



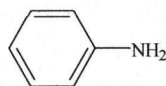
alizarin



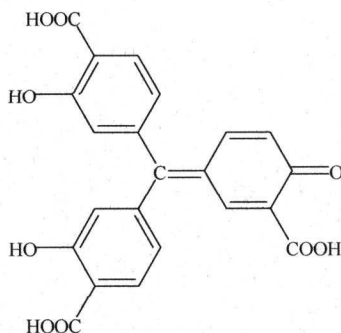
alizarin sulfonan sodný



alizarinkomplexan



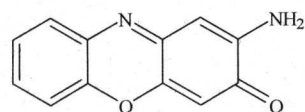
anilin



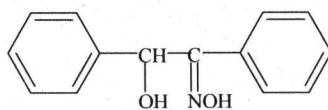
aluminon



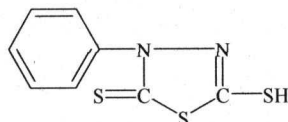
4-amino-N,N-dimethylanilin



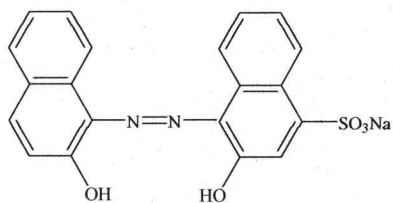
2-aminofenoxaz-3-on



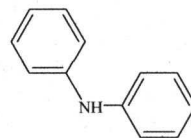
benzoinoxim (kupron)



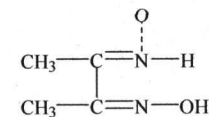
bismutiol



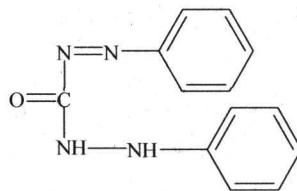
černá modř pontachrom



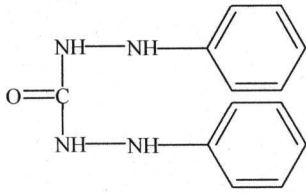
difenylamin



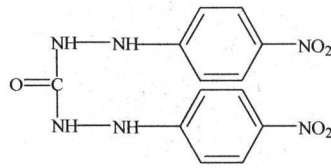
diacetyldioxim



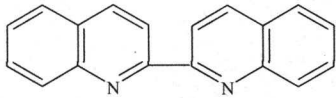
difenylkarbazon



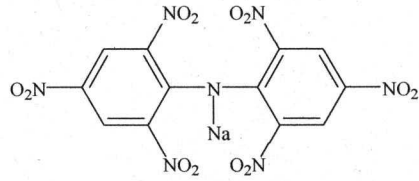
difenylkarbazid



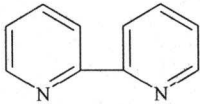
4,4'-dinitrodifenylkarbazid



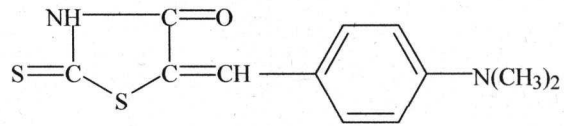
2,2'-dichinolyl (kuproin)



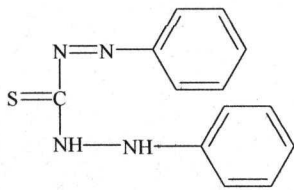
dipikrylaminan sodný



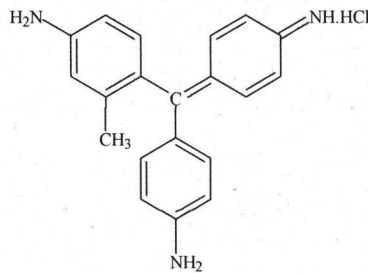
2,2'-dipyridil



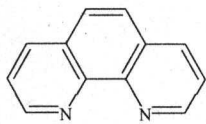
p-dimethylaminobenzylidenrhodanin



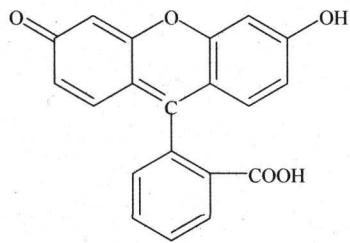
dithizon



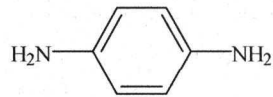
fuchsin



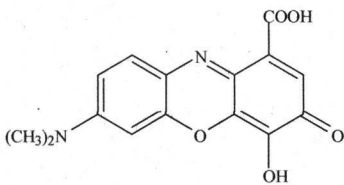
1,10-fenanthrolin



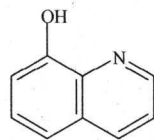
fluorescein



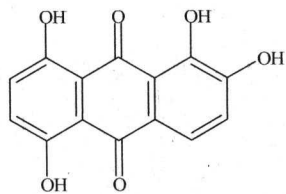
p-fenylendiamin



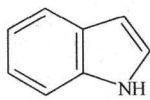
gallocyanin



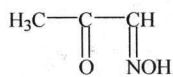
8-hydroxychinolin



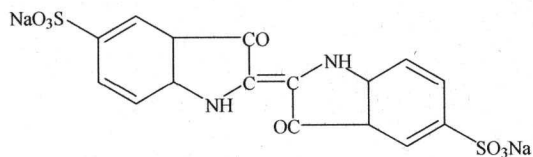
chinalizarin



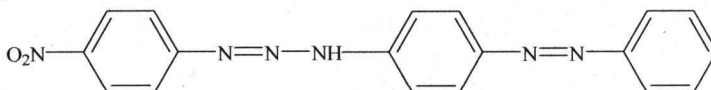
indol



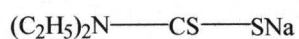
isonitrosoacetone



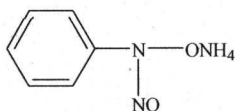
indigokarmin



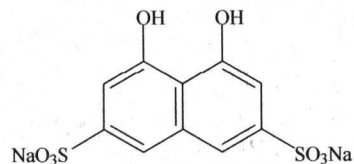
kadion



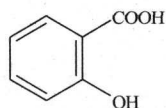
kupral



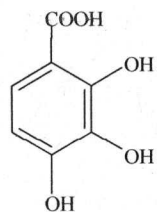
kupferon



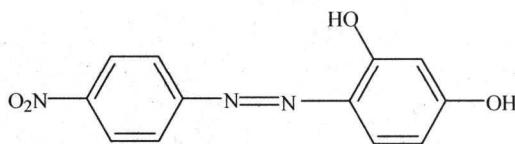
kyselina chromotropová



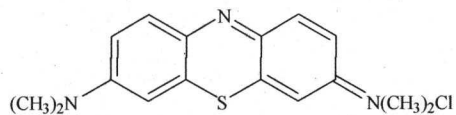
kyselina salicylová



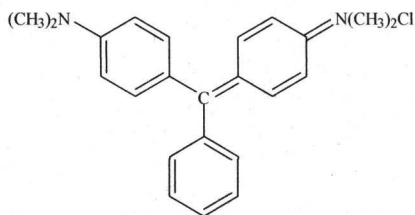
kyselina pyrogallolkarboxylová



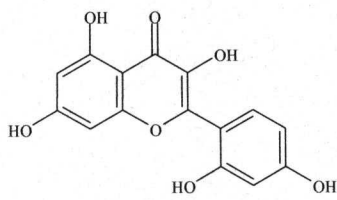
magneson



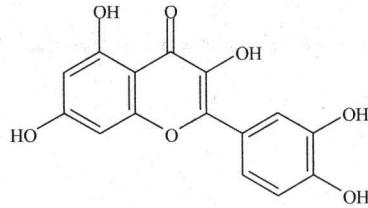
methylenová modř



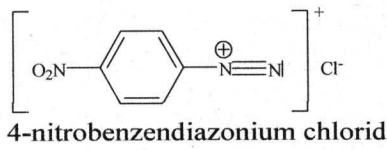
malachitová zeleň



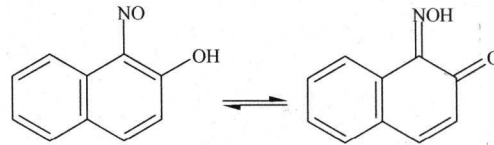
kvercetin



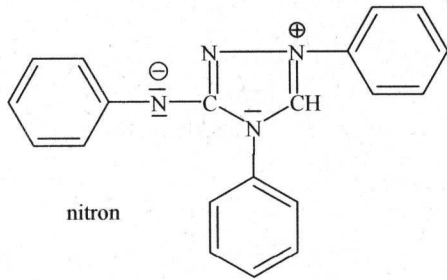
morin



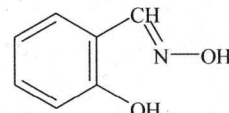
4-nitrobenzediazonium chlorid



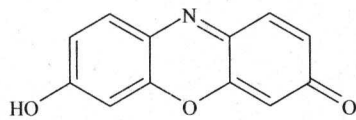
1-nitroso-2-naftol



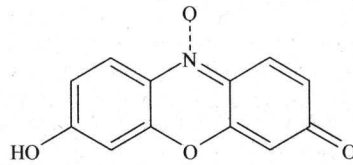
nitron



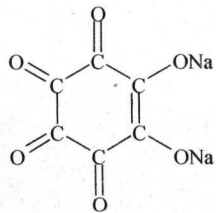
salicylaldoxim



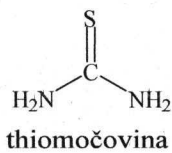
resorufin



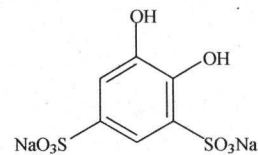
resazurin



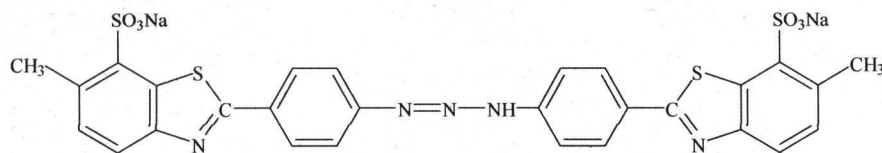
rhodizonan sodný



thiomočovina



tiron



titanová žluť

9. Seznam použité a další doporučené literatury

1. Okáč A.: Analytická chemie kvalitativní. 3. vydání. NČSAV, Praha 1966.
2. Okáč A.: Analytické reakce. 5. vydání (2. v NČSAV). NČSAV, Praha 1965.
3. Sommer L.: Analytická charakteristika anorganických iontů a látek, metodika jejich chemického důkazu. UJEP, Brno 1975.
4. Simon V., Doležal J.: Chemická analýza kvalitativní. UK, Praha 1978.
5. Kandráč J., Čerňák J.: Základy analytické chemie. SPN, Bratislava 1978.
6. Vondrák D., Vulterin J.: Analytická chemie. SNTL, Praha 1985.
7. Holzbecher Z. a kol.: Analytická chemie. II. vydání. SNTL, Praha 1974.
8. Majerský P., Zelenská V.: Cvičenia z metód analytickej chémie. I. časť. UK, Bratislava 1985.
9. Šimek J., Bekárek V.: Základy analytické chemie. UP, Olomouc 1985.
10. Sommer L.: Chemické důkazy prvků a iontů. UJEP, Brno 1985.
11. Šenkýř J.: Vybrané postupy k důkazu iontů v kvalitativní analýze. MU, Brno 1993.
12. Dostál V., Šimek J.: Důkaz některých anorganických iontů vybranými analytickými reakcemi. UP, Olomouc 1993, 1997.

Rejstřík selektivních reakcí podle dokazovaných iontů

A		I	
Ag ⁺	54	I ⁻ 5	2
Al ³⁺	35	IO ₃ ⁻	53
AsO ₃ ³⁻	43	K	
AsO ₄ ³⁻	43	K ⁺ 32	
B		M	
Ba ²⁺	34	Mg ²⁺	33
Bi ³⁺	45	Mn ²⁺	59
BO ₂ ⁻	34	MnO ₄ ⁻	59
Br ⁻	51	N	
BrO ₃ ⁻	52	Na ⁺	31
C		NH ₄ ⁺	39
CH ₃ COO ⁻	36	Ni ²⁺	62
C ₂ O ₄ ²⁻	37	NO ₂ ⁻	40
C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻	37	NO ₃ ⁻	41
Ca ²⁺	33	P	
Cd ²⁺	56	Pb ²⁺	38
Cl ⁻	50	PO ₄ ³⁻	42
ClO ⁻	50	S	
ClO ₃ ⁻	51	S ²⁻ 46	
CN ⁻	42	S ₂ O ₃ ²⁻	47
Co ²⁺	62	Sb ³⁺	44
CO ₃ ²⁻	36	SCN ⁻	48
Cr ₂ O ₇ ²⁻	58	SiF ₆ ²⁻	37
Cr ³⁺	58	SiO ₃ ²⁻	37
CrO ₄ ²⁻	58	Sn ²⁺	38
Cu ²⁺	53	SO ₃ ²⁻	47
F		SO ₄ ²⁻	48
F ⁻	49	Sr ²⁺	33
Fe ³⁺	60	T	
Fe ²⁺	61	Tl ⁺	35
[Fe(CN) ₆] ³⁻	61	Z	
[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	61	Zn ²⁺	55
H			
Hg ²⁺	57		
Hg ₂ ²⁺	56		
HS ⁻	46		
HSO ₃ ⁻	47		

Přehled požadovaných selektivních reakcí pro kvalitativní anorganickou analýzu

Ion	Přímý důkaz	Druhá reakce
Ag ⁺	Tvorba AgCl a rozp. v amoniaku	redukce na stříbro kyselinou askorbovou v kyselém prostředí
Pb ²⁺	Alkalizace NaOH, oddělení sraženiny, k filtrátu 20% rozt KCN a důkaz srážením PbS	Rozpuštění PbCl ₂ za tepla, PbSO ₄ působením sulfanu tmavne
Hg ₂ ²⁺	srážení nerozp. chloridu a černání pokropením hydroxidem amonným	reakce s chromanem draselným, s difenylkarbazonem
Ca ²⁺	Barva plamene	Srážení kyselinou šťavelovou, resp. gallovou
Ba ²⁺	Barva plamene	Reakce s rhodizonanem
Hg ²⁺	Reakce s jodidem měďným na filtr papíře	reakce s jodidem draselným, s difenylkarbazonem
Cu ²⁺	reakce s hydroxidem amonným	reakce s kupronem
Cd ²⁺	po odstr. ruš iontů srážení žlutého CdS	reakce s dinitrofenylkarbazidem
Fe ³⁺	reakce s rhodanidy	reakce s hexakyano železitanem
Fe ²⁺	reakce s hexakyano železitanem	reakce s 1,10-fenantrolinem
Cr ³⁺	oxidace na chromany a důkaz chromanů	reakce s resorufinem
Ni ²⁺	reakce s dimethylglyoximem	kapkovací reakce s rubeanovodíkem na filtračním papíře
Co ²⁺	reakce s rhodanidem draselným a extrakce	reakce s konc HCl na filtr. papíře
Mn ²⁺	oxidace KIO ₄ na manganistan	oxidace peroxidem v alk. prostř na MnO ₂
Mg ²⁺	Vybarvovací reakce – alizarin, magneson	Srážení s fosforečnanem amonným
Na ⁺	Reakce s octanem uranylo.zinečnatým	Barva plamene
K ⁺	Reakce s hexanitritokobaltitanem sodným	Barva plamene
NH ₄ ⁺	Uvolnění amoniaku silnou bází – zápach, pH papírek	Nesslerova reakce
Cl ⁻	Tvorba málo rozp. chloridy Ag ⁺ , Hg ₂ ²⁺	Oxidace na charakt. páchnoucí Cl ₂
Br ⁻	Oxidace na Br ₂ vytřepat do chloroformu – hnědá	nerozp. sraženina s Ag ⁺
I ⁻	Oxidace na I ₂ vytřepat do chloroformu – fialová	reakce se škrobovým mazem
S ²⁻	minerální kyselinou se uvolní sulfan	reakce s nitroprussidem
SO ₃ ²⁻	uvolnění SO ₂ ze vzorku a odbarvení malachitové zeleně	reakce s nitroprussidem sodným
SO ₄ ²⁻	Srážení BaSO ₄ a heparová reakce	Tvorba směsných krystalů s KMnO ₄
CrO ₄ ²⁻	Reakce s peroxidem vodíku	po odstr. rušivých iontů s difenylkarbazonem
PO ₄ ³⁻	reakce se solucí molybdenovou	reakce s chloridem železitým
CN ⁻	zahřát vzorek s pevným NaHCO ₃ , uvolnění HCN, reagenční papírek s CuS se odbarví	polysulfid amonný dává s CN ⁻ za tepla SCN ⁻ , důkaz s Fe ³⁺
NO ₃ ⁻	Reakce s difenylaminem v konc. kys. sírové	po odstranění dusitanů a redukcí diazotace a kopulace
NO ₂ ⁻	diazotace kyseliny sulfanilové, kopulace s alfa-naftolem	reakce s rhodanidem draselným
CO ₃ ²⁻	Rozklad minerální kyselinou	Srážení s chloridem rtuťnatým
IO ₃ ⁻	redukce na jodidy a důkaz jodidů	reakce s pyrogallolem

Z této tabulky vychází potřeba činidel pro selektivní a specifické reakce.