



# Cvičení z Analytické chemie 1 Analytická chemie kvalitativní

Jiří Pazourek, Iva Kapustíková, Klára Odehnalová

Ústav chemických léčiv

Farmaceutická fakulta MUNI Brno



## Obsah

SLOVO AUTORŮ .....	5
Základní operace při kvalitativní analýze, Laboratorní vybavení .....	6
LABORATORNÍ CVIČENÍ 1. DŮKAZY KATIONTŮ .....	8
Postup při kvalitativní analýze kationtů .....	9
Skupinová činidla pro důkazy kationtů .....	11
Kyselina chlorovodíková, 3% HCl .....	11
Kyselina sírová, 35% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	11
Sulfan, nasycený roztok H <sub>2</sub> S (kyselé prostředí) .....	11
Hydrogensulfid amonný, roztok sulfanu zneutralizovaný NH <sub>3</sub> ..	12
Hydroxid sodný, 0,1M NaOH .....	12
Amoniak, HYDROXID AMONNÝ, 0,1M vodný NH <sub>3</sub> .....	12
Jodid draselný, 0,1M KI .....	13
Octan sodný, 1M CH <sub>3</sub> COONa .....	13
Selektivní reakce kationtů .....	14
Důkazy NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .....	15
Důkazy Li <sup>+</sup> .....	15
Důkazy Na <sup>+</sup> .....	15
Důkazy K <sup>+</sup> .....	15
Důkazy Mg <sup>2+</sup> .....	16
Důkazy Ba <sup>2+</sup> .....	16
Důkazy Ca <sup>2+</sup> .....	16
Důkazy Ag <sup>+</sup> .....	16
Důkazy Pb <sup>2+</sup> .....	17
Důkazy Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> .....	17
Důkazy Hg <sup>2+</sup> .....	17
Důkazy Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> a Hg <sup>2+</sup> .....	18
Důkazy Cu <sup>2+</sup> .....	18
Důkazy Cd <sup>2+</sup> .....	18
Důkazy Bi <sup>3+</sup> .....	19
Důkazy Sb <sup>3+</sup> .....	19
Důkazy Fe <sup>3+</sup> .....	19
Důkazy Al <sup>3+</sup> .....	20

Důkazy $\text{Cr}^{3+}$ .....	20
Důkazy $\text{Zn}^{2+}$ .....	20
Důkazy $\text{Co}^{2+}$ .....	21
Důkazy $\text{Ni}^{2+}$ .....	21
Důkazy $\text{Mn}^{2+}$ .....	21
LABORATORNÍ CVIČENÍ 2. DŮKAZY ANIONTŮ .....	22
Postup při kvalitativní analýze aniontů.....	22
Odstranění kationtů (těžkých kovů) .....	23
Skupinová činidla pro důkazy aniontů.....	24
Reakce s chloridem barnatým (0,05 M $\text{BaCl}_2$ ).....	24
Reakce s dusičnanem stříbrným (0,1M $\text{AgNO}_3$ ).....	24
Reakce s manganistanem draselným v silně kyselém prostředí, 0,002M $\text{KMnO}_4$ .....	25
Reakce s jódem, 0,01M $\text{I}_2$ .....	26
Reakce s jodidem draselným, 0,1M $\text{KI}$ .....	26
Selektivní reakce aniontů .....	28
Důkazy $\text{SO}_4^{2-}$ .....	28
Důkazy $\text{SO}_3^{2-}$ .....	28
Důkazy $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .....	28
Důkazy $\text{CrO}_4^{2-}$ a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .....	29
Důkazy $\text{PO}_4^{3-}$ .....	29
Důkazy $\text{BO}_2^-$ .....	29
Důkazy $\text{CO}_3^{2-}$ .....	30
Důkazy $\text{Cl}^-$ .....	30
Důkazy $\text{Br}^-$ .....	31
Důkazy $\text{I}^-$ .....	31
Důkazy $\text{SCN}^-$ .....	32
Důkazy $\text{NO}_2^-$ .....	32
Důkazy $\text{NO}_3^-$ .....	33
LABORATORNÍ CVIČENÍ 3. KLASICKÁ ORGANICKÁ ANALÝZA .....	34
Úvod.....	34
Důkazy prvků (kvalitativní elementární analýza) .....	34
UHLÍK A VODÍK .....	34
DUSÍK, SÍRA A HALOGENY .....	35
KYSLÍK.....	36

DUSÍK 2 – DŮKAZ NATRONOVÝM VÁPNEM.....	37
HALOGENY 2 – BEILSTEINOVA ZKOUŠKA .....	37
ROZPUSTNOST .....	38
Poznámky ke klasifikaci do skupin M, I, N .....	38
Důkazy funkčních skupin .....	42
HALOGENY .....	42
ALKOHOLY (skupina -OH na alifatickém řetězci).....	42
FENOLY (skupina -OH na aromatickém jádře) .....	44
KARBONYLOVÉ SLOUČENINY (skupina -C=O, -COH) .....	45
ALDEHYDY .....	45
KARBOXYLOVÉ KYSELINY (skupina -COOH).....	46
ESTERY (skupina -COOR, -COOAr).....	47
ETHERY (R - O - R, R - O - Ar) .....	48
AMIDY (skupina -CONH <sub>2</sub> , -CONH-, -CON= ).....	49
AMINY (skupiny -NH <sub>2</sub> , -NH-, -N= ) .....	50
Důkaz primárních alifatických aminů.....	51
Důkaz primárních aromatických aminů .....	52
Důkaz primárních aminů .....	52
Důkaz sekundárních alifatických aminů.....	52
Důkaz primárních a sekundárních aminů.....	53
Důkaz primárních a sekundárních aromatických aminů.....	53
Důkaz terciárních aminů .....	54
Nitro- a nitrososloučeniny (skupiny -NO <sub>2</sub> a -NO) .....	54
Nitrososloučeniny .....	55
LABORATORNÍ CVIČENÍ 4. FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI LÁTEK .....	56
Stanovení fyzikálních vlastností organických sloučenin. Měření bodu tání, indexu lomu, pH, hodnocení rozpustnosti silice .....	56
Teplota tání.....	56
Index lomu .....	57
Měření pH vodných roztoků .....	59
Identifikace opticky aktivní látky polarimetricky .....	62
LABORATORNÍ CVIČENÍ 5. FOTOMETRIE UV-VIS.....	66
Fotometrie .....	66
Acidobazické indikátory .....	68

Využití fotometrie ke kvalitativní analýze. charakteristiky a změny absorpčních spekter .....	70
LABORATORNÍ CVIČENÍ 6. INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE .....	72
Úvod - Infračervená spektrometrie .....	72
Identifikace organických sloučenin infračervenou spektrometrií 78	
Zjednodušená tabulka charakteristických vibrací.....	82
ZDROJE A DOPORUČENÁ LITERATURA.....	84

## SLOVO AUTORŮ

Tato skripta jsou určena pro magisterský studijní program Farmacie vyučovaný na Farmaceutické fakultě VFU Brno.

Koncepce první a druhé úlohy vycházela ze skript „Liška, Jampílek, Opatřilová, Návody do cvičení z analytické chemie, Kvalitativní anorganická analýza, VFU Brno 2008“, u třetí úlohy ze skript „Svobodová a kol., Návody do cvičení z analytické chemie pro posluchače farmacie - II., UK Praha 1987“. U poslední úlohy patří poděkování doc. Jampílkovi za úvodní text o infračervené spektrometrii.

Chtěli bychom zdůraznit, že tato skripta v žádném případě nenahrazují učebnici analytické chemie, protože jsou především uzpůsobena časovým možnostem a potřebám laboratorní výuky; nejsou zde detailně popsány všechny chemické reakce, jež se probírají na přednáškách, reakce kationtů a aniontů, které se ve cvičení neprovádí, jsou taktéž z úsporných důvodů vypouštěny. Dále byly omezeny reakce, které jsou zdlouhavé nebo by vyžadovaly extrémní podmínky (zahřívání nad 100 °C, delší práci v digestoři), kdy analyty nebo činidla jsou toxická nebo nestabilní (sirouhlík,  $\text{Sn}^{4+}$ , soli arsenu, uranylu apod.). Skripta tedy obsahují pouze tu část látky, která je nezbytná pro smysluplné provedení laboratorních cvičení.

Na druhé straně je zřejmé, že jsme se u úloh nemohli omezit pouze na výčet pracovních úkonů formou pracovního protokolu, protože při kvalitativní analýze vzorku je od studenta očekávána logická úvaha a následná vlastní dedukce správného postupu. Student by si měl uvědomit, že i nejjednodušší analytické důkazy jsou založeny na chemických reakcích, a proto je samozřejmé, že postupu chemické analýzy lze porozumět pouze se základními chemickými znalostmi o charakteristických reakcích, roztocích, acidobazických rovnováhách (pufrech) apod.

Studentům FaF VFU Brno doporučujeme jako přípravu na cvičení i zkoušku materiály nacházející se v e-learningovém systému MOODLE, <https://amos.vfu.cz/moodle/> v předmětu a „Analytická chemie I (cvičení)“, případně „Analytická chemie I“. V případě hledání úplnějších vysvětlení lze doporučit učebnici „Karlíček a kol., Analytická chemie pro farmaceuty, UK Praha 2005“.

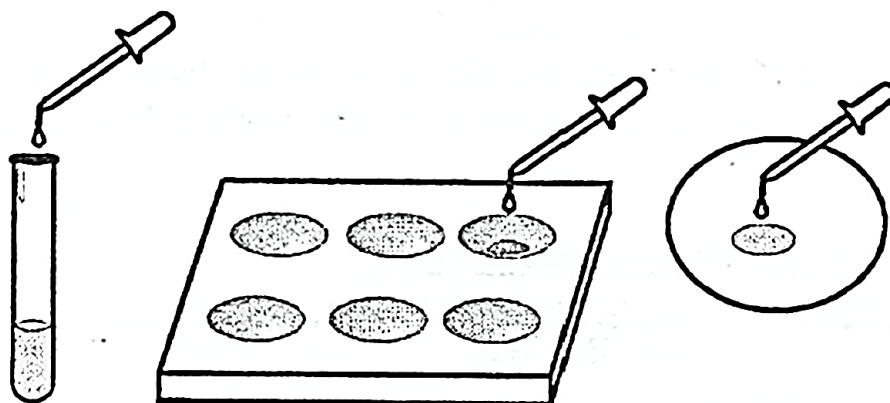
Autoři, srpen 2014

Text byl upraven u cvičení č.3 v části elementární analýzy, rozšířen o polarimetrii (cvičení č.4) a upraven v části IČ (cvičení č.6) kvůli změně instrumentace (nový ATR nástavec). Dále byly opraveny některé překlepy a reakce antimonitého kationtu. Po přechodu Farmaceutické fakulty na MUNI, jsou materiály aktualizovány na serveru <https://moodlinka.ics.muni.cz/>.

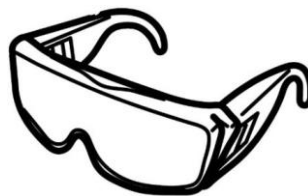
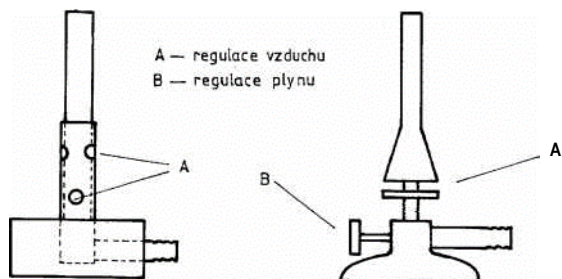
J. Pazourek, září 2022

## ZÁKLADNÍ OPERACE PŘI KVALITATIVNÍ ANALÝZE, LABORATORNÍ VYBAVENÍ

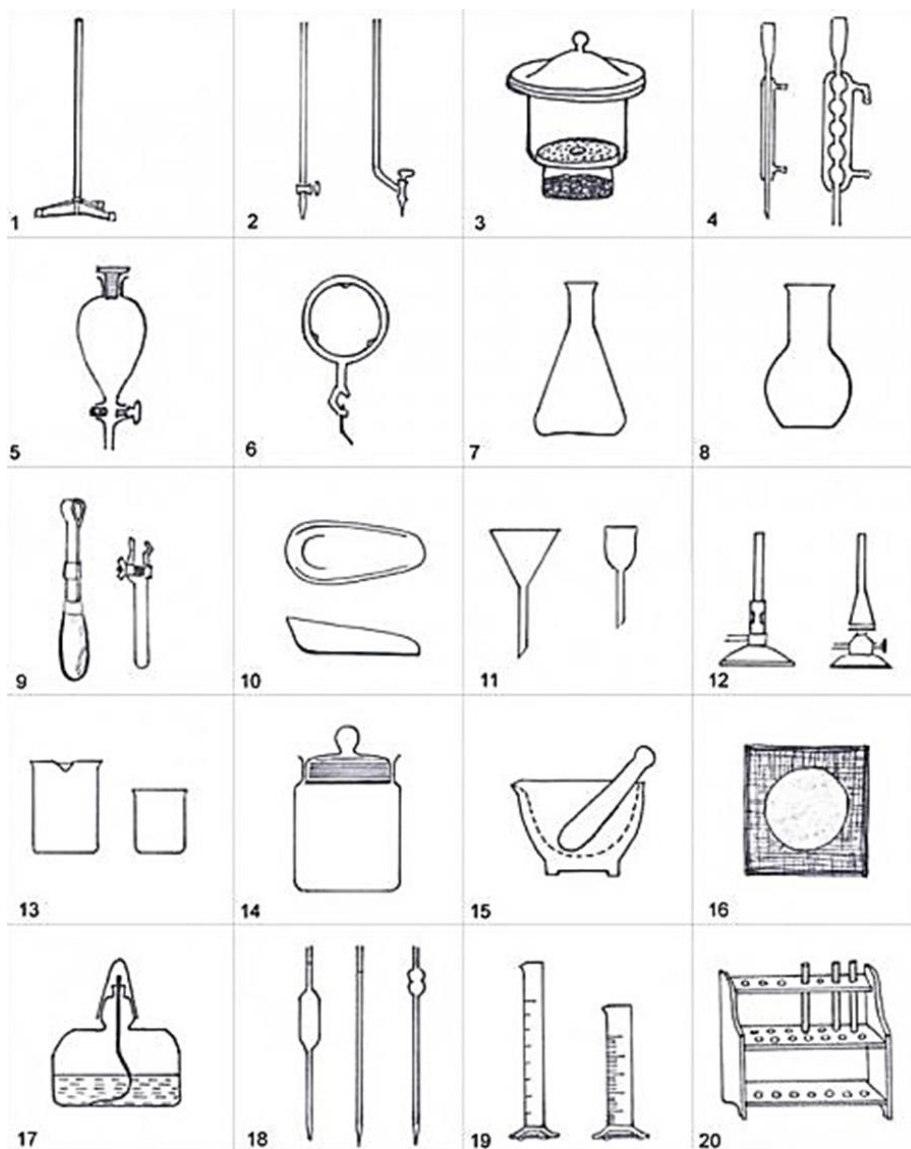
Postupy v klasické kvalitativní analýze (důkazech prvků či chemických skupin) vychází z jednoduchých operací prováděných v chemické laboratoři s výbavou základních laboratorních pomůcek a nádobí. K úspěšnému provedení důkazu je proto nezbytné ovládat alespoň zahřívání laboratorním kahanem nebo na vodní lázni, filtraci apod.



*Možnosti provádění důkazových reakcí:  
zkumavka, kapkovací destička, hodinové sklíčko*



*Laboratorní plynové kahaný:  
Bunsenův, Tecluho*



### *Běžné laboratorní vybavení*

1. Stojan 2. Byreta 3. Exsikátor 4. Chladič 5. Dělicí (extrakční, vytřepávací) nálevka 6. Železný kruh 7. Erlenmeyerova baňka 8. Titrační baňka 9. Držák zkumavek 10. Lodička 11. Filtrační nálevka 12. Plynový kahan 13. Kádinka 14. Váženka 15. Třecí miska s třenkou 16. Azbestová síťka 17. Lihový kahan 18. Pipety 19. Odměrný válec 20. Stojan na zkumavky

([www.ped.muni.cz/wchem/chemicke\\_didakticke\\_hry/pexeso-laboratorni%20pomucky.htm](http://www.ped.muni.cz/wchem/chemicke_didakticke_hry/pexeso-laboratorni%20pomucky.htm))



## LABORATORNÍ CVIČENÍ 1. DŮKAZY KATIONTŮ

Klasický postup důkazů kationtů je založen na tvorbě jejich charakteristických sraženin z roztoků (viz tabulka na str. 10). Důkaz kationtů se v laboratoři neprovádí kombinatoricky jako robot (s každým činidlem), nýbrž logickou dedukcí vycházející ze znalostí důkazových reakcí, což omezí počet prováděných reakcí a tím především čas.

V minulosti se prováděly důkazové reakce kationtů pomocí přesně uspořádaného systému (podle Böttgera) založeného především na rozdílných vlastnostech sulfidů. Podle produktů charakteristických reakcí s činidly HCl, H<sub>2</sub>S, NH<sub>4</sub>HS, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> byly kationty rozděleny následovně:

- I. skupina nerozpustných chloridů
- II. skupina sulfidů srážejících se z kyselého prostředí
- III. skupina sulfidů a hydroxidů vylučujících se z amoniakálního prostředí
- IV. skupina nerozpustných uhličitánů
- V. skupina kationtů, které se nesrážejí žádným z předchozích činidel

Tento systém vyžadoval poměrně velké množství vzorku, práce s plynným sulfanem byla nepohodlná a celá analýza časově náročná, proto se už nepoužívá v původní podobě, ale stále tvoří základ rozdělování kationtů a tzv. skupinových reakcí.

Tato činidla dnes označujeme jako **skupinová činidla**: HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>4</sub>HS. K nim se přidávají ještě další činidla s charakteristickými reakcemi: hydroxid sodný (roztok NaOH), čpavková voda (hydroxid amonný), jodid draselný a roztok octanu sodného (zkouška hydrolýzy), příp. kyselina šťavelová a uhličitan amonný. V současné kvalitativní analýze se pro konečný důkaz iontu ještě používají **činidla selektivní** (specifická), kdy charakteristickou reakci vykazuje nejlépe pouze daný iont (příp. velmi omezený počet iontů), pak mluvíme o **specifické** reakci (činidlu).

Skupinové reakce slouží hlavně jako základní orientační reakce, jejichž pozitivní výsledek určuje, které ionty mohou být v roztoku přítomny; negativní skupinová reakce ukazuje, které ionty v roztoku být nemohou. Provedením většího počtu skupinových reakcí a jejich správným vyhodnocením nakonec dospějeme k omezenému počtu iontů, které mohou být v roztoku přítomny. Jejich konečnou identifikaci provedeme selektivními (specifickými) reakcemi.

## POSTUP PŘI KVALITATIVNÍ ANALÝZE KATIONTŮ

Obvyklý postup při důkazu kationtů:

- 1/ Zjištění pH roztoku univerzálním indikátorovým papírkem
- 2/ Důkaz přítomnosti iontů  $\text{NH}_4^+$  ( $\text{NH}_4^+$  ruší některé důkazy)
- 3/ Skupinová reakce v kapce původního roztoku s HCl:
  - a) pozitivní reakce (vzniká sraženina): 0,5 ml vzorku ve zkumavce vysrážíme přidáním 3% HCl, dále postupujeme podle bodu 4/. Odfiltrujeme sraženinu chloridů. Srážení bylo kvantitativní, jestliže přidavkem HCl k filtrátu se již sraženina netvoří
  - b) negativní reakce (sraženina se nevytvořila) - dále podle bodu 4/
- 4/ Skupinová reakce s  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :
  - a) je-li reakce pozitivní: 0,5 ml původního vzorku, resp. ve filtrátu po oddělení chloridů vysrážíme 35%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , povaříme a po vychladnutí odfiltrujeme sraženinu nerozpustných síranů. Filtrát analyzujeme podle bodu 5/
  - b) negativní reakce: bez oddělování postupujeme podle bodu 5/
- 5/ Skupinové reakce s dalšími skupinovými činidly
- 6/ Podle výsledků bodu 5/ odstraníme v části původního vzorku kationty těžkých kovů a můžeme provést důkaz  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  a  $\text{Li}^+$
- 7/ Selektivní důkazy kationtů
- 8/ Ověření výsledků, zejména nejednoznačných

Ionty  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  a  $\text{Mg}^{2+}$  se nesrážejí skupinovými činidly (sraženinu s alkalickým hydroxidem vytvoří  $\text{Mg}^{2+}$  pouze za nepřítomnosti  $\text{NH}_4^+$ ).

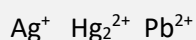
Tabulka charakteristických reakcí vybraných kationtů

Ion/činidlo	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S	NH <sub>4</sub> HS	NaOH	NH <sub>4</sub> OH	KI	octan
Ag <sup>+</sup>	++		++	++	++	⊙	++	
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	++		++	++	++	++	⊙	++
Pb <sup>2+</sup>	+	++	++	++	⊙	++	⊙	
Ca <sup>2+</sup>		+			+			
Sr <sup>2+</sup>		+						
Ba <sup>2+</sup>		++						
Hg <sup>2+</sup>			++	++	++	++	⊙	
Cu <sup>2+</sup>			++	++	++	⊙	++ I <sub>2</sub>	
Cd <sup>2+</sup>			++	++	++	⊙		
Bi <sup>3+</sup>			++	++	++	++	⊙	++
Sb <sup>3+</sup>			++	⊙	⊙	++	+	++
Sn <sup>2+</sup>			++	++	⊙	++		+
Fe <sup>3+</sup>	⊙		+ S!	++	++	++	+ I <sub>2</sub> !	⊙
Fe <sup>2+</sup>				++	++	++		
Cr <sup>3+</sup>				++	⊙	++		⊙
Al <sup>3+</sup>				++	⊙	++		
Co <sup>2+</sup>				++	++	⊙		
Ni <sup>2+</sup>				++	++	⊙		
Mn <sup>2+</sup>				++	++	⊙		
Zn <sup>2+</sup>			+	++	⊙	⊙		
Mg <sup>2+</sup>					++	+		

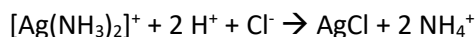
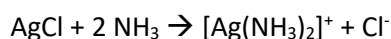
- ++ srážení je dokonalé (vzniká světle modrá sraženina)
- + srážení je jen neúplné nebo pozorovatelné při vysoké koncentraci dokazovaného iontu
- ⊙ černá sraženina je v nadbytku činidla rozpustná na žlutý roztok
- ⊙ zelený roztok

## SKUPINOVÁ ČINIDLA PRO DŮKAZY KATIONTŮ

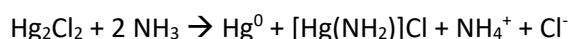
### KYSELINA CHLOROVODÍKOVÁ, 3% HCl



se srážejí za vzniku bílých sraženin AgCl, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, resp. PbCl<sub>2</sub> nerozpustných ve zředěných kyselinách. **AgCl** na světle postupně šedne vyredukovaným stříbrem Ag<sup>0</sup> a za přítomnosti některých komplexotvorných činidel, např. ve 2M amoniaku, se rozpouští (na rozdíl od Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a PbCl<sub>2</sub>) – vytváří chlorid diamminstříbrný, který se okyselením (15% HNO<sub>3</sub>) rozkládá zpět na AgCl:

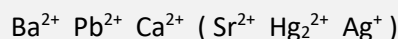


**Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** se působením amoniaku rozkládá a disproportionační reakcí vznikající elementární rtuť zbarvuje sraženinu amid-chloridu rtuťnatého černě:



**PbCl<sub>2</sub>** se v důsledku relativně vyšší rozpustnosti nesráží kvantitativně a na rozdíl od AgCl a Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se dobře rozpouští v horké vodě.

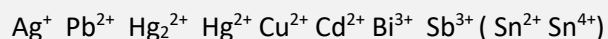
### KYSELINA SÍROVÁ, 35% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



se srážejí ve formě bílých síranů, z nichž nejméně rozpustný je **BaSO<sub>4</sub>** a nejvíce rozpustný **CaSO<sub>4</sub>**, který se proto sráží jen z koncentrovanějších roztoků. Ca<sup>2+</sup> se může alternativně dokázat reakcí s kyselinou šťavelovou, se kterou tvoří bílou krystalickou sraženinu šťavelanu vápenatého.

**PbSO<sub>4</sub>** na rozdíl od ostatních nerozpustných síranů po přidání roztoku NH<sub>4</sub>HS zčerná v důsledku konverze na PbS.

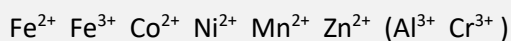
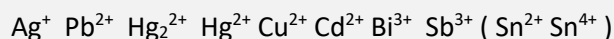
### SULFAN, NASYCENÝ ROZTOK H<sub>2</sub>S (KYSELÉ PROSTŘEDÍ)



poskytují nerozpustné sulfidy různých barev (viz tabulka), obvykle černé. **Pozor!** Sulfan má redukční účinky a případná sraženina se může zaměnit za bílý zákal elementární síry.

**Postup:** Vzorek na kapkovací destičce nejprve okyselíme kapkou 3% HCl a pak přidáme několik kapek činidla. Pozorujeme vznik sraženiny.

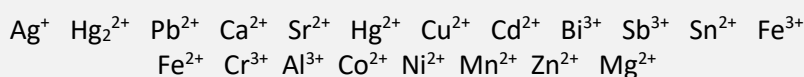
### HYDROGENSULFID AMONNÝ, ROZTOK SULFANU ZNEUTRALIZOVANÝ NH<sub>3</sub>



Reagují tedy prakticky **všechny kovové kationty** kromě kationtů alkalických kovů, kovů alkalických zemin a Mg<sup>2+</sup>. Tvoří se především černé sulfidy, ale hydrolyzující kationty tvoří hydroxidy (Cr<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>).

**Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>**, **SnS<sub>2</sub>** se v nadbytku činidla rozpustí za vzniku thiokomplexů. **CoS** a **NiS** polymerizují a nedají se ani kyselinami rozpustit.

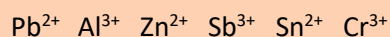
### HYDROXID SODNÝ, 0,1M NaOH



Jak je vidět, hydroxid sodný sráží skoro **všechny kationty kovů**, s výjimkou iontů kovů alkalických zemin a Ba<sup>2+</sup>; Mg<sup>2+</sup> se sráží v silně alkalickém prostředí, ale bez přítomnosti amonného kationtu. Sraženiny jsou hydroxidy, oxidy (hnědý Ag<sub>2</sub>O, žlutý HgO) nebo zásadité soli (oxidosoli).

Některé sraženiny mění barvu: Hg<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> se barví černě dismutací na elementární rtuť Hg<sup>0</sup>, bílý Mn(OH)<sub>2</sub> se oxiduje až na černý MnO<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>2</sub> rezaví na klkovitý Fe(OH)<sub>3</sub>, růžový Co(OH)<sub>2</sub> na hnědý Co(OH)<sub>3</sub>.

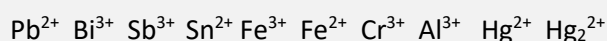
Je obvyklé, že sražené hydroxidy se dají rozpustit v kyselině (=neutralizace). Avšak některé hydroxidy se mohou rozpustit i v nadbytku činidla (2M NaOH) na soli; jsou to amfoterní hydroxidy těchto kationtů:



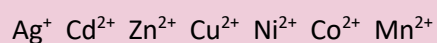
Vzniklé roztoky [M(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (olovnatan, hlinitan, zinečnatan ...) jsou bezbarvé s výjimkou chromitanů, které jsou zelené. Tato významná reakce se dá využít k oddělení těchto iontů ze směsi (odfiltrování sraženiny).

### AMONIAK, HYDROXID AMONNÝ, 0,1M VODNÝ NH<sub>3</sub>

Vodný roztok amoniaku je roztok hydroxidu amonného, takže u většiny kationtů (mimo kationtů alkalických kovů a kovů alkalických zemin) dochází k obdobné reakci jako s hydroxidem sodným (tvorba **nerozpustných hydroxidů**):

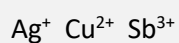


Výjimkou jsou ionty halogenidů rtuťných, které se srážejí jako bílé amidosoli  $\text{Hg}(\text{NH}_3)\text{Cl}$  (při reakci se vytvoří elementární černá  $\text{Hg}^0$ ), a dále ty, které se rozpustí v nadbytku činidla ( $2\text{M NH}_3$ ) za tvorby **rozpuštěných amminokomplexů**:

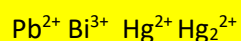


Komplexy  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  jsou bezbarvé,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  je modrý,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  je světle modrý,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  je žlutohnědý, protože vznikající růžový  $\text{Co}(\text{OH})_2$  se v alkalickém prostředí postupně oxiduje vzdušným kyslíkem na  $\text{Co}(\text{OH})_3$ . Tyto významné komplexační reakce se dají využít jak přímo k identifikaci, tak i k oddělení těchto iontů ze směsi (odfiltrování sraženiny).

#### JODID DRASELNÝ, 0,1M KI



poskytují nerozpustné sraženiny jodidů, včetně následujících, které se ale v nadbytku ( $1\text{M KI}$ ) rozpouští:

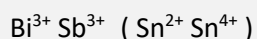


Komplexy  $\text{Pb}^{2+}$  a  $\text{Hg}^{2+}$  jsou bezbarvé, komplex  $\text{Hg}_2^{2+}$  žlutý, ale vylučuje se černá elementární  $\text{Hg}^0$ .

**POZOR!** Jodid má redukční vlastnosti, takže např. ionty  $\text{Cu}^{2+}$  jsou redukovány na  $\text{Cu}^+$  a vzniklá bílá sraženina  $\text{CuI}$  je zbarvena jódem hnědě. Obdobně se chovají ionty  $\text{Fe}^{3+}$ , dochází k redukcí na  $\text{Fe}^{2+}$ , vzniká hnědý roztok jódu. Jód se dá dokázat zredukováním na jodid po přidání několika kapek roztoku siřičitanu, protože dojde k odbarvení reakční směsi:



#### OCTAN SODNÝ, 1M $\text{CH}_3\text{COONa}$



tvoří sraženiny **hydroxidů** v důsledku HYDROLÝZY v mírně alkalickém pH, protože octan sodný je sůl slabé kyseliny a silné zásady. Kdybychom použili silně alkalické pH, zhydrolyzuje většina kovových kationtů (viz reakce  $\text{NaOH}$ ); tyto čtyři kationty však hydrolyzují již v prostředí mírně alkalickém, někdy stačí i pouhé zředění kyselého roztoku vodou.

**Postup:** K 0,5 ml vzorku přidáme pevný  $\text{NaCl}$ , případnou vzniklou sraženinu chloridů odfiltrujeme. K čirému filtrátu pak přidáme činidlo a pozorujeme, zda se tvoří sraženina.

*Pozn.:  $\text{Cr}^{3+}$  tvoří přechodně šedozelenou sraženinu, která se však rozpustí na modravě fialový roztok acetátokomplexů.  $\text{Fe}^{3+}$  tvoří slabě červené rozpustné acetátokomplexy.*

## SELEKTIVNÍ REAKCE KATIONTŮ

### Odstraňování kationtů těžkých kovů

Jako kationty těžkých kovů se formálně označují všechny kationty kromě iontů alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Společnou vlastností těchto tzv. kationtů těžkých kovů je tvorba sraženin se skupinovými činidly (viz předchozí reakce), zvláště s hydrogensulfidem amonným – významně tak ruší důkazy iontů alkalických kovů a kovů alkalických zemin ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  a  $\text{Mg}^{2+}$ ) se selektivními činidly. Proto před většinou selektivních reakcí je nutno tyto kationty těžkých kovů odstranit:

**Postup:** k 1 ml vzorku přidáme 0,5 ml hydrogensulfidu amonného a 1 ml uhličitanu amonného, zfiltrujeme, filtrát okyselíme HCl a přítomné těžké amonné soli necháme opatrně odpařit („odkuřování“) na porcelánové misce do sucha a mírně vyžítáme. Odparek rozpustíme v čištěné vodě a ve výluhu dokazujeme výše zmíněné kationty.

Pro selektivní reakce při důkazu kovů alkalických zemin ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) je rovněž nutno těžké kovy odstranit: ve zkumavce k 1 ml vzorku přidáme 1 ml roztoku sulfidu amonného, sraženinu sulfidů odfiltrujeme. Filtrát neutralizujeme pomocí 50% kyseliny octové. Ve filtrátu jsou nyní pouze ionty alkalických kovů a kovů alkalických zemin.

### Důkazy v plameni

Tyto zkoušky jsou jednoduché a citlivé a lze je použít k důkazům přímo ve vzorku bez úprav. Plamenovými zkouškami (nad plynovým kahanem) dokazujeme především alkalické kovy a kovy alkalických zemin:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ .

Platinový drátek s očkem zatavený ve skleněné tyčince očistíme opakovaným žháním a nořením do kádinky s koncentrovanou kyselinou dusičnou tak, aby nebarvil svítivý plamen plynového kahanu. Pak na očko nanese vzorek (nejlépe tuhý odparek příp. kapku roztoku). V případě pozitivní reakce pozorujeme v prvních vteřinách po vnesení do svítivé části plamene intenzivní barvu – od žluté až po zelenou.

*Pozn.: pracujeme v digestoři!*

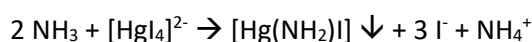
## DŮKAZY NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

Tento kationt dokazujeme **jako první přímo v původním vzorku.**

K 0,5 ml vzorku ve zkumavce přidáme 1 ml NaOH (2M) a lehce zahřejeme. Unikající plynný amoniak vytěsněný silnou zásadou dokážeme např.:



- 1/ navlhčený univerzální indikátorový papírek zmodrá;
- 2/ filtrační papír s kapkou roztoku soli Cu<sup>2+</sup> zmodrá
- 3/ papírek s kapkou Nesslerova činidla (tetrajodortuňnatan draselný K<sub>2</sub>[HgI<sub>4</sub>] v prostředí KOH) zhnědne.



*Pozn.: při vysokých koncentracích lze indikovat plynný amoniak i čichem*

## DŮKAZY Li<sup>+</sup>

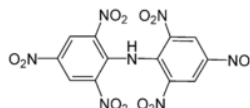
- 1/ Li<sup>+</sup> se dokáže nejjednodušeji reakcí v plameni. Barví plamen **karmínově červeně**, zbarvení plamene se objevuje hned po vložení vzorku do plamene.

## DŮKAZY Na<sup>+</sup>

- 1/ Sodné soli barví nesvítivý plamen intenzivně **žlutě**. Reakce je vysoce citlivá.

## DŮKAZY K<sup>+</sup>

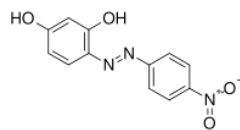
- 1/ Přítomnost těžkých draselných solí ve vzorku nejjednodušeji testujeme plamenovou zkouškou – v plameni se objeví **světle fialové** zbarvení. Žluté zbarvení sodíku se dá potlačit modrým kobaltovým sklem, přes které zbarvení plamene pozorujeme.
- 2/ K několika kapkám neutrálního roztoku vzorku přidáme na kapkovací desce sodnou sůl hexanitrodifenylaminu (dipikrylaminu). Vzniká oranžově červená sraženina. Ruší ionty NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.
- 3/ S hexanitrokobaltitanem trisodným vzniká žlutá sraženina (nevzniká s Na<sup>+</sup>). Rušící ionty NH<sub>4</sub><sup>+</sup> nutno odstranit „odkouřením“ s HCl.





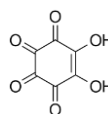
### DŮKAZY Mg<sup>2+</sup>

- 1/ Ke kapce vzorku přidáme postupně kapku magnesonu (4-nitrobenzen-azo-resorcinol), 2 kapky 0,1M NaOH a porovnáme zbarvení. Hydroxid hořečnatý srážený v přítomnosti magnesonu tvoří chelát, který vytváří chrpově modře zbarvení povrchu sraženiny („lak“). Ruší amonné ionty.
- 2/ Pomocí zkumavkové reakce lze přítomnost Mg<sup>2+</sup> dokázat jako bílou mikrokrytalickou sraženinu MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub> v přítomnosti alkalických kovů: 0,5 ml vzorku, několik kapek 1M NH<sub>4</sub>Cl, 1M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> a po kapkách 2M NH<sub>3</sub>. Vyloučení sraženiny urychlíme třením stěn zkumavky skleněnou tyčinkou.



### DŮKAZY Ba<sup>2+</sup>

- 1/ Těkavé soli barví plamen **zeleně**.
- 2/ Ke kapce vzorku přidáme 1 kapku 10% kyseliny octové a 2 kapky 10% K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Vzniká žlutá sraženina chromanu barnatého (neruší Ca<sup>2+</sup>).
- 3/ Na filtrační papír dáme kapku vzorku a rhodizonanu sodného. Vznikne hnědá skvrna, která po pokápnutí 3% HCl zčervená.



### DŮKAZY Ca<sup>2+</sup>

- 1/ Ionty Ca<sup>2+</sup> barví plamen **cihlově (oranžově) červeně**.
- 2/ V slabě kyselém prostředí nadbytku kyseliny šťavelové vzniká bílá krystalická sraženina šťavelanu vápenatého. Provedeme na skleněné desce nebo hodinovém sklíčku: k 1 kapce vzorku přidáme 1 kapku kyseliny šťavelové. Ba<sup>2+</sup> ani alkalické kovy reakci neruší.

### DŮKAZY Ag<sup>+</sup>

- 1/ Ke kapce vzorku přidáme kapku roztoku Chelatonu III (komplexuje rušící kovové ionty = maskování), kapku 2M NH<sub>3</sub> a kapku 1M KI.

Za těchto reakčních podmínek je žlutá sraženina AgI specifickým důkazem iontů stříbra.

- 2/ K 1 kapce 10%  $K_2CrO_4$  přidáme na filtračním papíře 1 kapku vzorku a vysušíme. Střed skvrny pokápneme 2M  $NH_3$ , dále několika kapkami 50% kyseliny octové. Vzniklý červený prstenec  $Ag_2CrO_4$  je důkazem přítomnosti  $Ag^+$ .

#### DŮKAZY $Pb^{2+}$

- 1/ Na filtrační papír dáme 1 kapku vzorku, 1 kapku 35%  $H_2SO_4$ . Vzniklou bílou sraženinu  $PbSO_4$  promyjeme vodou - do středu skvrny pipetou opatrně přidáváme po kapkách čištěnou vodu. Kapkou sulfidu amonného sraženina zčerná (konverze na  $PbS$ ).
- 2/ Zkumavková reakce: k 0,5 ml vzorku se přidá několik kapek 1M KI. Žlutá sraženina  $PbI_2$  se zahřátím rozpustí (např. zkumavku umístíme do proudu horké vodovodní vody), ochlazením se vyloučí žluté šupinky („zlatý déšť“).
- 3/ S roztokem 10% chromanu draselného vzniká žlutá sraženina  $PbCrO_4$ , rozpouští se v  $HNO_3$  i  $NaOH$ .

#### DŮKAZY $Hg_2^{2+}$

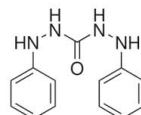
- 1/ Na filtrační papír dáme kapku nasyceného roztoku  $NaNO_2$  a tři kapky 0,1M stříbrné soli ( $AgNO_3$ ). Po vsáknutí kápneme 1 kapku vzorku. Málo rozpustný dusitan stříbrný  $AgNO_2$  způsobí redukci rtuťných solí za vzniku černé elementární rtuti  $Hg^0$ .
- 2/ Charakteristické pro rtuťné soli je dismutace rtuťných iontů v alkalickém prostředí na ionty  $Hg^{2+}$  a  $Hg^0$  (viz skupinové reakce HCl).

#### DŮKAZY $Hg^{2+}$

- 1/ Na filtrační papír postupně nanese kapku 1M KI, 20% siřičitan sodný, 10%  $CuSO_4$ , 3% HCl a nakonec kapku vzorku. Oranžově červená skvrna tetrajodortuťnatanu měďného je důkazem přítomnosti  $Hg^{2+}$ .

### DŮKAZY $\text{Hg}_2^{2+}$ a $\text{Hg}^{2+}$

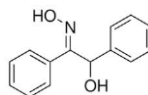
- 1/ Hliníkový plíšek (alobal) odmastíme a pokápneme vzorkem. Po chvíli se začne tvořit katalytickým působením iontů  $\text{Hg}_2^{2+}$  nebo  $\text{Hg}^{2+}$  šedobílý povlak  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ .
- 2/ Na filtrační papír kápneme kapku vzorku, kapku 5%  $\text{SnCl}_2$  a kapku čerstvě predestilovaného anilinu (vytvoří se vhodné pH,  $\text{Sb}^{3+}$  neruší). Tmavá skvrna vyredukované rtuti je důkazem jak  $\text{Hg}_2^{2+}$  tak i  $\text{Hg}^{2+}$ .
- 3/ Kationty rtuti obou oxidačních stupňů také dokážeme roztokem 1% roztokem difenyl-karbazidu, vznikne modrofialové zbarvení.



### DŮKAZY $\text{Cu}^{2+}$

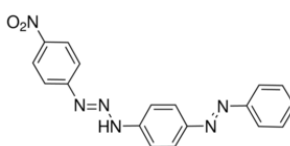
Měďnaté roztoky jsou v důsledku hydratace modré, modrozelené nebo zelené. Bezvodé soli jsou bílé.

- 1/ Plamenová zkouška způsobí zelené zbarvení plamene (zbarvení pochází z těkavé soli měďnaté, např.  $\text{CuCl}_2$ ).
- 2/ Na filtrační papír kápneme 1 kapku vzorku a 10%  $\text{HCl}$ , poté kapku 10% hexakvanoželeznatému draselnému  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Vznikne hnědá sraženina (Hatchettova hněď).
- 3/ Na filtrační papír kápneme postupně kapku vzorku, 10% vínanu sodno-draselného (maskuje jiné kationty), benzoinoxim (Kupron) a papírek umístíme nad páry amoniaku. Zelená skvrna je specifickým důkazem  $\text{Cu}^{2+}$ .



### DŮKAZY $\text{Cd}^{2+}$

- 1/ Ke kapce vzorku přidáme 1–2 kapky 10%  $\text{HCl}$  a roztok sulfanu. Vzniká žlutá sraženina  $\text{CdS}$ . Někdy je potřeba při této reakci provést stínění rušících iontů (např.  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ).
- 2/ Na filtrační papír dáme kapku vzorku, kapku 10%  $\text{HCl}$ , kapku roztoku Cadionu S a 2 kapky 2M  $\text{NaOH}$ . Fialové zbarvení skvrny hydroxidu kademnatého přejde na růžové.



### DŮKAZY $\text{Bi}^{3+}$

Soli  $\text{Bi}^{3+}$  jsou bezbarvé. Ve vodě se rozpouštějí chloridy, sírany, dusičnany. Snadno dochází k hydrolyze za vzniku bílých nerozpustných oxidosolí. Hydrolyzu lze potlačit přidáním kyselin o stejném aniontu (nutno udržovat  $\text{pH} < 2$ ).

- 1/ Na filtračním papíře pokápneme vzorkem krystalek thiomocoviny; vznikne žlutě zbarvená komplexní sloučenina.
- 2/ Na filtračním papíře ke kapce vzorku přidáme kapku bismutiolu. Vznikne jasně červený nerozpustný komplex.

### DŮKAZY $\text{Sb}^{3+}$

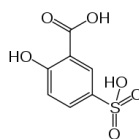
Kationty antimonité hydrolyzují podobně jako  $\text{Bi}^{3+}$ .

- 1/ Krystalek thiomocoviny na filtračním papíře pokápneme vzorkem; vznikne žluté zbarvení (méně výrazné než u  $\text{Bi}^{3+}$ ).
- 2/ Do zkumavky s několika kapkami vzorku přidáme 1 ml sulfidu amonného. Sraženinu odfiltrujeme a ve filtrátu (obsahuje thioantimonitan) okyselíme 10%  $\text{HCl}$ . Vyloučí se oranžová sraženina  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .
- 3/ Na hodinovém sklíčku (nebo ve zkumavce) pokropíme krystalek thiosíranu sodného  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  několika kapkami 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a dvěma kapkami vzorku. Po opatrném zahřátí se vytvoří červená sraženina antimonové rumělky ( $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ ).

### DŮKAZY $\text{Fe}^{3+}$

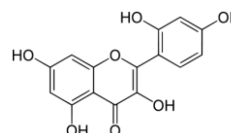
Ačkoli  $\text{Fe}^{3+}$  je bezbarvý, roztoky železitých solí jsou žlutohnědě zbarveny postupným vznikem  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (hydroxo-komplexy).

- 1/ Jednu kapku hexakynoželeznanu draselného  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  kápneme na filtrační papír a poté kapku vzorku. Vznikne tmavomodrý komplex berlínské modři  $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ .
- 2/ Na filtrační papír ke kapce vzorku přidáme kapku thiokyanatanu amonného; vznikne charakteristický krvavě červený rozpustný komplex.
- 3/ Na filtračním papíře ke kapce vzorku přidáme kapku 5% kyseliny sulfosalicylové. Za přítomnosti  $\text{Fe}^{3+}$  se vytvoří rozpustný fialový komplex.



### DŮKAZY $\text{Al}^{3+}$

- 1/ Zkumavková reakce: k 0,5 ml vzorku přidáme 2 kapky roztoku alizarinu S a okyselujeme 10% HCl, až přejde červené zbarvení do žlutého. Po kapkách opatrně přidáváme 2M  $\text{NH}_3$ . Za přítomnosti kationtů  $\text{Al}^{3+}$  se vyloučí sraženina  $\text{Al}(\text{OH})_3$  na povrchu červeně vybarvená („lak“). Provádíme současně srovnávací reakci (slepý vzorek bez přítomnosti kationtů  $\text{Al}^{3+}$ ).
- 2/ Kápneme 2–3 kapky morinu (derivát flavonu) na filtrační papír a vysušíme. Přidáme kapku vzorku a okyselíme 3% HCl. Jako důkaz přítomnosti  $\text{Al}^{3+}$  se projeví v UV světle intenzivní zelená fluorescence. Rovněž je třeba provést reakci se slepým vzorkem.

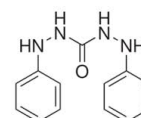


### DŮKAZY $\text{Cr}^{3+}$

Hydratované ionty  $\text{Cr}^{3+}$  jsou intenzivně fialové, ve formě komplexů (sírany, chloridy) mají zbarvení zelené. Chromité kationty dokazujeme selektivními reakcemi po jejich oxidaci v prostředí alkalických hydroxidů jako  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

Provedení: Ve zkumavce k 1 ml vzorku přidáme 2 ml 2M NaOH, 1 ml 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  a směs povaříme. Vzniklé hydroxidy odfiltrujeme a čirý filtrát je za přítomnosti aniontů  $\text{CrO}_4^{2-}$  žlutě zbarven (lze jej použít současně k selektivním důkazům  $\text{Al}^{3+}$  a  $\text{Zn}^{2+}$ ).

- 1/ K 0,5 ml ochlazeného filtrátu přidáme několik kapek 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , okyselíme 35%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a ihned přidáme 0,5 ml amylalkoholu. Jsou-li přítomny ionty  $\text{CrO}_4^{2-}$ , alkoholická vrstva se zbarví modře. Takto provedená analytická reakce je specifická.
- 2/ Na kapkovací desce okyselíme kapku filtrátu zředěnou 3% HCl a po přidání kapky 1% difenyl-karbazidu vznikne fialově červené zbarvení.



### DŮKAZY $\text{Zn}^{2+}$

- 1/ Ke kapce vzorku na kapkovací desce přidáme kapku 3% HCl a kapku 10% hexakynoželeznanu draselného. Vytvoří se bílá sraženina hexakynoželeznanu zinečnatého  $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Pozor! Přítomné stopy iontů železa obvykle zbarví tuto bílou sraženinu do modra (viz berlínská modř  $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ )
- 2/ Zkumavková reakce: k 0,5 ml vzorku přidáme  $\text{NH}_4\text{HS}$ . Vzniká bílá sraženina  $\text{ZnS}$ , která je v minerálních kyselinách rozpustná. V případě použití filtrátu po oddělení amfoterních hydroxidů neutralizujeme vzorek 50% kyselinou octovou.

### DŮKAZY $\text{Co}^{2+}$

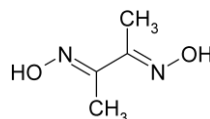
Ve vodných roztocích jsou hydratované kobaltnaté ionty růžově zbarveny. Bezvodé soli jsou modré.

- 1/ Na filtrační papír dáme kapku vzorku a kapku konc. HCl. Skvrnu opatrně nad plamenem vysušíme, projeví se modré zbarvení komplexu  $\text{Co}[\text{CoCl}_4]$ .
- 2/ Zkumavková reakce: k 0,5 ml vzorku přidáme 0,5 ml thiokyanatanu amonného a 1 ml amylalkoholu. Alkoholická vrstva se po vytřepání zbarví intenzivně modře komplexní sloučeninou  $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ . Reakci ruší přítomnost iontů  $\text{Fe}^{3+}$  (intenzivně červený roztok), které maskujeme pomocí NaF.

### DŮKAZY $\text{Ni}^{2+}$

V hydratovaném stavu jsou  $\text{Ni}^{2+}$  ionty jasně zeleně zbarveny, bezvodé jsou bezbarvé.

- 1/ Na filtračním papíře pokápneme vzorkem krystalek thiomočoviny; vznikne žlutě zbarvená komplexní sloučenina.
- 2/ Na filtračním papíře přidáme ke kapce vzorku kapku Čugajejova činidla (2,3-butandiondioxim) a skvrnu okouříme nad amoniakem. Vznik červené sraženiny je specifickým důkazem. Ionty  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Cu}^{2+}$  tvoří rovněž barevné komplexy, ty jsou však rozpustné a můžeme je ze skvrny vymýt zředěným amoniakem.
- 3/  $\text{NH}_3$  sráží světle zelenou sraženinu  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , ta se v nadbytku  $\text{NH}_3$  rozpustí na modrofialovou komplexní sloučeninu  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ .



### DŮKAZY $\text{Mn}^{2+}$

- 1/ Na filtrační papír kápneme kapku vzorku a kapku 0,1M NaOH. Postupně vznikají různě zbarvené oxidační produkty způsobené oxidací vzdušným kyslíkem.
- 2/ Zkumavková reakce: k 0,5 ml vzorku přidáme několik kapek 15%  $\text{HNO}_3$  a asi 0,5 g pevného peroxidisíranu draselného  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  a 3 kapky 0,1M  $\text{AgNO}_3$ . Směs lehce povaříme, po usazení sraženiny pozorujeme fialově zbarvený roztok manganistanu. Oxidace je katalyzována  $\text{Ag}^+$  ionty a reakce je pro důkaz  $\text{Mn}^{2+}$  specifická.

## LABORATORNÍ CVIČENÍ 2. DŮKAZY ANIONTŮ

### POSTUP PŘI KVALITATIVNÍ ANALÝZE ANIONTŮ

Obsah kationtů ve vzorku je již známý a díky znalosti jejich charakteristických reakcí můžeme přítomnost některých aniontů vyloučit. Víme-li, že ve vzorku jsme již dokázali  $\text{Ag}^+$ , pak můžeme samozřejmě vyloučit přítomnost aniontů halogenů. Obdobně za přítomnosti kationtů a aniontů s redukčními vlastnostmi nemohou současně být ve vzorku anionty, které mají vlastnosti oxidační.

Pomocí univerzálního indikátorového papírku zjišťujeme pH vodného roztoku. Je-li reakce kyselá, může vzorek obsahovat volnou kyselinu nebo sůl silné kyseliny a slabé zásady; při alkalické reakci je přítomna silná zásada nebo sůl silné zásady a slabé kyseliny; při neutrální reakci lze předpokládat přítomnost soli silné kyseliny a silné zásady, které nehydrolyzují. Pro správné vyhodnocení skupinových srážecích reakcí aniontů je třeba zajistit neutrální prostředí!

Neobsahuje-li vzorek barevné kationty kovů, lze podle zbarvení vodného roztoku předpokládat přítomnost iontů  $\text{CrO}_4^{2-}$  (žluté zbarvení),  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (oranžové zbarvení),  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  (žluté zbarvení),  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  (žlutozelené zbarvení),  $\text{MnO}_4^-$  (fialové zbarvení).

#### Skupinové a selektivní reakce

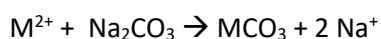
Obdobně jako při důkazu kationtů používáme skupinové a selektivní reakce. Jako reakce skupinové využíváme analytické srážecí a redoxní reakce. Na základě jejich výsledků vymezíme skupinu aniontů, které následně dokážeme selektivními reakcemi.

Skupinové reakce srážecí jsou založeny na tvorbě barnatých a stříbrných solí, u kterých posuzujeme jejich rozpustnost ve vodě (pracujeme s vodnými roztoky!) a stálost jejich sraženin v kyselém prostředí. Tato sledování mají orientační charakter, rozdílnost rozpustností je relativní, je ovlivněna iontovou silou roztoku, poměrem koncentrací vzorku a činidla.

Skupinové reakce redoxní nám dají informaci o zastoupení aniontů s redukčními vlastnostmi (roztoky  $\text{KMnO}_4$  a  $\text{I}_2$  se odbarví) a vlastnostmi oxidačními ( $\text{KI}$  se oxiduje na jód, který roztok barví).

## ODSTRANĚNÍ KATIONTŮ (TĚŽKÝCH KOVŮ)

Před důkazy aniontů skupinovými reakcemi a pro většinu selektivních reakcí je nutno odstranit kationty těžkých kovů (kovy alkalické neruší). Vysrážíme je pomocí  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , vznikají nerozpustné uhličitany, anionty zůstanou v roztoku jako sodné soli, které reakce neruší:



**Provedení:** K části roztoku vzorku na porcelánové misce přidáváme roztok uhličitanu sodného (sledujeme přibývání sraženiny a okamžik, kdy roztok začne reagovat alkalicky). Povaříme 5 minut, sraženinu odfiltrujeme a malým objemem vody promyjeme. Filtrát opatrně neutralizujeme 15%  $\text{HNO}_3$ .

Při výše uvedeném postupu odstraňování kationtů těžkých kovů do vzorku zavedeme uhličitany, které proto musíme předem **dokázat v původním vzorku**. Totéž se týká dusičnanů, fosforečnanů a síranů, které se mohou adsorbovat na povrchu sraženiny uhličitánů.

Je třeba si uvědomit, že při odstraňování kationtů těžkých kovů může také dojít k chemické změně (siřičitany, sulfidy, dusitany a arseničnany v alkalickém prostředí během zahřívání podléhají oxidaci). V kyselém prostředí (zjišťujeme pH vzorku!) se nemohou vyskytovat anionty kyselin, které se snadno rozkládají nebo jsou těkavé (uhličitany, dusitany, siřičitany, thiosírany, sulfidy, kyanidy). To může nastat také při neutralizaci kyselinou dusičnou.

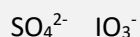


## SKUPINOVÁ ČINIDLA PRO DŮKAZY ANIONTŮ

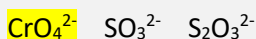
### REAKCE S CHLORIDEM BARNATÝM (0,05 M BaCl<sub>2</sub>)

Chlorid barnatý z neutrálního prostředí sráží nerozpustné bílé barnaté soli (až na žlutý BaCrO<sub>4</sub>), které se vyznačují různou stálostí v kyselém prostředí. Podle rozpustnosti v kyselinách můžeme barnaté soli rozdělit do 3 skupin:

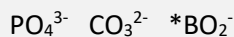
1. Nerozpustné i v silně kyselém prostředí:



2. Rozpustné v silně kyselém (3% HCl), nerozpustné ve slabě kyselém prostředí (10% kyselina octová):



3. Rozpustné i ve slabě kyselém prostředí (10% kyselina octová), tj. nerozpustné jen v neutrálním prostředí:



*\*Boritan jako sůl velmi slabé kyseliny vytvoří sraženinu po přidání kapky 0,1M NH<sub>3</sub>.*

**Provedení:** Do 3 jamek kapkovací desky dáme kapku neutrálního vzorku, kapku činidla a pozorujeme tvorbu sraženiny proti tmavému pozadí. Vytvořili se sraženina, zkusíme její rozpustnost přidáním několika kapek 10% kyseliny octové a 3% HCl do druhé a třetí jamky.

### REAKCE S DUSIČNANEM STŘÍBRNÝM (0,1M AgNO<sub>3</sub>)

Podle rozpustnosti vznikajících sraženin můžeme stříbrné soli rozdělit do 4 skupin:

1. nerozpustné v 15% HNO<sub>3</sub>:

$\text{Cl}^-$  (bílá sraženina)    $\text{Br}^-$  (světle žlutá)    $\text{I}^-$  (žlutá)    $\text{SCN}^-$  (bílá)

2. rozpustné v  $\text{HNO}_3$ , stálé jen v neutrálním prostředí:

$\text{SO}_3^{2-}$  (bílá)    $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  (bílá, postupně tmavne)    $\text{PO}_4^{3-}$  (žlutá)  
 $\text{AsO}_4^{3-}$  (hnědá)    $\text{CrO}_4^{2-}$  (červenohnědá)    $\text{CO}_3^{2-}$  (světle žlutá)  
 $\text{BO}_2^-$  (bílá, z konc. roz.)    $\text{NO}_2^-$  (bílá, z konc. roz.)

3. rozpustné v 25% amoniaku, nerozpustné ve 0,1M amoniaku:

$\text{Br}^-$  (světle žlutá)    $\text{SCN}^-$  (bílá)

4. nerozpustné v 25% amoniaku:

$\text{I}^-$  (žlutá)

**Provedení:** do 3 jamek kapkovací desky dáme po kapce neutrálního vzorku a činidla. Při tvorbě sraženiny zkusíme její rozpustnost několika kapkami 15%  $\text{HNO}_3$  a v několika kapkách 0,1M amoniaku. Sraženiny stříbrných solí na světle zvolna fialoví nebo šednou (tvorba  $\text{Ag}^0$ ).

REAKCE S MANGANISTANEM DRASELNÝM V SILNĚ KYSELÉM PROSTŘEDÍ, 0,002M  $\text{KMnO}_4$

Manganistan je silné oxidační činidlo, odbarvuje se do hnědého odstínu (redukce na  $\text{Mn}^{4+}$  příp. až na  $\text{Mn}^{2+}$ ); pozitivně reagují **oxidovatelné** anionty:

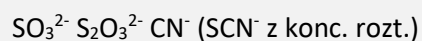
$\text{SO}_3^{2-}$     $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$     $\text{Br}^-$     $\text{I}^-$     $\text{S}^{2-}$     $\text{SCN}^-$     $\text{CN}^-$     $\text{NO}_2^-$

**Provedení:** Na kapkovací desku dáme 2 - 3 kapky vzorku, okyselíme kapkou 35%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Po kapkách přidáváme činidlo a proti bílému pozadí pozorujeme odbarvování fialového roztoku činidla.

### REAKCE S JÓDEM, 0,01M I<sub>2</sub>

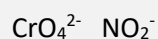
Jód je na rozdíl od KMnO<sub>4</sub> jen mírné oxidační činidlo; tuto reakci provádíme jen v případě pozitivní reakce s KMnO<sub>4</sub>.

**Provedení:** ke 2 - 3 kapkám neutrálního vzorku na kapkovací desce přidáme zrnko hydrogenuhličitanu sodného, kapku škrobového roztoku a několik kapek činidla. Nezůstane-li roztok ani po přidání činidla a promíchání trvale zbarven **modře**, mohou být přítomny redukující anionty:

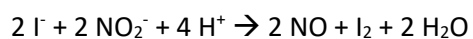


### REAKCE S JODIDEM DRASELNÝM, 0,1M KI.

Jedná se o redukční reakci (vznikají Cr<sup>III+</sup> resp. N<sup>II+</sup>) za vzniku sytě modrého zbarvení komplexu **jódu** se škrobovým mazem:



**Provedení:** Na kapkovací desku dáme kapku činidla, kapku škrobového roztoku, kapku 3% HCl. Potom k roztoku přidáme kapku vzorku.



Tabulka charakteristických reakcí vybraných aniontů

	BaCl <sub>2</sub>			AgNO <sub>3</sub>			KMnO <sub>4</sub>	I <sub>2</sub>	KI	
		CH <sub>3</sub> COOH	HCl		HNO <sub>3</sub>	2M NH <sub>3</sub>	25% NH <sub>3</sub>	H <sup>+</sup>		H <sup>+</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	++	++	++	+						
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	++	++		++	⊙			**	**	
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	+	+		++	⊙			**	**	
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	++			++	⊙					
BO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	+			+	⊙					
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	++			++	⊙					
Cl <sup>-</sup>				++	++	⊙		*		
Br <sup>-</sup>				++	++	++	⊙	**		
I <sup>-</sup>				++	++	++	++	**		
SCN <sup>-</sup>				++	++	++	⊙	**	*	
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>				+	⊙			**		**
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>										

++ srážení je dokonalé

+ srážení je neúplné nebo pozorovatelné pouze při vysoké koncentraci dokazovaného iontu

⊙ vzniklá sraženina je v nadbytku činidla rozpustná

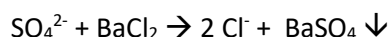
\*\* pozitivní průběh důkazové reakce

\* pozitivní průběh důkazové reakce pouze při vysoké koncentraci dokazovaného iontu

## SELEKTIVNÍ REAKCE ANIONTŮ

### DŮKAZY $\text{SO}_4^{2-}$

- 1/ Na skleněnou kapkovací desku nebo hodinové sklíčko (podložené tmavou podložkou) ke kapce vzorku přidáme kapku 10% HCl a 0,05M  $\text{BaCl}_2$ . Vzniká bílá mikrokrystallická sraženina  $\text{BaSO}_4$ .



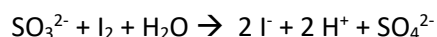
### DŮKAZY $\text{SO}_3^{2-}$

Ve vodě rozpustné siřičitany (alkalické a amonny) mají redukční vlastnosti, vzdušným kyslíkem se pomalu oxidují na sírany.

- 1/ Zkumavková reakce: k 0,5 ml vzorku přidáme 5 kapek 35%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a zahřejeme. Vzniklá kyselina siřičitá se rozkládá a uniká  $\text{SO}_2$ , který dokážeme pomocí papírku s čerstvě vysráženým  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Proběhne indukovaná reakce, při níž se vytvoří černá skvrna  $\text{Ni}(\text{OH})_3$ . Reagenční papírek si připravíme tak, že na proužek filtračního papírku nanese kapku 0,05M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , pak kapku 2M NaOH a vzniklou zelenomodrou skvrnu  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  promyjeme opatrně několika kapkami vody. Obdobně reagují také ionty  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

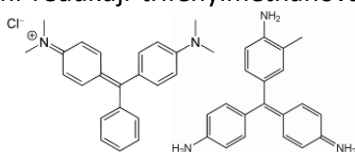


- 2/ K několika kapkám neutrálního vzorku přidáváme 5mM roztok  $\text{I}_2$  pokud se odbarvuje. Univerzálním indikátorovým papírkem zjistíme, zda je vzniklý roztok kyselý - vzorek může obsahovat  $\text{SO}_3^{2-}$ .



*Pozn.: Thiosírany reagují stejně, ale roztok zůstává neutrální!*

- 3/ Siřičitany svými redukčními vlastnostmi redukují trifenylmethanová barviva na bezbarvou formu. Takto reaguje Votočkovovo činidlo (směs fuchsínu a malachitové zeleně), kdy k 1 kapce činidla přidáme 1 kapku neutrálního roztoku vzorku.

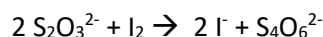


### DŮKAZY $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

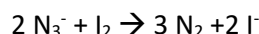
- 1/ Dokážeme obdobně jako pomocí důkazu 1/ u  $\text{SO}_3^{2-}$ ; zde se navíc po okyselení roztok bíle zakalí vzniklou koloidní sírou.



- 2/ Viz důkaz 2/ pro  $\text{SO}_3^{2-}$ ; zde se na rozdíl od  $\text{SO}_3^{2-}$  v neutrálním prostředí působením  $\text{I}_2$  netvoří síran, ale bezbarvý tetrathionan:



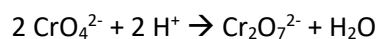
- 3/ Na kapkovací desku dáme kapku 0,5% roztok azidu sodného, 5mM  $\text{I}_2$  a škrobového roztoku. Je-li přítomna sloučenina obsahující tzv. „sulfidickou síru“ (podobně jako ji také mají ve své struktuře thiokyanatany  $\text{SCN}^-$ ), dojde **katalytickým účinkem** této sloučeniny k rozkladu azidu („jod-azidová“ reakce)



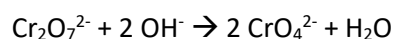
Modrý roztok se odbarvuje a šumí unikajícím dusíkem. Reakce umožní rozlišení  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  od síranů a siřičitanů.

#### DŮKAZY $\text{CrO}_4^{2-}$ a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Žluté rozpustné chromany přecházejí působením kyselin na oranžové dichromany



S alkalickými hydroxidy dochází ke vzniku žlutých chromanů



- 1/ Důkazy obou aniontů viz Důkazy  $\text{Cr}^{3+}$  str. 20.

#### DŮKAZY $\text{PO}_4^{3-}$

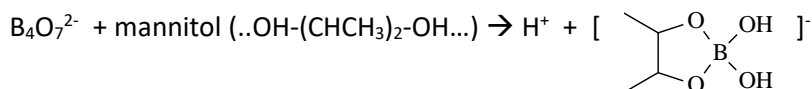
- 1/ Zkumavková reakce: 0,5 ml roztoku vzorku doplníme několika kapkami hořečnaté soluce ( $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$ ). Sráží se bílá krystalická sraženina hexahdrátu fosforečnanu hořečnatoamonného  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Sraženinu odfiltrujeme a promyjeme  $\text{H}_2\text{O}$ , kapkou  $\text{AgNO}_3$  se sraženina na filtru v přítomnosti iontů  $\text{PO}_4^{3-}$  zbarví žlutě.
- 2/ Zkumavková reakce: k 1 ml molybdenové soluce  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{HNO}_3$  přidáme 2 - 3 kapky vzorku. Po lehkém zahřátí vznikne žlutá sraženina molybdatofosforečnanu amonného  $(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ .

#### DŮKAZY $\text{BO}_2^-$

- 1/ Na porcelánové misce odpaříme 1 ml vzorku do sucha, necháme vychladnout, přidáme 5 ml ethanolu a opatrně po stěně misky přidáme několik kapek konc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Skleněnou tyčinkou směs

opatrně promícháme a zapálíme unikající těkavý ester kyseliny borité. Plamen je zabarven zeleně.

- 2/ Po ovlhčení kurkumového papírku roztokem vzorku jej pokápneme kapkou 3% HCl. Po vysušení se objeví světle červenohnědá skvrna, která pokápnutím 1M NaOH zezelená.
- 3/ Asi k 1 ml roztoku vzorku se přidá 1 kapka fenolftaleinu (vznikne světle malinové zbarvení). Po přidání mannitolu dochází k odbarvení roztoku. Pokles pH je způsoben tvorbou chelátů boritanů s mannitolem (1,2-polyol) (kondenzace) – vznikající středně silná kyselina neutralizuje zásaditý boritan



*Poznámka: Vzorek nesmí být příliš alkalický (koncentrovaný).*

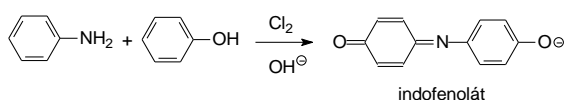
### DŮKAZY $\text{CO}_3^{2-}$

- 1/ Zkumavková reakce: k 0,5 ml vzorku přidáme několik kapek chromsírové směsi, roztok šumí unikajícím  $\text{CO}_2$ . Kapka barytové vody  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  na skleněné tyčince u ústí zkumavky zbledne vytvořením  $\text{BaCO}_3$ . Rušící anionty se oxidují na netěkavé produkty (např.  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  apod.). Reakce je pro uhličitany selektivní.
- 2/ Rozlišení uhličitany a hydrogenuhličitany: 3 kapky roztoku  $\text{HgCl}_2$  přidáme na kapkovací desce k několika kapkám vzorku. Vzniká červenohnědá sraženina zásadité soli  $\text{HgCO}_3 \cdot 3 \text{HgO}$ . Za přítomnosti  $\text{HCO}_3^-$  vznikne jen bílý zákal. Vzorek nesmí obsahovat jiné anionty.

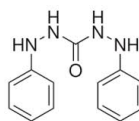
### DŮKAZY $\text{Cl}^-$

Z běžných chloridů jsou ve vodě nerozpustné  $\text{AgCl}$ ,  $\text{PbCl}_2$  a  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (viz reakce kationtů).

- 1/ Kapku vzorku okyselíme 15%  $\text{HNO}_3$ , přidáme 0,1M  $\text{AgNO}_3$ . Vzniklá bílá sraženina  $\text{AgCl}$  je dobře rozpustná ve zředěném amoniaku.
- 2/ Zkumavková reakce: 0,5 ml vzorku doplníme opatrně 15–20 kapkami koncentrované kyseliny sírové a malým množstvím  $\text{MnO}_2$ . Směs zvolna zahříváme. U ústí zkumavky umístěný filtrační papírek s kapkou 2M NaOH a kapkou roztoku fenolu s anilinem se po chvíli zbarví modře.



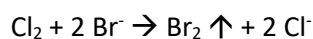
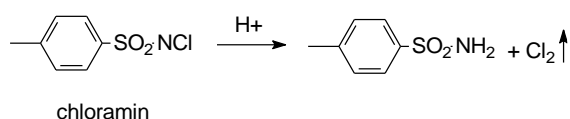
- 3/ Zkumavková reakce (*specifická reakce*): V porcelánovém kelímku přidáme k 0,5 ml vzorku po 3 kapkách nasyceného roztoku  $\text{KMnO}_4$  a 10%  $\text{CuSO}_4$ , odpaříme do sucha. Odparek smícháme s malým množstvím dichromanu draselného a s 5 kapkami 96%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a mírně zahřejeme. Vznikající dichlorid chromylu  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  ve formě hnědé páry zachytíme na filtračním papírku, který jsme ovlhčili 2M  $\text{NaOH}$ .  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  se rozloží na žlutý chroman, který dokážeme kapkou difenylkarbazidu (červenofialové zbarvení).



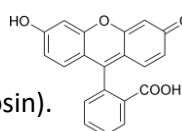
### DŮKAZY $\text{Br}^-$

Rozpustnost bromidů je obdobná jako rozpustnost chloridů. Bromidy podléhají oxidaci snadněji než chloridy.

- 1/ Zkumavková reakce: 0,5 ml vzorku okyselíme několika kapkami 96%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , doplníme 1 ml chloroformu a přidáváme po kapkách roztok chloraminu T, který uvolňuje elementární chlór, který oxiduje bromid. Protřepeme a sledujeme, zda se spodní vrstva nepolárního bezkyslíkatého rozpouštědla  $\text{CHCl}_3$  zbarví vznikajícím  $\text{Br}_2$  žlutě až hnědě.

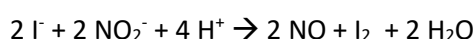


- 2/ Zkumavková reakce: 0,5 ml vzorku okyselíme 0,5 ml 96%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , přidáme 2 kapky nasyceného roztoku  $\text{KMnO}_4$ . Po lehkém zahřátí unikající páry bromu zbarví filtrační papírek s kapkou fluoresceinu červeně (vzniká eosin). Obdobně reagují jodidy.



### DŮKAZY $\text{I}^-$

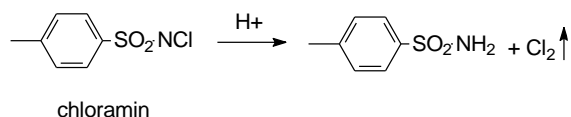
- 1/ Na kapkovací desku po kapkách dáme vzorek, 50% kyselinu octovou, dusitan sodný a škrobový roztok. Vytvoří se modré zbarvení komplexu jódu se škrobovým indikátorem. Nedochozí k oxidaci  $\text{Cl}^-$  ani  $\text{Br}^-$ ; dusitaný ve slabě kyselém prostředí selektivně oxidují jodidy na jód.



- 2/  $\text{Hg}^{2+}$  sráží červený  $\text{HgI}_2$ , v přebytku  $\text{I}^-$  se však vytvoří bezbarvý roztok  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ .

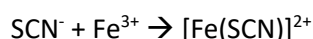


- 3/ Oxidace chloraminem T jako u  $\text{Br}^-$ . Vyloučí se  $\text{I}_2$ , který zbarví vrstvu chloroformu fialově. Jsou-li přítomny současně ionty  $\text{Br}^-$  a  $\text{I}^-$  vedle sebe, pak malým přídavkem chloraminu T se projeví fialové zbarvení, nadbytkem tohoto oxidačního činidla je jód oxidován na jodičnan a objeví se hnědožluté zbarvení  $\text{Br}_2$ .

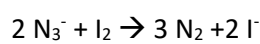


#### DŮKAZY $\text{SCN}^-$

- 1/ Kapka vzorku okyselená kapkou 3% HCl po přidání  $\text{FeCl}_3$  se krvavě zbarví rhodanoželezitanem (thiokvanoželezitý komplex)



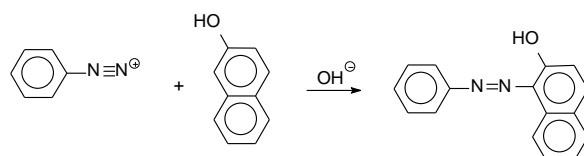
- 2/ Jod-azidová reakce „sulfidické síry“: na kapkovací desku dáme 1 kapku 0,5% azidu sodného, 0,01M  $\text{I}_2$  a škrobového roztoku. Za přítomnosti katalyzujícího  $\text{SCN}^-$  se modrý roztok odbarví a unikají bublinky  $\text{N}_2$  – jde o rozklad azidu („jod-azidová“ reakce)



Modrý roztok se odbarvuje a šumí unikajícím dusíkem (viz také thiosíraný).

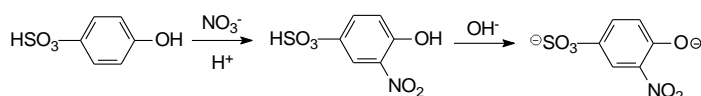
#### DŮKAZY $\text{NO}_2^-$

- 1/ Na kapkovací desku postupně nanese kapku 0,1M KI, 10%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  a kapku škrobového roztoku. Přidáním vzorku ihned vznikne modré zbarvení (srovnejte důkaz  $\text{I}^-$ ).
- 2/ K jedné kapce vzorku přidáme kapku 10% kyseliny octové, dále kyseliny sulfanilové a po chvíli kapku 1% roztoku 1-naftolu v 2M NaOH. Jsou-li přítomny ionty  $\text{NO}_2^-$ , vznikne červený roztok azobarviva (proběhla diazotace a kopulace). Reakce je specifická, ale má probíhat za nízké teploty (chlazení ledem).

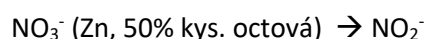


## DŮKAZY $\text{NO}_3^-$

- 1/ 5 kapek vzorku odpaříme v porcelánovém kelímku do sucha, necháme vychladnout, odparek pokapeme roztokem fenolsulfonové kyseliny. Směs promícháme tyčinkou a po chvíli opatrně naředíme vodou a zalkalizujeme amoniakem. Roztok je i ve stopách zbarven intenzivně žlutými nitrofenolsulfonáty.

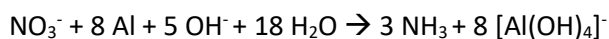
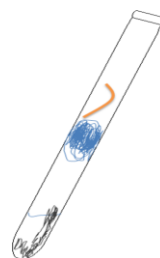


- 2/ Nejsou-li ve vzorku současně přítomny dusitany, lze dusičnany dokázat po jejich redukci na dusitany (diazotační a kopulační reakce jako u důkazu  $\text{NO}_2^-$ ). Redukci dusičnanů provedeme tak, že k 0,5 ml vzorku přidáme několik kapek 50% kyseliny octové, trochu práškového Zn a protřepeme. Po chvíli zfiltrujeme a ve filtrátu dokazujeme dusitany.



Jsou-li ve vzorku přítomny dusitany, je nutno je předem odstranit: v 1 ml vzorku rozpustíme cca 0,5 g močoviny a přidáme kapku 35%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Dusitany budou kvantitativně odstraněny, když vzorek nebude z roztoku jodidu draselného vylučovat jód.

- 3/ Důkaz redukcí na amoniak (Devardova reakce). Do zkumavky dáme 1 ml vzorku, špetku práškového hliníku a přelejeme 2 ml 2M NaOH. Na směs umístíme smotek buničiny/vaty tak, aby nenasál hydroxid. Na smotek opatrně vpravíme pH papírek smočený ve vodě, roztok zahřejeme, unikající amoniak zbarví žlutý indikátorový papírek zelenomodře.



**POZOR – STEJNĚ REAGUJÍ DUSITANY A AMONNÉ IONTY!**

## LABORATORNÍ CVIČENÍ 3. KLASICKÁ ORGANICKÁ ANALÝZA

### ÚVOD

Zásadní rozdíl od předchozí „anorganické analýzy“ (úlohy 1 a 2) je v omezeném počtu prvků, ze kterých se skládají organické sloučeniny. Jsou to prakticky pouze C, H, O, N, S, halogeny (F, Cl, Br, I). Důkaz těchto prvků je důležitý, ale k celkové analýze nestačí – v důsledku existence mnoha izomerů je nutno ještě prokázat reaktivní (charakteristické) skupiny, které daná molekula nese (alkohol, ester, amin...). Proto organická analýza zahrnuje dva kroky: 1/ elementární (prvkovou) analýzu: rozklad/převod na anorganickou formu (mineralizace) a potom 2/ důkazy funkčních skupin. Jednoduchou doplňovací zkouškou je 3/ zařazení do třídy rozpustnosti.

V tomto cvičení jsou procvičovány klasické chemické důkazy prvků a funkčních skupin organických látek (tzv. organická analýza), ve velké většině roztokové reakce.

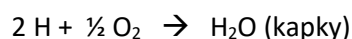
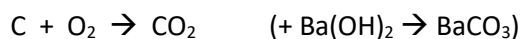
### DŮKAZY PRVKŮ (KVALITATIVNÍ ELEMENTÁLNÍ ANALÝZA)

K důkazu prvků v organických látkách se používá reakcí založených na oxidační nebo redukční **mineralizaci**, čímž se jednotlivé prvky převedou na ionty dokazatelné obvyklými reakcemi anorganické kvalitativní analýzy.

Mezi základní důkazy patří především důkaz uhlíku, vodíku, dusíku, halogenů a síry. Univerzální důkaz kyslíku termickým rozkladem se pro složitě uspořádání pokusu a zdlouhavost důkazu běžně neprovádí.

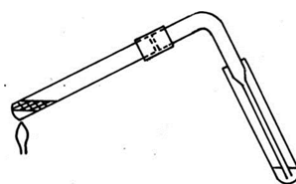
### UHLÍK A VODÍK

**Princip:** Žháním s práškovým oxidem měďnatým (katalyzátor) se oxiduje organicky vázaný uhlík na CO<sub>2</sub> a dokazuje se jako zákal uhličitanu barnatého jímáním do roztoku hydroxidu barnatého. Zároveň se oxiduje vodík na H<sub>2</sub>O.



**Činidla:** Oxid měďnatý, nasycený roztok hydroxidu barnatého (barytová voda)

**Postup:** Sypký vzorek se pomocí násypky vpraví do suché žíhačky a převrství se oxidem měďnatým. Kapalný vzorek se vpraví do žíhačky pipetkou nebo kapilárkou tak, aby se nepotřísnily stěny žíhačky, a opatrně se navrství oxid měďnatý, pokud možno bez promísení obou



vrstev. Nejdříve se postupně rozžhaví vrstva činidla, teprve potom se spaluje látka. Podmínkou úspěchu této zkoušky je reakce rozkladných produktů vzorku s rozžhaveným činidlem. Unikající plyny se zavedou do zkumavky s asi 1 ml barytové vody (viz obrázek). Bílý zákal nebo bílá sraženina je důkazem přítomnosti uhlíku v původní látce. Na chladnějších stěnách žíhačky kondenzující kapky vody jsou důkazem přítomnosti vodíku (u nesusušených vzorků neprovádíme).

*Pozn.: protože každá organická látka obsahuje uhlík, často jako důkaz uhlíku (důkaz organické látky) postačí černý zbytek v žíhačce při orientačních zkouškách.*

## DUSÍK, SÍRA A HALOGENY

**Princip:** Redukční mineralizace směsí kovového hořčíku a uhličitanu draselného

- 1/ za přítomnosti dusíku vzniká kyanid, který dokážeme jako berlínskou modř
- 2/ za přítomnosti síry vzniká sulfid, který dokážeme jako černý sulfid železnatý, resp. železitý nebo nitroprusidem sodným
- 3/ za přítomnosti halogenů vzniká halogenid, který dokážeme jako nerozpustnou stříbrnou sůl (rozlišení – viz dále)

**Činidla:** hořčík a uhličitan draselný směr 1 : 2, síran železnatý, 0,1M dusičnan stříbrný, 5% chlorid vápenatý, 3M kyselina chlorovodíková, 2M kyselina dusičná, 20% hydroxid sodný, 2M kyselina octová

**Postup:** Analyzovaná látka umístěná v žíhačce se převrství činidlem a poklepem na stěny žíhačky se vytvoří kanálek pro unikající plyny. Nejdříve se rozžhaví vrstva činidla, teprve potom analyzovaná látka. Po dokonalém vyžhání se ještě žhavá žíhačka vhodí do zkumavky s vodou (cca 10 ml). Prudkou změnou teploty žíhačka popraská a obsah se vylouží. Výluh se zfiltruje a připraví se pro další zkoušky.

- 1/ Důkaz kyanidu jako berlínské modři

K první části výluhu se přidá tuhý síran železnatý. Vzniká špinavě zelená sraženina zásaditých solí železa, která postupně tmavne (za přítomnosti sulfidu – síry v původním vzorku – vzniká ihned černá sraženina směsi sulfidů železa). Okyselením zředěnou kyselinou chlorovodíkovou vzniká typicky modrá sraženina berlínské modři. V přítomnosti síry se černá sraženina po okyselení kyselinou chlorovodíkovou rozpustí a uvolňuje se smrdutý sirovodík, takže sulfidy důkaz dusíku jako kyanidu, resp. jako berlínské modři potom neruší. Sníží se však citlivost důkazu: reakční směs je zbarvena jen světle zeleně a sraženina bývá málo zřetelná nebo vzniká koloidní roztok. V tom případě lze sraženinu zakoncentrovat na bílém filtračním papíře, kde je modrá barva zřetelnější.  $\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+} + 6 \text{CN}^- \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^-$

- 2/ Důkaz sulfidu

Viz předchozí důkaz kyanidu – nerozpustná sraženina sulfidu těžkého kovu: za přítomnosti sulfidu výluh po přidání železnatých iontů reaguje za vzniku černé sraženiny  $\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{FeS}$

Citlivější je reakce další části filtrátu s nitroprusidem sodným: několik kapek čerstvě připraveného činidla v přítomnosti sulfidické síry vytvoří purpurově červenou až fialovou barvu  $S^{2-} + [Fe(CN)_5NO]^{2-} \rightarrow [Fe(CN)_5NOS]^{4-}$

### 3/ Důkaz halogenidů

#### Fluoridy

Důkaz přítomnosti fluoridu se provede okyselením jiné části výluhu zředěnou kyselinou octovou a přidáním roztoku chloridu vápenatého; vzniká bílá sraženina nerozpustného fluoridu vápenatého  $CaF_2$ .

#### Chloridy, bromidy a jodidy

**Princip:** Organicky vázaný chlór, bróm nebo jód se zmineralizuje na halogenid, který se dokáže jako halogenid stříbrný. Rozlišení brómu a jódu se provede oxidací elementárním chlórem.

**Činidla:** 0,1M dusičnan stříbrný, chloroform, 5% chloramin T, 2M kyselina dusičná, 2M kyselina sírová, 2M vodný roztok amoniaku

#### Postup:

- Pokud vzorek obsahuje dusík nebo síru: vzorek se smísí se stejným množstvím práškového oxidu vápenatého, vpraví se do žihačky, ještě se převrství vrstvou  $CaO$  a důkladně se vyžihá. Obsah žihačky se vylouží vodou, výluh se zfiltruje
- Neobsahovala-li látka dusík ani síru, použijeme původní zfiltrovaný mineralizační výluh

Filtrát se rozdělí na dvě části. První díl se okyselí 2M  $HNO_3$  a přidá se roztoku dusičnanu stříbrného. (V případě, že přidávkem  $AgNO_3$  vznikne hnědočerná sraženina sulfidu stříbrného, roztok ve zkumavce krátce povaříme, tím sulfidy i kyanidy odstraníme). Zůstane-li v čirém roztoku bílá až žlutá sraženina, příp. je zřejmá opalescence nerozpustné stříbrné soli, je to důkaz halogenidů. Pak provedeme rozlišení halogenidů:

- K přímému důkazu **chlóru** se využije rozpustnost zbylé sraženiny  $AgCl$  ve 2M amoniaku (vznik aminkomplexu). Následným okyselením dusičnou kyselinou se vyloučí zpět nerozpustný chlorid stříbrný, který stáním na vzduchu postupně tmavne (fotoreakce). Bromid stříbrný se rozpouští jen částečně, jodid stříbrný je v amoniaku nerozpustný.

Rozlišení **brómu** a **jódu** se provede v jiné části výluhu

- k jiné části filtrátu se přidá zředěná sírová kyselina, dále asi 1 ml chloroformu nebo tetrachlórmetanu a po kapkách za protřepávání roztok Chloraminu T. Vrstva organického rozpouštědla (spodní vrstva) se barví žlutě až hnědě (důkaz brómu), růžově až fialově (důkaz jódu).

## KYSLÍK

### 1/ Jódová zkouška

**Princip:** Odlišná barva roztoku jódu v kapalných látkách kyslíkatých a bezkyslíkatých.

**Činidlo:** jód

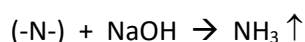
**Postup:** K velmi malému krystalku jódu na hodinovém sklíčku se přidá kapka vzorku. Přítomnost bezkyslíkaté látky se projeví vznikem roztoku fialové barvy. V kyslíkatých sloučeninách se jód rozpouští hnědě (žlutě).

*Poznámka: zkouška se provádí pouze s kapalnými vzorky, a ještě za předpokladu, že prvkovou analýzou nebyla dokázána přítomnost dusíku, síry nebo jódu (za přítomnosti těchto prvků dochází k chybným výsledkům). Důkaz je výhodný pro rozlišení kapalných látek třídy rozpustnosti N (výšemolekulární kyslíkaté sloučeniny od nenasycených uhlovodíků).*

## DUSÍK 2 – DŮKAZ NATRONOVÝM VÁPNEM

1/ Důkaz dusíku vytěsněním amoniaku natronovým vápnem

**Princip:** Působením silné alkálie uvolňují dusíkaté látky s vazbou dusíku podobnou amoniaku plynný amoniak nebo těkavý amin,



kteřý se dokáže reakcí s jodortuňtanem (Nesslerovým činidlem) za vzniku hnědé sraženiny amidjodortuňtaného komplexu  $[Hg(NH_2)I]$ .

**Činidla:** natronové vápno (směs hydroxidu sodného a vápenatého s uhličitanem), jodortuňtan sodný (Nesslerovo činidlo)

**Postup:** Vzorek se rozetře se stejným množstvím natronového vápna, nasypkou se vpraví do žihačky a převrství natronovým vápnem. Kapalný vzorek se nakape na natronové vápno již umístěné v žihačce a znovu se převrství činidlem. Směs se žihá a unikající amoniak se indikuje zvlhčeným pH papírkem (zelenomodré zbarvení) nebo visutou kapkou Nesslerova činidla na skleněné tyčince (hnědé zbarvení).

*Poznámka: zkouška není univerzální, negativní výsledek nevylučuje přítomnost dusíku (nereagují azo-, nitro-, nitrososloučeniny).*

## HALOGENY 2 – BEILSTEINOVA ZKOUŠKA

1/ Důkaz s mědí (Beilsteinova zkouška) - chlór, bróm, jód

**Princip:** převedení organicky vázaného halogenu na těkavý halogenid měďnatý, který barví plamen zeleně.

**Postup:** měděný drátek vyklepaný na konci do lopatičky se zbaví nečistot (nesmí barvit plamen) několikanásobným ponořením do zkumavky s koncentrovanou kyselinou dusičnou a žiháním v oxidační části plamene. Na tuto lopatičku se potom vpraví vzorek a vloží se do okraje nesvítivého plamene. Za přítomnosti halogenů ve vzorku se barví plamen zeleně (zelenomodře).

*Poznámka: zkouška má orientační charakter. Přítomnost halogenů ve vzorku je vyloučena negativní Beilsteinovou zkouškou, naproti tomu pozitivně mohou reagovat i enoly, oximy, močovina nebo thiomčovina (tyto látky barví plamen).*

## ROZPUSTNOST

I když rozpustnost látky se může zdát být ne-chemickou vlastností dané sloučeniny, v termodynamickém smyslu je proces rozpouštění chemickou reakcí – proto nás výsledek zkoušky rozpustnosti informuje o vlastnostech látky – o její polaritě, velikosti molekuly (případně asociaci) a hydrofilním anebo hydrofobním případně acidobazickém charakteru, což je výslednicí druhu a počtu přítomných funkčních skupin.

Při zařazování látek do příslušných tříd rozpustnosti se pracuje kromě solvatačních rozpouštědel (voda a ether) také s 3 - 5% vodnými roztoky hydroxidu sodného, hydrogenuhličitanu sodného, kyseliny chlorovodíkové a s koncentrovanou kyselinou sírovou. Tyto roztoky a koncentrovaná kyselina sírová bývají kvůli své acidobazické povaze nazývány "reaktivními rozpouštědly".

Označení typu rozpustnosti písmeny S, A, B, M, N, I představuje začáteční písmena mezinárodně vžitě nomenklatury: S = *soluble* = rozpustný, A = *acid* = kyselý, B = *basic* = zásaditý, M = *miscellaneous* = rozmanitý, N = *neutral* = neutrální, I = *inert* = nereaktivní.

Je třeba dodat, že praktické provedení pokusu (poměr množství analyzované látky ke konečnému objemu reakční směsi) je otázkou dohody: je zřejmé, že rozpustnost (reaktivita) každé sloučeniny má své meze.

**Postup:** K asi 20 mg dobře rozetřené tuhé látky v konické zkumavce nebo v mikrozkuhavce anebo k 1 kapce kapaliny se přidá 0,3 ml rozpouštědla nebo vodného roztoku činidla, resp. koncentrované kyseliny sírové. Směs se **nezahřívá** a po **protřepání** se hodnotí výsledek jako pozitivní tehdy, když se látka rozpustí nebo zreaguje za tvorby čirého roztoku. V případě neúplného rozpouštění se hodnotí výsledek jako negativní.

*Poznámka: Je-li dostatek vzorku, doporučuje se pro snazší rozhodování nejdříve s kapalným vzorkem a vodou v poměru 1 : 1 vyzkoušet, zda je zkoumaná kapalina lehčí nebo těžší než voda. Tímto jednoduchým pokusem v rámci orientačních zkoušek se zjistí, zda máme vrstvu nerozpuštěné kapaliny při zjišťování její rozpustnosti hledat v horní nebo dolní vrstvě.*

### POZNÁMKY KE KLASIFIKACI DO SKUPIN M, I, N

#### Zkoušky s koncentrovanou kyselinou sírovou

U zkoušky s koncentrovanou kyselinou sírovou se hodnotí jako pozitivní výsledek zřetelná reakce, i když nevede k tvorbě čirého roztoku (nebere se v úvahu zahřátí reakční směsi nebo začínající hnědnutí –

karbonizace látky). Pro zařazení do skupin M, N nebo I musíme znát výsledek prvkové analýzy – v případě, že látka obsahuje kromě uhlíku ještě některý z následujících prvků – vodík, kyslík nebo halogen, zkouší se u ní reakce s koncentrovanou kyselinou sírovou (viz *Tabulka rozpustnosti* str. 40).

V případě, že látka obsahuje ještě některý další prvek, např. dusík, síru, fosfor atd., zkouška s kyselinou sírovou se neprovádí a látka se zařadí do skupiny M. V případě, že látka obsahuje jód nebo bróm, neprovádí se zkouška s koncentrovanou kyselinou sírovou (došlo by k reakci a nesprávnému zařazení) a připustí se možnost tříd rozpustnosti N nebo I.

### Rozlišení ve skupině N

Pro rozlišení nenasycených uhlovodíků od kyslíkatých sloučenin v obsáhlé skupině N je 1/ důležitý důkaz kyslíku a 2/ jak jednotlivé typy sloučenin patřících do této skupiny reagují s koncentrovanou kyselinou sírovou:

- a) primární a sekundární alkoholy se esterifikují
- b) terciární alkoholy dehydratují a potom reagují jako nenasycené uhlovodíky
- c) nenasycené uhlovodíky kyselinu sírovou adují na násobnou vazbu za vzniku esterů kyseliny sírové
- d) ethery, aldehydy, ketony, estery, anhydridy a laktony reagují s koncentrovanou kyselinou sírovou jako zásady, takže probíhá reakce za vzniku oxoniových solí.

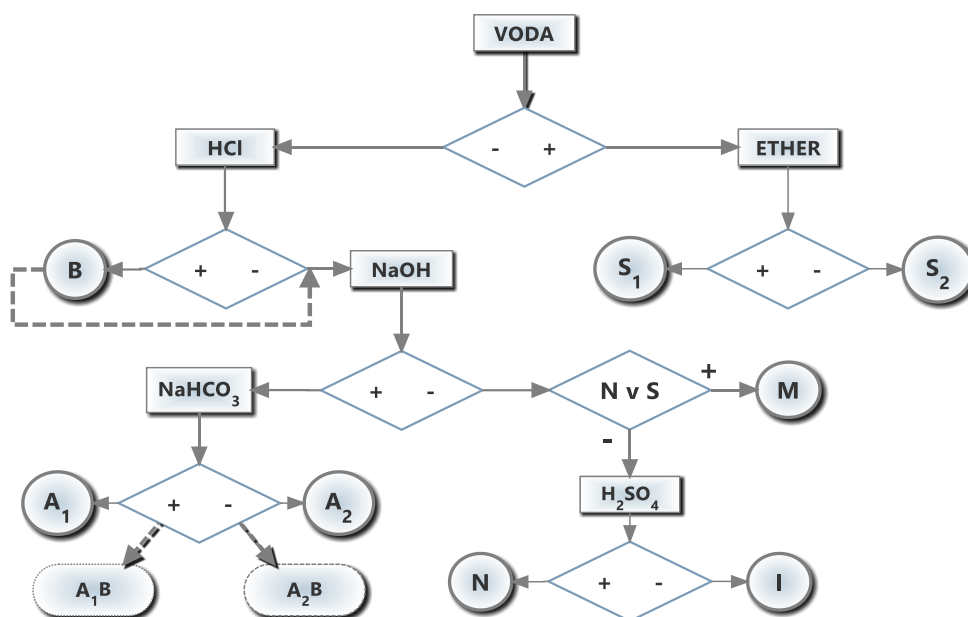


Tabulka rozpustnosti (mísitelnosti) jednotlivých tříd

Rozpouštědlo/činidlo						
voda	ether	NaOH	NaHCO <sub>3</sub>	HCl	konc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
✓	✓					S <sub>1</sub>
✓	✗					S <sub>2</sub>
✗		✓	✓	✗		A <sub>1</sub>
✗		✓	✗	✗		A <sub>2</sub>
✗		✓	✓	✓		A <sub>1</sub> B
✗		✓	✗	✓		A <sub>2</sub> B
✗		✗		✓		B
✗		✗		✗		M
✗		✗		✗	✓	N
✗		✗		✗	✗	I

✓ rozpustný ✗ nerozpustný

DOPORUČENÝ ZPŮSOB URČENÍ TŘÍDY ROZPUSTNOSTI



Typické organické látky podle tříd rozpustnosti

<b>S<sub>1</sub></b> <b>(monofunkční sloučeniny do C5)</b>		<b>ROZPUSTNÉ VE VODĚ</b>
<b>neutrální</b>	aldehydy, ketony, alkoholy, estery, některé amidy (kromě formamidu a acetamidu)	
<b>kyselé</b>	karboxylové kyseliny, některé fenoly	
<b>zásadité</b>	nízkomolekulární alifatické aminy, některé dusíkaté heterocykly	
<b>S<sub>2</sub></b> <b>(silně polární monofunkční, difunkční a polyfunkční sloučeniny)</b>		
<b>neutrální</b>	aminosulfonové kyseliny, cukry, formamid nebo acetamid	
<b>kyselé</b>	sulfonové kyseliny, polykarboxylové kyseliny, thiomčovina, amoniové soli organických zásad	
<b>zásadité</b>	polyaminy, polyaminy, alkalické soli organických kyselin, aminoalkoholy	
<b>A<sub>1</sub></b>		
<b>Silně kyselé látky</b>	aromatické karboxylové kyseliny, silně negativně substituované fenoly, aminosulfonové kyseliny	
<b>A<sub>2</sub></b>		
<b>Slabě kyselé látky</b>	fenoly a výšemolekulární alifatické karboxylové kyseliny, enoly, thioly, thiofenoly, nesubstit. a monosubstit. sulfonamidy, imidy, oximy, primární a sekundární nitrosloučeníny	
<b>B</b>		
<b>Zásadité látky</b>	aminy (zejména aromatické) a dusíkaté heterocykly (např. alkaloidy)	
<b>A<sub>1</sub>B A<sub>2</sub>B</b>		
<b>Amfoterní látky</b>	aminokyseliny, aminofenoly, aminosulfonamidy	
<b>M</b>		
<b>Neutrální látky</b>	neutrální aminy (diaryl- a triarylaminy), vysokomolekulární amidy, terciární nitro- a nitrosloučeníny, azosloučeníny, disubstituované sulfonamidy, ve vodě nerozpustné soli, sulfony	
<b>N</b>		
<b>Neutrální látky</b>	výšemolekulární aldehydy, ketony, estery, alkoholy, nenasycené uhlovodíky	
<b>I</b>		
<b>Inertní látky</b>	nasycené uhlovodíky včetně aromatických (kyslíkatá výjimka = diarylethery)	

### HALOGENY

Rozlišení reaktivity halogenu reakcí s alkoholickým roztokem  $\text{AgNO}_3$

**Činidla:** 2% ethanolický roztok  $\text{AgNO}_3$ , konc. ethanol

**Postup:** vzorek se rozpustí v ethanolu a přidá se 0,5 ml ethanolického roztoku dusičnanu stříbrného. Pozoruje se vznik sraženiny, a to:

- reagují za chladu - halogenidy karboxylových a arylsulfonových kyselin, jodalkany, všechny typy arylmethylhalogenidů,  $\beta$ - a  $\gamma$ -halogenderiváty nenasycených uhlovodíků, terciární alkylbromidy a alkyljodidy
- reagují za tepla - halogenalkany s výjimkou již uvedených typů a monotopických polychloridů, které nereagují vůbec
- nereagují - monotopické polychloridů, ryze aromatické halogensloučeniny,  $\alpha$ -halogenderiváty nenasycených uhlovodíků

### ALKOHOLY (SKUPINA -OH NA ALIFATICKÉM ŘETĚZCI)

Nízkomolekulární alkoholy se ve vodě rozpouštějí (třída rozpustnosti  $S_1$ ). Výšermolekulární jsou nerozpustné ve vodě – esterifikují se s konc. kyselinou sírovou (třída rozpustnosti N). Polyoly jsou ve vodě rozpustné látky, které se pro svou polaritu nerozpouštějí v etheru (třída rozpustnosti  $S_2$ ). Primární alkoholy ( $-\text{CH}_2\text{-OH}$ ) a sekundární alkoholy ( $=\text{CH-OH}$ ) mají redukční vlastnosti.

Reakce primárních a sekundárních alkoholů

**Činidla:** tetrajodortuňtan draselný (Nesslerovo činidlo)

**Postup:** Vzorek se povaří asi s 0,5 ml Nesslerova činidla. Za přítomnosti primárních a sekundárních alkoholů vznikne žlutohnědá sraženina, která po chvíli šedne.

Důkaz a rozlišení primárních a sekundárních alkoholů

**Činidla:** 5% dichroman draselný, 2M kyselina sírová, vodný nebo ethanolický roztok 2,4-dinitro-fenylhydrazinu, nasycený fuchsin odbarvený siřičitanem (Schiffovo činidlo)

**Postup:** K 0,5 ml vzorku ve zkumavce se přidá 5 ml roztoku dichromanu a 2 ml zředěné kyseliny sírové. Zkumavka se uzavře zátkou s otvorem, ve kterém je umístěna zahnutá trubička. Ústí trubičky směřuje do druhé zkumavky, reakční směs se zahřívá nad kahanem a destilát se jímá do asi 1 ml destilované vody.

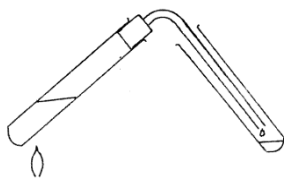
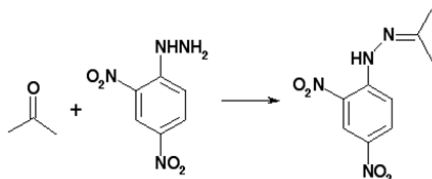
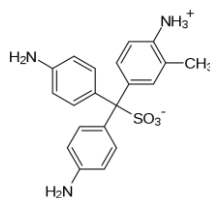


Schéma jednoduché aparatury pro důkaz primárních a sekundárních alkoholů

a) K prvnímu podílu destilátu se přidá roztok 2,4-dinitrofenylhydrazinu. Za přítomnosti aldehydu nebo ketonu (vzniklého oxidací primárního nebo sekundárního alkoholu) se vysrážejí žluté nebo oranžové krystalky příslušného hydrazonu.

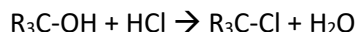


b) Byla-li zkouška a) pozitivní, přidá se ke druhému dílu destilátu 0,5 ml Schiffova činidla. Schiffova reakce probíhá pouze v kyselém prostředí (pH = 3), proto se směs podle potřeby okyselí kyselinou sírovou na žádané pH a protřepe se ve zkumavce. Za přítomnosti aldehydu (oxidačního produktu primárního alkoholu v původním vzorku) vznikne fialové zbarvení. Ketony (tj. oxidační produkty sekundárních alkoholů) nereagují.



### Rozlišení alkoholů – reakce s Lucasovým činidlem (ZnCl<sub>2</sub> + konc. HCl)

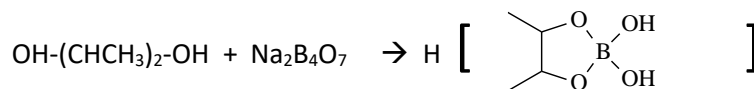
Reakce je založena na tvorbě alkylchloridů v silně kyselém prostředí



Rychlost této reakce je klíčová pro rozlišení typu alkoholů. Ihned reagují terciární alkoholy, pomalu sekundární (2–5 minut) a primární vůbec ne. Pozitivní reakce se projeví zákalem ve vodě nerozpustného alkylchloridu.

### Důkaz polyolů

Je založen na tvorbě chelátů s kyselinou boritou (kondenzace) – vzniklá kyselina neutralizuje zásaditý tetraboritan disodný



**Činidla:** tetraboritan sodný, fenolftalein

**Postup:** Asi k 0,5 ml nasyceného roztoku tetraboritanu se přidá 1 kapka fenolftaleinu (vznikne malinové zbarvení) a sleduje se, zda přidáním vzorku dochází k odbarvení.

*Poznámka:* Vzorek nesmí být kyselý.

## FENOLY (SKUPINA -OH NA AROMATICKÉM JÁDŘE)

Fenoly jsou aromatické hydroxysloučeniny s jednou nebo několika hydroxyskupinami kyselého charakteru: míra kyselosti je dána povahou substituentů na aromatickém jádře. Prakticky ji posuzujeme u fenolů, které jsou většinou nerozpustné ve vodě, reakcí s 5% NaOH a 5% NaHCO<sub>3</sub> (třída rozpustnosti A<sub>2</sub>, méně A<sub>1</sub>). Nesubstituovaný fenol, vícemocné fenoly a některé aminofenoly jsou ve vodě rozpustné (třída rozpustnosti S<sub>1</sub>).

Některé analytické reakce jsou analogické reakcím alkoholů (acylace). Přítomnost aromatického jádra zvyšuje kyselost vodíku, hydroxy-skupina zase aktivuje jádro (substituční a kopulační reakce). Vícemocné fenoly a aminofenoly mají redukční charakter.

### Reakce s hexakynoželezitanem a železitými ionty

**Činidla:** 15% chlorid železitý, 1% hexakynoželezitan draselný

**Postup:** Na filtrační papír se kápne 1 kapka vzorku, 1 kapka roztoku chloridu železitého a 1 kapka hexakynoželezitanu draselného. Za přítomnosti fenolu vzniká tmavě modrá skvrna berlínské modři KFe<sup>III</sup>[Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>] (viz důkazy Fe<sup>3+</sup>).

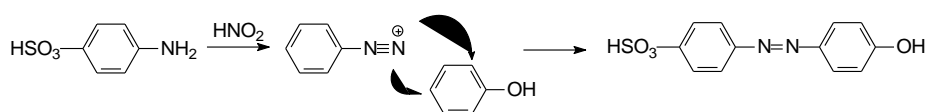
*Poznámka:* Je nutné provést vždy i slepý pokus, protože samo činidlo časem zelená.

### Reakce s diazoniovou solí

**Činidla:** 0,3% kyselina sulfanilová v 8% kyselině chlorovodíkové, dusitan sodný, 20% hydroxid sodný

**Příprava činidla:** Těsně před provedením reakce se smísí 5 ml roztoku kyseliny sulfanilové s 0,5 ml čerstvě připraveného 5% roztoku dusitanu sodného (za chlazení ledem).

**Postup:** Na kapkovací desce nebo filtračním papíře se ke kapce činidla přidá 1 kapka ethanolického roztoku vzorku a kapka roztoku hydroxidu. Fenoly s volnou *p*-polohou nebo alespoň jednou *o*-polohou poskytnou žluté až červené azobarvivo.



### Oxidace vícemocných fenolů a aminofenolů v alkalickém prostředí

**Činidla:** 20% hydroxid sodný

**Postup:** Ke vzorku se přidá roztok hydroxidu sodného. Vzniká hnědé až fialové zbarvení chinoidních rozkladných produktů.

*Poznámka:* 1,3- dihydroxybenzeny reagují méně ochotně než 1,2- a 1,4- dihydroxysubstituované deriváty.

## KARBONYLOVÉ SLOUČENINY (SKUPINA -C=O, -COH)

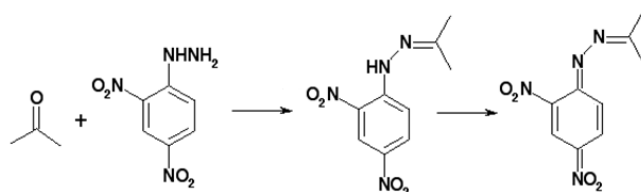
Látky s karbonylovou funkční skupinou C=O jsou aldehydy a ketony. Mají neutrální charakter a nacházejí se ve třídě rozpustnosti S<sub>1</sub> (nízkomolekulární) nebo N (výšemolekulární). Jsou též typickou součástí cukrů (třída rozpustnosti S<sub>2</sub>).

Charakteristickou reakcí pro karbonylové sloučeniny jsou kondenzační reakce (např. reakce s 2,4-dinitrofenylhydrazinem – viz také oxidace alkoholů). Aldehydy jsou reaktivnější než ketony; na rozdíl od ketonů mají redukční schopnosti. Důkazové reakce pro ketony jsou nepřímé – potvrdí-li se karbonyl a následně vyloučí aldehyd, předpokládáme keton.

### Reakce s 2,4-dinitrofenylhydrazinem (2,4-DNPH)

**Činidla:** 2,4-dinitrofenylhydrazin, nasycený ethanolický roztok, hydroxid sodný 20%

**Postup:** Na filtrační papír se nanese 1 kapka vzorku, kapka činidla a nakonec kapka hydroxidu. Za přítomnosti karbonylu vzniká fialové zbarvení.



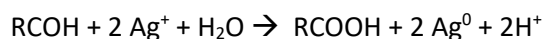
## ALDEHYDY

### Reakce se stříbrnými ionty (Tollensova reakce)

**Činidla:** 0,1M dusičnan stříbrný, 20% hydroxid sodný, amoniak

Příprava činidla: před upotřebením se smísí v malé zkumavce roztoky dusičnanu stříbrného a hydroxidu sodného v poměru 1:1 a přidává se po kapkách koncentrovaný amoniak za intenzivního protřepávání, až se vyloučený oxid stříbrný právě rozpustí.

**Postup:** Několik kapek vodného nebo ethanolického roztoku vzorku se přidá k 1 ml činidla a ponechá se v klidu, případně se mírně zahřeje. Směs ztmavne a po chvíli se na stěnách zkumavky vytvoří stříbrné zrcadlo. Proběhne-li reakce příliš rychle, neutvoří se zrcadlo, ale černá sraženina.

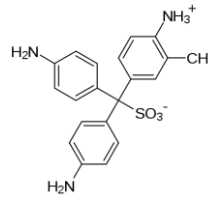


*Poznámka: Kromě aldehydů reagují pozitivně i jiné oxidovatelné látky jako aminofenoly, polyfenoly, některé organické aminy, organické deriváty hydrazinu a hydroxylaminu, redukující cukry a jiné.*

### Reakce s fuchsinem odbarveným siřičitanem (Schiffova reakce)

**Činidla:** fuchsin odbarvený siřičitanem (Schiffovo činidlo)

**Postup:** Ke kapce činidla v malé zkumavce se přidá vzorek okyselený na pH asi 3. Za přítomnosti aldehydu vzniká modrofialové zbarvení.



### KARBOXYLOVÉ KYSELINY (SKUPINA -COOH)

Karboxylové kyseliny jsou látky kyselého charakteru (ve vodě rozpustné kyseliny lze potvrdit univerzálním pH papírkem).

Nízkomolekulární kyseliny patří do třídy rozpustnosti  $S_1$ , výšmolekulární do třídy rozpustnosti  $A_1$  nebo  $A_2$ . Alifatické dikarboxylové kyseliny jsou v důsledku přítomnosti dvou hydrofilních karboxylů nerozpustné v etheru - třída rozpustnosti  $S_2$ . Aromatické dikarboxylové kyseliny jsou naproti tomu ve vodě nerozpustné.

Analytické reakce karboxylových kyselin jsou založeny na

- disociaci karboxylů (tvorba solí)
- reaktivitě hydroxylové skupiny karboxylů (esterifikace, tvorba chloridu a následná hydroxamová reakce)
- rozklad karboxylů (dekarboxylace)

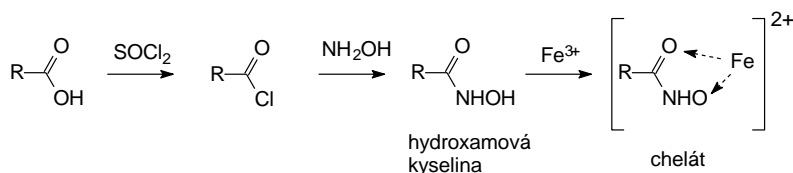
### Hydroxamová reakce (vznik železitých solí hydroxamových kyselin)

**Činidla:** thionylchlorid, nasycený ethanolický roztok chloridu hydroxylamonného, 10% ethanolický roztok hydroxidu sodného, 15% chlorid železitý, 3M kyselina chlorovodíková

#### Převedení na acylchlorid

Postup pro kapalný vzorek: K 5 kapkám vzorku ve zkumavce se přidá 5 kapek thionylchloridu a asi 3 minuty se protřepává (pracujeme v digestoři!)

Postup pro tuhý vzorek: K několika krystalkům látky ve zkumavce se přidá 1 ml thionylchloridu a 10 minut se (v digestoři) zahřívá na vodní lázni.



**Postup:** K čerstvě připravenému acylchloridu se přidá asi 1 ml roztoku chloridu hydroxylamonného a zalkalizuje se hydroxidem do slabě alkalické reakce. Mírně se povaří a po chvíli okyselí zředěnou kyselinou

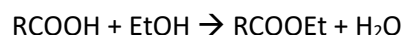
chlorovodíkovou a přidají se 2 – 3 kapky chloridu železitého. V pozitivním případě vzniká červené, červenohnědé až fialové zbarvení.

*Poznámka: Analogicky probíhá reakce u derivátů karboxylových kyselin (anhydridy, laktony, estery, amidy). Tyto reagují s hydroxylaminem bez převedení na chlorid.*

### Esterifikace

**Činidla:** konc. ethanol, konc. kyselina sírová, NaOH

**Postup:** Vzorek se smísí s 1 ml ethanolu, 5 kapkami kyseliny sírové a směs se zahřeje na vodní lázni. Po ochlazení, neutralizaci hydroxidem na acidobazický indikátor a zředění se projeví ovocná vůně esteru.



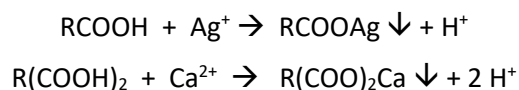
*Poznámka: Reakce je vhodná pouze pro nízkomolekulární kyseliny. Obdobně reagují anhydridy a laktony kyselin.*

### Tvorba solí

**Činidla:** 0,1M NaOH, 0,1M dusičnan stříbrný, 5% chlorid vápenatý

**Postup:** Roztok nebo suspenze vzorku ve vodě se opatrně neutralizuje hydroxidem na pH 7 – 8 na univerzální indikátorový papírek. Reakční směs se rozdělí na dvě části:

1. K první části se přidá roztok dusičnanu stříbrného - vznik bílé nerozpustné stříbrné soli je důkazem karboxylu.
2. Vznikne-li po přidání roztoku chloridu vápenatého ke druhé části rovněž bílá sraženina, jedná se o dikarboxylovou kyselinu.



*Poznámka: Neutrální prostředí je důležitou podmínkou správného posouzení výsledku reakce.*

### ESTERY (SKUPINA -COOR, -COAr)

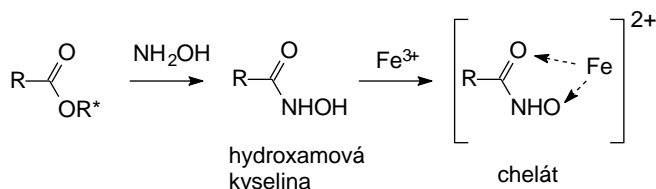
Estery jsou látky neutrálního charakteru. Nízkomolekulární patří do třídy rozpustnosti S<sub>1</sub>, ostatní jsou látky ve vodě nerozpustné - třída rozpustnosti N. Nízkomolekulární estery snadno hydrolyzují a reagují ve vodném roztoku kysele.



### Hydroxamová reakce

**Činidla:** nasycený ethanolický roztok chloridu hydroxylamonného, 10% ethanolický roztok hydroxidu sodného, 15% chlorid železitý, 3M HCl

**Postup:** Reakce se provádí postupem uvedeným v předchozí kapitole u karboxylových kyselin, jen s tím rozdílem, že se vypustí reakce s thionylchloridem - hydroxamová kyselina vznikne přímo reakcí esteru s hydroxylaminem.

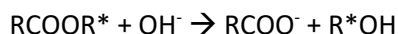


*Poznámka: Bez převedení na chlorid, stejně jako estery, reagují i jiné deriváty kyselin (anhydridy, laktony, halogenidy atd.).*

### Hydrolyza esterů

**Činidla:** 80% ethanol, 0,1M hydroxid sodný, fenolftalein

**Postup:** Vzorek se rozpustí v ethanolu, přidá se 1 kapka fenolftaleinu a tolik hydroxidu (přidáváme po kapkách), až vznikne růžové zbarvení. Směs se zahřeje. Za přítomnosti esteru dojde k odbarvení fenolftaleinu, protože se spotřebuje bazický  $\text{OH}^-$



*Poznámka: Reakce má význam v tom případě, kdy analyzovaná látka sama není kyselá. Reakce je společná pro acylhalogenidy a halogensloučeniny, které se hydroxidem sodným hydrolyzují, anhydridy a laktony.*

### ETHERY (R - O - R, R - O - Ar)

Ethery jsou hydrofobní, nepatrně polární neutrální kyslíkaté sloučeniny. Jsou ve vodě nerozpustné (třída rozpustnosti N a I). Štěpení etherové vazby probíhá obtížně a navíc pouze v případě alkyletherů, diarylethery jsou prakticky nereaktivní; lze je prokázat spektroskopicky silnou C-O vibrací  $1230 - 1270 \text{ cm}^{-1}$ .

### Ferrový test

**Činidla:** síran amonno-železitý nebo  $\text{FeCl}_3$ , pevný KSCN

**Postup:** Do jednoho důlku kapkovací destičky (zkumavky) se vnesou krystalky železité soli a thiokyanatanu, rozetrou se koncem skleněné tyčinky. Tato tyčinka s ulpělými krystalky se pak ponoří do důlku (zkumavky) s kapalným vzorkem nebo vzorkem rozpuštěným v toluenu. Pozitivní reakce se projeví intenzivní červenofialovou barvou komplexu  $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$ .

*Poznámka: Tento test není specifický pro ethery, reagují všechny látky s kyslíkatou funkční skupinou. Lze jej použít i pro odlišení kyslíkatých a bezkyslíkatých uhlovodíků.*

## AMIDY (SKUPINA $-\text{CONH}_2$ , $-\text{CONH}-$ , $-\text{CON}=\text{}$ )

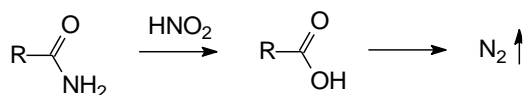
Amidy jsou neutrální deriváty karboxylových kyselin. Rozpustné ve vodě patří do třídy rozpustnosti  $S_1$  (s výjimkou amidu kyseliny mravenčí a octové – třída rozpustností  $S_2$ ), výšemolekulární do třídy M. Imidy a sulfonamidy (nesubstituované a monosubstituované) vzhledem k reakci s 5% NaOH patří do třídy rozpustnosti  $A_2$ .

Amidy jsou dokazatelné jako amoniak (viz prvková analýza) resp. u lehce hydrolyzovatelných amidů je kromě amoniaku produkována karboxylová kyselina.

### Reakce s kyselinou dusitou – uvolnění dusíku

**Činidla:** pevný dusitan sodný, 3M kyselina chlorovodíková

**Postup:** K asi 1 ml zředěné kyseliny chlorovodíkové se přidá malé množství pevného dusitanu sodného a po vyšumění plynů několik krystalků vzorku. Unikají bublinky elementárního dusíku.

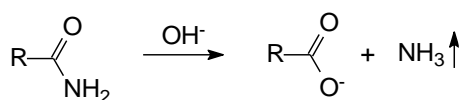


*Poznámka: Podobně reagují primární alifatické aminy.*

### Alkalická hydrolyza – uvolnění amoniaku

**Činidla:** 20% roztok hydroxidu sodného

**Postup:** Vzorek se povaří s 1 ml roztoku hydroxidu sodného. Unikající amoniak zbarví univerzální indikátorový papírek (předem navlhčený destilovanou vodou) modře.



*Poznámka: U těžko hydrolyzovatelných amidů je zkouška negativní.*

## AMINY (SKUPINY -NH<sub>2</sub>, -NH-, -N= )

Aminy jsou dusíkaté, většinou zásadité organické sloučeniny. Míra zásaditosti je dána typem aminu, druhem a umístěním substituentů.

Aminy rozpustné ve vodě (třída rozpustnosti S<sub>1</sub>) a polyaminy (třída rozpustnosti S<sub>2</sub>) jsou zřetelně zásadité. Výšemolekulární aminy nerozpustné ve vodě reagují s 5% HCl (třída rozpustnosti B) s výjimkou tzv. neutrálních aminů (třída rozpustnosti M). Ke společnému důkazu všech typů aminů se využívá jejich zásaditosti.

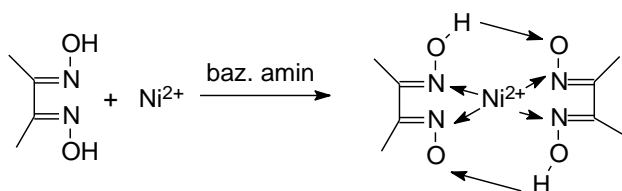
Rozlišení aminů selektivními reakcemi je v některých případech (Ar-NH<sub>2</sub>) jednoduché. Nejobtížněji se dokazuje přítomnost sekundárních (Ar-NH-) a terciárních (Ar-N=) aromatických aminů (viz Tabulka str. 54).

### Skupinové reakce

#### Reakce s 2,3-butandiondioximem a Ni<sup>2+</sup>

**Činidla:** butandiondioximát (dimethylglyoximát) nikelnatý

**Postup:** Na kapkovací desku se nanese 1 kapka činidla a k ní se přidá 1 kapka vzorku (případně jeho vodného nebo ethanolickeho roztoku). Za přítomnosti aminů, které vytvářejí mírně bazické prostředí, vznikne charakteristicky zbarvená růžová sraženina komplexu nikelnatého kationtu.



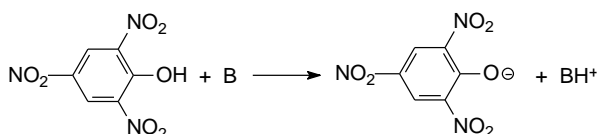
*Poznámka:* Nereagují tzv. "neutrální aminy".

#### Reakce s kyselinou pikrovou

V principu jde o neutralizační reakci za tvorby pikranů (solí) s protonizovanými aminy

**Činidla:** nasycený ethanolickeý roztok kyseliny pikrové

**Postup:** k 1 ml vzorku se přidá 1 ml kyseliny pikrové. Směs se zahřeje k varu na vodní lázni a ochladí. Pozitivní reakcí je vznik intenzivně žlutých krystalků



## Selektivní reakce

### Reakce s kyselinou dusitou, rozlišení aminů

Charakteristickou reakcí aminů je reakce s kyselinou dusitou. Primární aminy reagují jak alifatické (uvolňují se bublinky dusíku), tak aromatické (ty se diazotují a po kopulaci s aromatickým naftolem/fenolem poskytují intenzivně žlutá až červená azobarviva).

Sekundární alifatické aminy poskytují žluté nitrosaminy. Barevnou změnu lze zvýraznit následnou reakcí s konc. kyselinou sírovou a fenolem (Liebermannova reakce) za vzniku zelenomodrého chinoniminového barviva.

Terciární aminy nereagují.

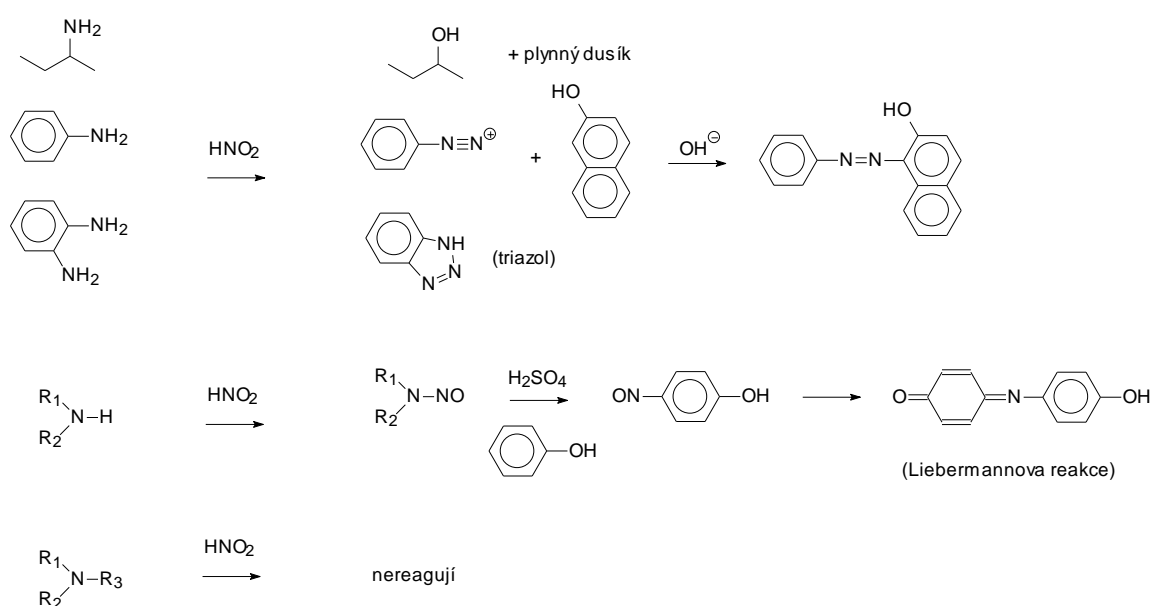


Schéma reakcí aminů s kyselinou dusitou

## DŮKAZ PRIMÁRNÍCH ALIFATICKÝCH AMINŮ

### Reakce s kyselinou dusitou

**Činidla:** pevný dusitan sodný, 3M kyselina chlorovodíková

**Postup:** K asi 1 ml zředěné kyseliny chlorovodíkové se přidá malé množství pevného dusitanu sodného a po vyšumění plynů několik krystalků vzorku. Unikají bublinky elementárního dusíku.

Viz schéma reakcí s kyselinou dusitou

## DŮKAZ PRIMÁRNÍCH AROMATICKÝCH AMINŮ

### Reakce s kyselinou dusitou

**Činidla:** pevný dusitan sodný, 3M kyselina chlorovodíková, 2-naftol, 20% NaOH

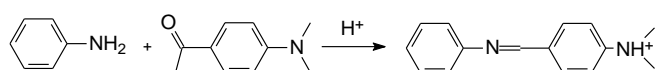
**Postup:** Do zkumavky se připraví čerstvý roztok 2-naftolu v hydroxidu sodném (stačí krystalek 2-naftolu). Ve druhé zkumavce se rozpustí v několika kapkách koncentrované kyseliny chlorovodíkové vzorek a za chlazení ledem se přidá několik krystalků dusitanu. Oba roztoky se smísí - vzniká charakteristické azobarvivo (oranžové, červené).

*Viz schéma reakcí s kyselinou dusitou*

### Reakce s 4-dimethyl-aminobenzaldehydem (4-DMABA)

**Činidla:** 1% 4-dimethylaminobenzaldehyd

**Postup:** K 1 kapce vodného nebo ethanolického roztoku vzorku na filtračním papíře se přidá 1 kapka činidla. Za přítomnosti primárního aromatického aminu vzniká žluté, oranžové nebo červené zbarvení.

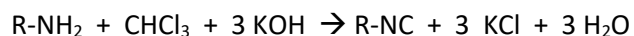


## DŮKAZ PRIMÁRNÍCH AMINŮ

### Isonitrilová reakce

**Činidla:** hydroxid sodný, chloroform, ethanol

**Postup:** Vzorek ve zkumavce se rozpustí asi v 1 ml ethanolu, přidá se zrnko tuhého hydroxidu, několik kapek chloroformu a směs se mírně zahřeje. Za přítomnosti primárních aminů vzniká charakteristický zápach isonitrilů.



*Poznámka: pracujeme v digestoři*

## DŮKAZ SEKUNDÁRNÍCH ALIFATICKÝCH AMINŮ

### Reakce s kyselinou dusitou

**Činidla:** pevný dusitan sodný, 3M kyselina chlorovodíková, 2-naftol, 20% hydroxid sodný, konc. kyselina sírová, fenol

### Postup:

K asi 1 ml zředěné kyseliny chlorovodíkové se přidá malé množství pevného dusitanu sodného a 1 ml vzorku. Vznikají žluté nitrosaminy, které se dají ještě následně dokázat výraznější barevnou změnou (Liebermannova reakce): analyzovaná látka se smísí se koncentrovanou kyselinou sírovou a fenolem a směs se zahřeje na vodní lázni. Vznikne červené zbarvení, které po ochlazení směsi a alkalizaci hydroxidem přechází do zelena až modrofialova.

*Viz schéma reakcí s kyselinou dusitou*

### Reakce s nitroprusidem a acetaldehydem (Simonova reakce)

**Činidla:** A/ roztok nitroprusidu sodného  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  v acetaldehydu, B/ uhličitan sodný, nasycený vodný roztok

**Postup:** K 1 kapce vodného nebo ethanolického roztoku vzorku na kapkovací desce se přidá 1 kapka roztoku A/ a zalkalizuje se dle potřeby několika kapkami roztoku B/. Za přítomnosti sekundárního alifatického aminu vznikne modré až fialové zbarvení nejasného složení.

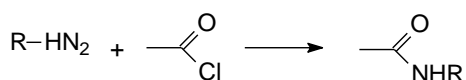
## DŮKAZ PRIMÁRNÍCH A SEKUNDÁRNÍCH AMINŮ

### Reakce s acetylchloridem

Acetylací vzniká N-amid, který je nerozpustný

**Činidla:** acetylchlorid

**Postup:** K 5 kapkám vzorku v malé zkumavce se přidají 3 kapky acetylchloridu. Za přítomnosti primárních nebo sekundárních aminů vznikne bílá sraženina.



## DŮKAZ PRIMÁRNÍCH A SEKUNDÁRNÍCH AROMATICKÝCH AMINŮ

### Reakce s ligninem

**Činidla:** novinový papír, 3M kyselina chlorovodíková, ethanol

**Postup:** Asi 5 kapek (nebo malé množství pevného) vzorku se v malé zkumavce smísí se 2 kapkami ethanolu. 1 kapka této směsi se nanese na novinový papír. Až se kapka vsákne, pokápně se 1 kapkou kyseliny chlorovodíkové. Za přítomnosti primárního nebo sekundárního aromatického aminu vznikne oranžová až červená skvrna.

*Pozn.: reagují i tzv. „neutrální aminy“*

## DŮKAZ TERCIÁRNÍCH AMINŮ

Reakce s tetrajodbismutitanem (Dragendorffova reakce)

**Činidla:** tetrajodbismutitan draselný (Dragendorffovo činidlo)

**Postup:** Ke kapce vzorku na filtračním papíru se po vysušení přidá kapka činidla. Za přítomnosti terciárního aminu vznikne oranžové nebo červené zbarvení, případně sraženina.

Souhrnná tabulka reakcí aminů

Primární aminy		Sekundární aminy		Terciární aminy	
alifatické	aromatické	alifatické	aromatické	alifatické	aromatické
Reakce s $\text{Ni}^{2+}$ a butandiondioximem					
Reakce s kyselinou pikrovou					
4-DMABA		Nitroprusid			
Reakce s $\text{HNO}_2$					
lignin		lignin			
Isonitrilová reakce					
Reakce s acetylchloridem					
				[BiI <sub>4</sub> ]-	

## NITRO- A NITROSOSLOUČENINY (SKUPINY $-\text{NO}_2$ A $-\text{NO}$ )

Nitrosloučeny jsou bezbarvé nebo barevné sloučeniny obsahující ve své molekule skupinu  $-\text{NO}_2$ . Pro silné elektrofilní vlastnosti zvyšuje nitroskupina kyselost kyselých funkčních skupin v molekule sloučeniny. Primární a sekundární alifatické nitrosloučeny mohou izomerizovat v izonitrolátky a mají proto slabě kyselý charakter (třída rozpustnosti A<sub>2</sub>). Aromatické a terciární alifatické nitrosloučeny patří do třídy rozpustnosti M - jsou to látky neutrální povahy.

Nitrososloučeny obsahují v molekule nitrososkupinu  $-\text{NO}$ , která je stálá pouze na terciárním uhlíku – existují terciární alifatické a aromatické nitrososloučeny. Jsou to látky neutrální povahy patřící do třídy rozpustnosti

M. Nitrososloučeniny se skupinou -NO vázanou na primární nebo sekundární uhlík ihned přesmykují na odpovídající oximy (třída rozpustnosti A<sub>2</sub>).

Z chemických reakcí se pro důkaz nitro- a nitrososloučenin využívá hlavně redukce. Primární amin, vzniklý redukcí, se pak dokazuje příslušnými reakcemi.

Vzhledem k tomu, že důkazy alifatických nitrosloučenin a oximů jsou poměrně složité a časově náročné, naučíme se dokazovat a rozlišovat jen aromatické nitro- a nitrososloučeniny.

### Skupinové reakce

#### Redukce zinkem

**Činidla:** práškový zinek, 3M kyselina chlorovodíková, 20% hydroxid sodný

**Postup:** Vzorek se ve zkumavce rozpustí asi v 5 ml ethanolu, přidá se 0,5 ml kyseliny chlorovodíkové a po částech práškový zinek. Po redukcí se směs přefiltruje, filtrát okyslí kyselinou chlorovodíkovou. Redukcí vzniklý primární aromatický amin dokážeme reakcemi uvedenými v předchozí kapitole s důkazy aminů.

### Selektivní reakce

---

## NITROSOSLOUČENINY

#### Reakce s fenolem v silně kyselém prostředí (Liebermannova reakce)

**Činidla:** fenol, konc. kyselina sírová, 20% hydroxid sodný

**Postup:** Analyzovaná látka se smísí se koncentrovanou kyselinou sírovou a fenolem a směs se zahřeje na vodní lázni. Vznikne červené zbarvení, které po ochlazení směsi a alkalizací hydroxidem přechází do zelena až modrofialova.



## LABORATORNÍ CVIČENÍ 4. FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI LÁTEK

### STANOVENÍ FYZIKÁLNÍCH VLASTNOSTÍ ORGANICKÝCH SLOUČENIN. MĚŘENÍ BODU TÁNÍ, INDEXU LOMU, pH, HODNOCENÍ ROZPUSTNOSTI SILICE

Abychom mohli dokonale charakterizovat sloučeninu, je třeba stanovit některé její fyzikální vlastnosti, např. hustotu, index lomu světla, bod tání a varu. Tyto fyzikální konstanty mohou zároveň sloužit jako kritéria čistoty zkoumaných látek. Látku lze považovat za čistou, jestliže se její fyzikální vlastnosti při opakování čistících operací (destilace, krystalizace, sublimace apod.) dále nemění.

#### TEPLOTA TÁNÍ

Teplota tání je fyzikální konstanta, která velmi často slouží jako kritérium čistoty látek. Je to teplota, při které je tuhá látka v rovnováze se svojí taveninou. Čisté látky mají ostrou teplotu tání. Při běžně užívaných metodách pozorujeme intervaly teploty tání v rozmezí několika desetin až jednoho stupně Celsia. Již malé znečištění látky snižuje významně teplotu tání, a to i tehdy, jestliže samy nečistoty mají teplotu tání vyšší než čistá látka.

#### Stanovení teploty tání v elektrickém bodotávku SMP11 (*Stuart, Irsko*)

Dobře vysušenou a rozetřenou látku vpravíme do kapiláry, na jednom konci zatavené, o průměru 1 – 1,5 mm a délce asi 5 cm. Látka v kapiláře by měla tvořit vrstvu asi 2–4 mm.

Při plnění postupujeme tak, že otevřeným koncem nabere malé množství rozetřené látky a opatrně ji sklepeme na dno kapiláry. Postup několikrát opakujeme. Kapilára se vzorkem musí být v úrovni rtuťové nádoby teploměru.

Teploměr i kapiláru obsahující vzorek upevníme do bodotávku podle obrázku. Zahříváme rychlostí 4–6 °C za minutu a v blízkosti teploty tání rychlostí asi 1–2 °C za minutu. Jakmile začnou tát drobné krystalky na stěnách kapiláry, zmírníme nebo přerušíme zahřívání. Po chvíli se krystaly zhroutí a roztají v taveninu, která se vzápětí vyjasní. V okamžiku utvoření taveniny odečteme teplotu tání. Teplota, při níž zmizí poslední krystal, je zpravidla o 2 – 3 °C vyšší než teplota tání, a musíme proto tolik stupňů odečíst od stanovené hodnoty teploty tání. Údaj teploty tání je reprodukovatelný nejvýše na  $\pm 0,5$  °C. Méně čisté látky tají v širším rozmezí teplot.



*Bodotávek SMP11*

## INDEX LOMU

K identifikaci kapalných látek a stanovení jejich čistoty, popř. obsahu příměsí (nečistot), se používá také index lomu.

Při přechodu paprsku světla optickým rozhráním dvou prostředí nestejně optické hustoty dochází k lomu – refrakci. V opticky řidším prostředí se světelný paprsek pohybuje rychleji, v opticky hustším prostředí pomaleji. Náhlá změna rychlosti při průchodu optickým rozhráním se projeví změnou směru paprsku. Poměr rychlostí světla v obou prostředích se rovná poměru sinů úhlu dopadu a lomu a nazývá se relativní index lomu (jako prostředí, k němuž se vztahuje naměřený index lomu, slouží z praktických důvodů vzduch). Vztah obecně formuloval W. Snell (Snellův zákon):

$$n = \frac{c_1}{c_2} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$$

$n$  = index lomu

$c_1, c_2$  = rychlost světla v prostředí 1,2

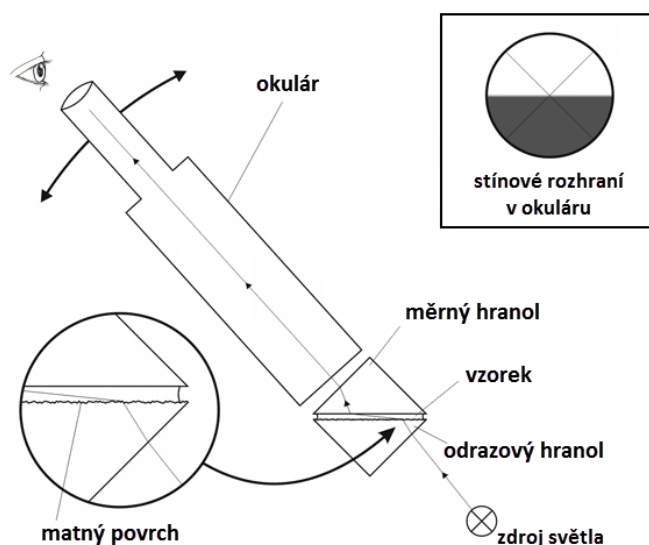
$\alpha$  = úhel dopadu

$\beta$  = úhel lomu

Standardní vlnová délka a teplota se udávají jako indexy (např.:  $n_D^{20}$ ). Dolní index udává vlnovou délku použitého světla (obvykle se udává index lomu měřený při žluté spektrální čáře světla sodíku – linie D = 589 nm). Horní index udává teplotu, pro kterou je index lomu definován (20 °C). Index lomu závisí na dvojici optických prostředí, na vlnové délce světla a na teplotě a tlaku.

Index lomu kapalin závisí na teplotě, a to tak, že jeho hodnota s rostoucí teplotou klesá. Při vzrůstu teploty o 1 °C poklesne jeho hodnota asi o 0,0003 – 0,0008. U tuhých látek je změna hodnoty indexu lomu menší než u kapalin.

Princip měření indexu lomu Abbèho refraktometrem



Metoda stanovení indexu lomu se nazývá refraktometrie. Je založena na určování hodnoty mezního (kritického) úhlu. Při jeho zjišťování se dalekohledem pozoruje světlo vycházející ze skleněného hranolu. Přístroje pro taková měření se nazývají refraktometry. Existují různé typy refraktometrů. Nejvíce se vžil rozdělení podle konstrukce (dvě skupiny):

- refraktometry, u kterých jsou lomný hranol a okulár pohyblivé (Pulfrichův a Abbèho refraktometr)
- refraktometry, u kterých má lomný hranol a okulár vzájemně neměnnou polohu (ponorný a ruční refraktometr)

Běžně se používá refraktometr Abbèho, který je pro všestrannou použitelnost nazýván též univerzální. Je konstruován na principu stanovení mezního úhlu úplného odrazu na rozhraní a lze s ním měřit i za denního (polychromatického) světla v hodnotách odpovídajících sodíkové linii D. Přesnost stanovení je až  $\pm 0,0001$ , rozsah měření 1,300 – 1,700. Pro přesné stanovení lze udržovat teplotu termostatem s přesností  $\pm 0,2$  °C. Index lomu se zpravidla měří při teplotě 20 °C nebo 25 °C.



*Některé typy Abbèho refraktometrů*

### Stanovení indexu lomu

Připravíme si kapátka (pipety) na nanášení kapalin pro měření. Po každém měření je nutno obě plochy hranolu očistit od předchozího vzorku (příp. nechat odpařit, pokud jsou měřené vzorky těkavé)

- Změříme indexy lomu vybraných 5 – 6 čistých rozpouštědel (methanol, voda, amylalkohol, chloroform ....)
- Změříme index lomu vzorku, kterým je rozpouštědlo z této skupiny, a určíme, o které rozpouštědlo se jedná

## MĚŘENÍ pH VODNÝCH ROZTOKŮ

Acidobazické vlastnosti patří mezi nejdůležitější analytické vlastnosti sloučenin a jsou široce využívány v analytické chemii. Přesné měření pH skleněnou elektrodou (potenciometrické stanovení pH) je navíc jednou ze základních operací v analytické laboratoři.

### Definice pH

Hodnota pH je definována jako záporný dekadický logaritmus aktivity oxoniových kationtů:

$$\text{pH} = -\log[ a(\text{H}_3\text{O}^+) ]$$

kde  $a(\text{H}_3\text{O}^+)$  označuje aktivitu oxoniových iontů. pH nabývá hodnot od 0 do 14. Chemicky čistá voda má  $\text{pH} = 7$ , kyseliny od 0 do 6, hydroxidy od 8 do 14. Ve zředěných vodných roztocích, se kterými obvykle v laboratoři pracujeme, lze hodnotu aktivity nahradit koncentrací  $c(\text{H}_3\text{O}^+)$  a pak platí:

$$\text{pH} = -\log[ c(\text{H}_3\text{O}^+) ]$$

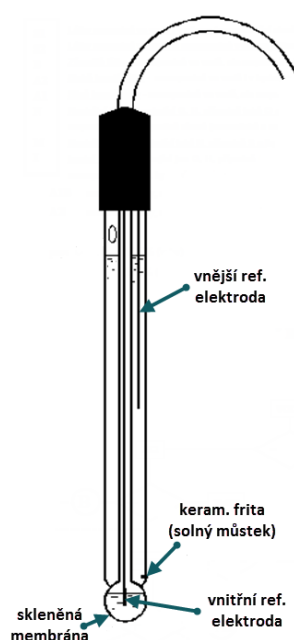
Ve vodném roztoku je vždy kromě přebytku molekul  $\text{H}_2\text{O}$  také určité množství oxoniových kationtů  $\text{H}_3\text{O}^+$  a hydroxylových aniontů  $\text{OH}^-$ . Součin koncentrací obou těchto iontů je ve vodných roztocích vždy konstantní, je označován jako iontový součin vody a nabývá hodnoty  $10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$  ( $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-]$ ). V čisté vodě je látková koncentrace obou iontů stejná  $10^{-7} \text{ mol/l}$ . To odpovídá  $\text{pH} = 7$ . Kyselost vzniká přebytkem  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Zvýšení jejich koncentrace na stonásobek, tedy na  $10^{-5} \text{ mol/l}$ , odpovídá  $\text{pH} = 5$ . Zásaditost znamená přebytek hydroxylových iontů na úkor oxoniových. Je-li v roztoku např. 1000x více  $\text{OH}^-$  než v čisté vodě, musí klesnout koncentrace iontů  $\text{H}_3\text{O}^+$  na  $10^{-10} \text{ mol/l}$ , což odpovídá  $\text{pH} = 10$ .

### Kyselost v nevodných roztocích

Kyselost nevodných roztoků (např. roztoky kyselin nebo hydroxidů v alkoholech, ketonech nebo i nepolárních rozpouštědlech) popisuje hodnota tzv. Hammetovy funkce. Velikost Hammetovy funkce pro určité prostředí se prakticky zjišťuje na základě poměru kyselé a zásadité formy konkrétního acidobazického indikátoru v měřeném roztoku.

### Skleněná elektroda – vztah mezi pH a potenciálem

Skleněná elektroda patří mezi membránové iontově selektivní elektrody. Je tvořena tenkou skleněnou membránou (nejčastěji kulovitého tvaru), zhotovenou ze speciálního sodno-vápenatého skla. Elektroda je naplněna tlumičem o konstantním pH, do kterého je ponořena vnitřní referentní elektroda. Nejčastěji se k tomuto účelu používá elektroda argentchloridová. Působením vody dochází k hydrolyze



skleněné membrány a k vzájemné výměně sodíkových iontů ze skla za vodíkové ionty z roztoku.

Potenciál skleněné elektrody se řídí **Nernstovou rovnicí**, kterou pro případ elektrody citlivé na koncentraci oxoniových iontů lze vyjádřit zjednodušeným vztahem:

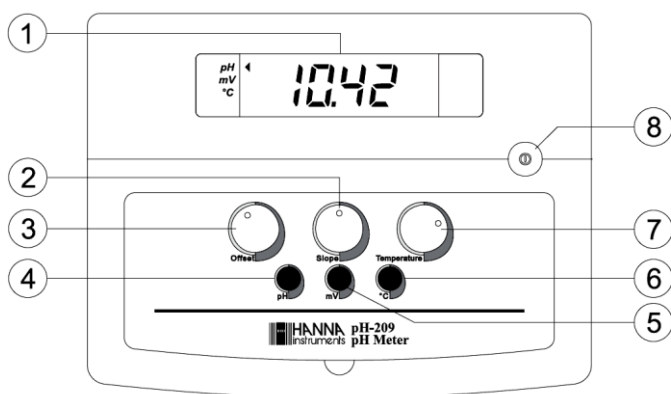
$$E = K + \frac{RT}{F} \ln a_{H_3O^+} = K - 2,303 \frac{RT}{F} pH$$

kde K je konstanta elektrody, která je závislá na složení použitého skla, resp. způsobu výroby, vnitřní náplni elektrody a použité referentní elektrodě, R je plynová konstanta (8,314 J/mol/K), T je absolutní teplota (K), F je Faradayova konstanta (96485,3 C/mol), *a* je aktivita iontů H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (v případě zředěných roztoků se nahrazuje rovnovážnou koncentrací).

Tento vztah je klíčový pro přepočítání potenciálu elektrody na pH. Bylo by možné hledat konstantu K, ale ta by byla, jak je vysvětleno, pro každou konkrétní elektrodu jiná, dokonce by se lišila den ode dne pro tutéž elektrodu. Proto je praktičtější obejít hledání konstanty K kalibrací elektrody. Tímto postupem nalezneme lineární vztah mezi 2 – 3 přesně známými pH hodnotami (pufrů) a potenciálem, který tyto standardy pH vyvolají.

#### Kalibrace pH metru:

Aby byla kalibrace přesná, potřebujeme alespoň dva kalibrační roztoky (pufrů). Podle možností kalibrujeme přístroj tak, aby rozsah kalibrace přesahoval rozsah pH vzorků. Např. při měření v kyselé oblasti pH je běžné kalibrovat pomocí pufrů o pH 7,0 a pH 4,0, v alkalické oblasti pH pomocí pufrů o pH 7,0 a pH 10,0.





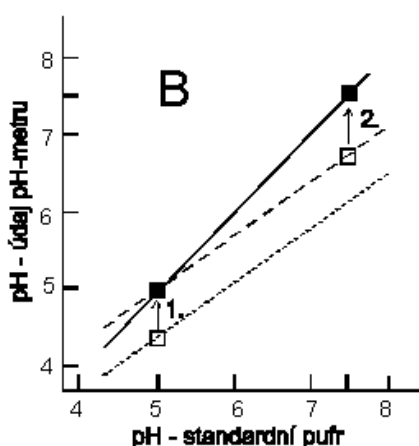
#### pH-metr Hanna 109 - popis

① displej, ② regulace směrnice pH křivky (slope),  
③ regulace úseku pH křivky (offset), ④ přepínač pro  
zobrazení hodnot pH, ⑤ přepínač pro zobrazení mV,  
⑥ přepínač zobrazení teploty sondy, ⑦ kalibrace teploty  
(ovlivňuje směrnici), ⑧ vypnout/zapnout

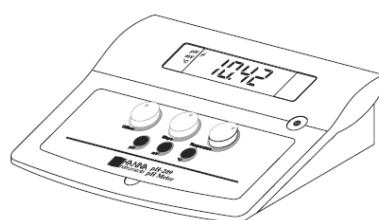
## Postup při kalibraci

Pokud byly kalibrační roztoky v ledničce, necháme je vytemperovat na laboratorní teplotu!

1. Odstraníme z elektrody ochranný kryt a její povrch opláchneme důkladně destilovanou vodou. Kapičky, které zůstaly na elektrodě, opatrně otřeme savým nebo filtračním papírem.
2. Elektroda se ponoří do prvního standardního pufru (typicky pH = 7,0) a pH-metr se nastaví prvním kalibračním ovládacím prvkem ③ (OFFSET) tak, aby se údaj na stupnici číselně rovnal hodnotě pH pufru. 
3. Před vnořením do druhého pufru elektrodu opět důkladně omyjeme destilovanou vodou a osušíme savým papírem.
4. Elektroda se ponoří do druhého standardního pufru a druhým kalibračním ovládacím prvkem ② (SLOPE) se nastaví tak, aby údaj na stupnici pH-metru číselně odpovídal hodnotě pH druhého pufru. 
5. Elektrodu opět několikrát opláchneme, osušíme.



pH-metr Hanna 109



*Grafické vysvětlení kalibrace dvěma pufrů.*

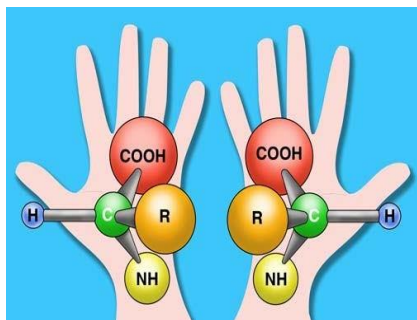
*Odezvu elektrody před kalibrací ukazuje tečkovaná závislost. Krok 1 ukazuje změnu po korekci „Offset“ na první pufr – odezva je korigovaná na čárkovanou funkci. S druhým pufrům je v kroku 2 provedena korekce směrnice („Slope“) a je získána správná odezвовá funkce (plná čára).*

## Postup měření

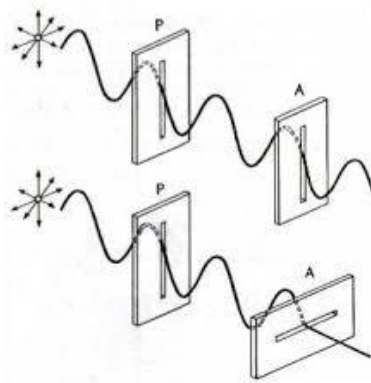
- Nakalibrujeme pH metr na kyselou oblast (pufrů pH 7 a 4)
- Vzorkem je vodný roztok kyseliny octové. Změříme co nejpřesněji jeho pH a vypočítáme analytickou koncentraci této kyseliny. *Pozor! Jedná se o slabou kyselinu a koncentrace  $H_3O^+$  iontů přímo analytické koncentraci neodpovídá! Je nutno počítat podle rovnice disociace (disociační konstanty,  $pK_a=4,75$ ).*

## Identifikace opticky aktivní látky polarimetricky

Některé rozpuštěné krystalické látky (a některé kapaliny) mají schopnost stáčet rovinu lineárně polarizovaného světla. Tento jev se nazývá rotační polarizace a příslušné látky se nazývají **opticky aktivní**. Látky, které stácejí polarizační rovinu ve směru otáčení hodinových ručiček, když se díváme proti postupu světla, nazýváme **pravotočivé**; látky stácející polarizační rovinu opačně, nazýváme **levotočivé**.



Ukázka pravotočivé a levotočivé molekuly



Vznik lineárně polarizovaného světla. Polarizátor (P) propouští pouze vertikálně polarizované vlnění, které analyzátor (A) plně propustí (horní obrázek, v okuláru světlo) anebo zcela zablokuje (dolní obrázek, v okuláru tma)

Český Lékopis uvádí:

Specifická optická otáčivost  $[\alpha]_D^{20}$  látky v roztoku je úhel otočení  $\alpha$  roviny polarizovaného světla vyjádřený ve stupních ( $^\circ$ ) při vlnové délce D-linie sodíkového světla ( $\lambda = 589,3 \text{ nm}$ ) měřený při  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  v roztoku zkoušené látky a vypočtený pro vrstvu tloušťky 1 decimetr, obsahující 1 gram látky na mililitr. Specifická optická otáčivost pevné látky je vždy vyjádřena pro dané rozpouštědlo a pro danou koncentraci rozpuštěné látky. Každou opticky aktivní látku tedy charakterizuje fyzikální konstanta tzv. **specifická otáčivost**  $[\alpha]_\lambda^t$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{1000 * \alpha}{l * c} \quad (1)$$

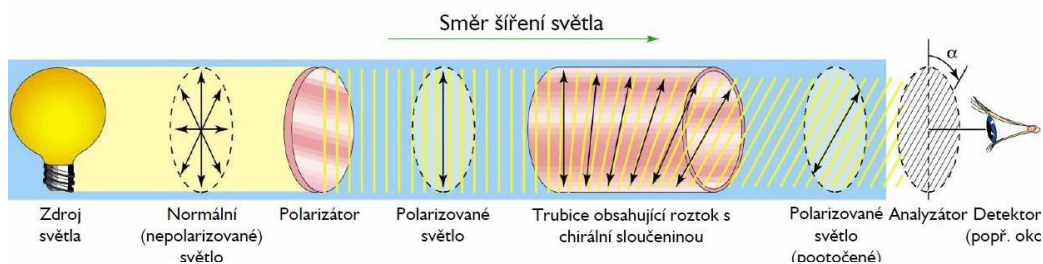
$c$  je koncentrace látky v g/L,  $l$  je délka kyvety v dm,  $\alpha$  je naměřený úhel otočení

Hodnoty specifické otáčivosti jednotlivých opticky aktivních látek jsou tabelovány (viz. Tabulka).

Ukázka specifické otáčivosti pro různé typy sacharidů

D-fruktosa	-91,0 - -93,5	maltosa	+128,0 - + 132,0
D-galaktosa	+79,0 - +81,0	rafinosa	+103,0 - + 107,0
D-glukosa	+52,5 - +53,3	sacharosa	+66,3 - +67,0
laktosa	+54,4 - +55,9	xylosa	+18,5 - +19,5





*Princip polarimetrické metody pro stanovení optické aktivity látek.*

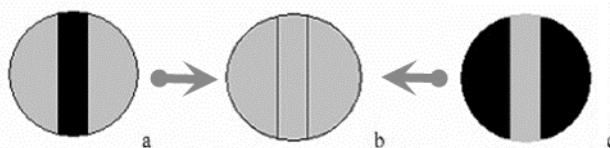
Princip metody měření optické aktivity (otáčivosti) látek je ukázán na obrázku. Zdrojem světla emitujícím nepolarizované světlo vytvoříme rovinnou vlnu (rovnoběžný svazek paprsků). Po průchodu polarizátorem získáme lineárně polarizované světlo, které se šíří měřeným vzorkem.

V důsledku optické aktivity látky vzorku dojde ke stočení roviny polarizace o úhel  $\alpha$ , který obecně závisí na fyzikálně-chemických vlastnostech dané látky, koncentraci měřené látky v roztoku a délce trubice s roztokem. Pro stanovení tohoto úhlu slouží tzv. analyzátor (druhý lineární polarizátor), jenž natočíme právě o úhel  $\alpha$ .

### Měření s kruhovým polarimetrem

Vlastní měření bude prováděno na kruhovém polarimetru (Obr. 5). Zdrojem světla je sodíková výbojka o vlnové délce  $\lambda = 589,3 \text{ nm}$  při  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Měření probíhá přímým pozorováním lidským okem. Z fyziologického hlediska je velice obtížné stanovit přesně nastavení analyzátoru tak aby osvětlení pole bylo minimální. Proto bývají polarimetry pro přímé pozorování okem zpravidla konstruovány jinak, než ukazuje obrázek.

Pozorované zorné pole je rozděleno na dvě části s různou intenzitou osvětlení (*polostínová metoda*). Lidské oko je totiž schopno daleko lépe rozeznat rozdíl jasů dvou sousedních ploch, než maximum nebo minimum jasu plochy jediné. Otáčením analyzátoru potom měníme vzájemný poměr osvětlení v jednotlivých částech a nastavujeme tak, aby bylo osvětlení pole homogenní = šedé.



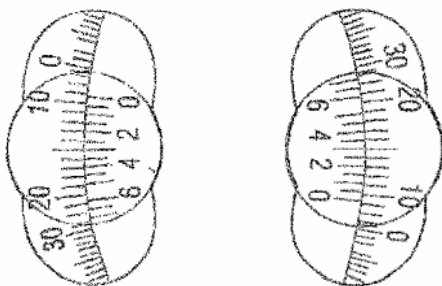
*Trojdílné zorné pole polarimetru s polostínovou metodou.*





### Kruhový polarimetr

Po vložení zkoumaného vzorku se snažíme pomocí měrného šroubu získat v trojdílném zorném poli opět homogenní rozložení intenzity světla (obrázek b). Pootočením měrného šroubu a zároveň i analyzátoru odečítáme ze stupnice. Stupnice přístroje (obrázek) je rozdělena na 360 dílků, přičemž jeden dílek odpovídá  $1^\circ$ . Nonius je rozdělen do 20 dílků, přičemž jeden dílek odpovídá  $0,05^\circ$ .



#### Odečítací stupnice s noniem

Přesný úhel ukazuje dílek vnější stupnice, který se kryje s vnitřní stupnicí ( $9,30^\circ$ ). Kompenzace chyby při odečítání hodnoty ze stupnice je ošetřena pomocí dvou stupnic umístěných každé na jedné straně. Získáváme tedy dvě hodnoty a výsledek zprůměrujeme.

### Pomůcky

Kruhový polarimetr, květy 10/20 cm, odměrné baňky, roztoky cukrů, pipety

### Úkoly

1. Určete otáčivost čisté látky v roztoku
2. Měření opakujte pro různé koncentrace a zjistěte, jak je otáčivost závislá na koncentraci roztoku (zkonstruujte graf úhel otáčení vs. koncentrace)
3. Podle vypočtené specifické otáčivosti látky identifikujte neznámý cukr (viz Tabulka).

## Pracovní postup

Zapněte sodíkovou výbojku. Počkejte asi 10 minut, dokud lampa nevydává žluté světlo. **Pracujte opatrně, neztraťte těsnění a nepoškozte okénka a trubici.**

1. Naředte zásobní roztok neznámého čistého cukru, který má koncentraci  $c=100$  g/l na koncentraci 50 g/l (do 50 ml odměrné baňky).
2. Naplňte trubici  $l = 2$  dm měřeným cukerným roztokem a přišroubujte boční okénka na trubici.
3. Otevřete kryt od komory pro vzorky a umístěte dovnitř trubici se zkoumaným vzorkem. V okuláru najděte krajní polohy – viz obr. a/c. Otáčejte střídavě měrným šroubem, dokud nezískáte homogenní zorné pole b. Odečtěte hodnoty na stupnici (opakujte 3x a vypočtěte průměrnou hodnotu).
4. Provedte měření pro obě koncentrace cukerného roztoku a podle známé koncentrace a známé délky kyvety vypočítejte podle rovnice (1) měrnou otáčivost roztoku  $[\alpha]_D^{20}$ .
5. Podle tabelovaných hodnot specifické otáčivosti z tabulky identifikujte cukr.



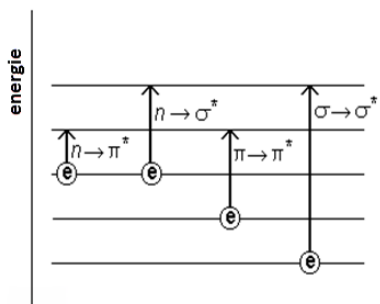
*Příklad odečítání na stupnici =16,55°*

Pozor! Při výpočtu specifické otáčivosti nezapomeňte počítat se skutečnou délkou kyvety (10 / 20 cm).

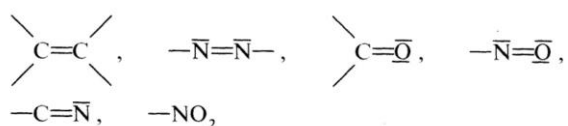
## LABORATORNÍ CVIČENÍ 5. FOTOMETRIE UV-VIS

### FOTOMETRIE

Molekuly vzorku absorbují z dopadajícího záření fotony vhodné vlnové délky  $\lambda$  (tj. ty, které odpovídají rozdílu jejich energetických hladin) a přecházejí do vyššího energetického stavu. V UV-VIS oblasti (190 – 900 nm) mají fotony energii dostatečnou k tomu, aby jejich absorpce způsobila přechod vnějších elektronů (200 – 600 kJ/mol). Skupiny, v kterých se realizuje takový



elektronový přechod, se nazývají *chromofory*. U koordinačně kovalentních sloučenin (vazba donor-akceptor) se jedná o energetické přechody v *d* a *f* orbitalech.



### Některé běžné chromofory

Spektrofotometrie je metoda, která umožňuje stanovit velikost absorpce záření v určitém prostředí – obvykle v kapalině. Výsledkem spektrofotometrického měření je velikost absorpce světla, která se hodnotí pomocí veličiny **absorbance**. Absorbance (*A*) je dekadický logaritmus poměru intenzity záření, které na vzorek dopadá ( $I_0$ ) a intenzity záření, které vzorkem prochází ( $I$ ).

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

Absorbance *A* se zjišťuje pomocí spektrofotometru. Protože před měřením vždy k analytu přidáváme rozpouštědla a činidla, pozorovaná absorbance je součtem absorpací všech složek. Abychom získali absorbanci pouze analytu, je nutno absorpenci tzv. blanku (slepý vzorek) odečítat. U jednopaprskových přístrojů se to realizuje změřením spektra blanku coby prvního roztoku.

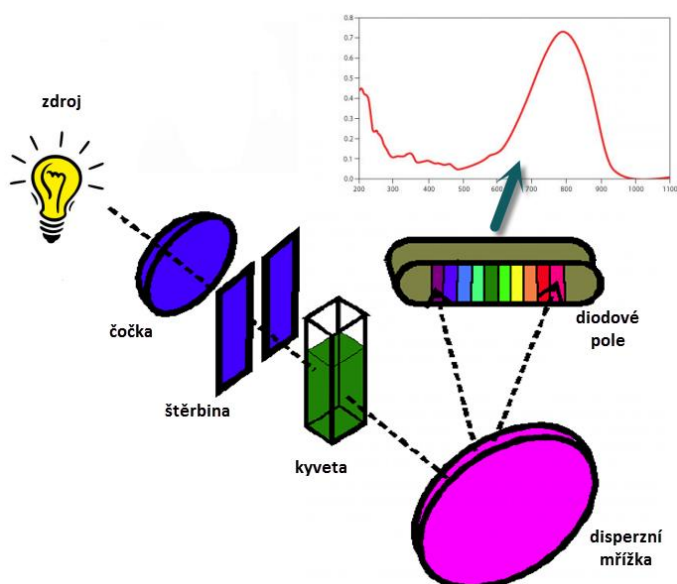
Absorbance závisí přímo úměrně na koncentraci *c* absorbující látky s absorpčním koeficientem  $\epsilon$  a na délce kyvety se vzorkem (*d*):

$$A = \epsilon \cdot d \cdot c$$

Podle druhé rovnice je zřejmé, jak se fotometrie používá pro kvantitativní chemickou analýzu, tzn. ke stanovení koncentrace  $c$ . Absorpční koeficient je pro určité absorbující prostředí charakteristický a bývá znám resp. tabelován. Častěji však, stejně jako v našem případě, se určuje pro konkrétní experimentální podmínky z kalibračních roztoků, tedy roztoků o známé koncentraci, připravených za daných experimentálních podmínek.

### Spektrofotometr s diodovým polem (DAD)

U fotometru s diodovým polem, který se používá ve cvičení, je kyveta ozařována polychromatickým zářením. Toto záření pak dopadá na mřížku, které jej rozkládá, a v přesných pozicích dispergovaných vlnových délek jsou umístěny fotodiody. V jednom okamžiku tedy prakticky získáváme informaci o celém absorpčním spektru.



*Schéma fotometru s diodovým polem*

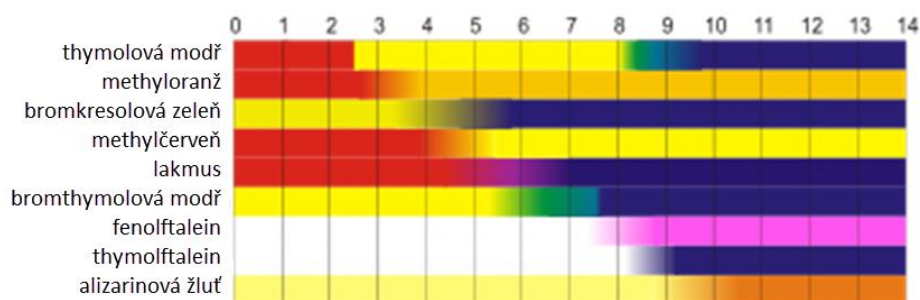


*Fotometr HP 8453*

## ACIDOBAZICKÉ INDIKÁTORY

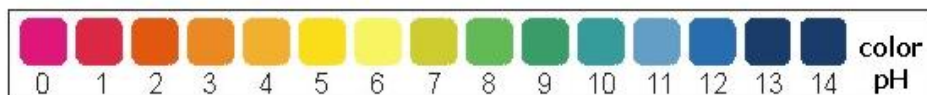
Některé organické látky mění uspořádání dvojných vazeb v molekule v závislosti na pH prostředí, což se projeví změnou zbarvení roztoku. Takovým látkám říkáme **acidobazické indikátory**. Kyselost (pH) roztoku můžeme tedy sledovat vizuálně v roztocích s acidobazickým indikátorem.

Používají se zejména tyto látky:



Barevné přechody indikátorů jsou v praxi nejčastěji využívány pro acidobazické titrace, které slouží pro určení obsahu kyseliny nebo hydroxidu v analyzovaném vzorku.

Pro hrubou orientaci o kyselosti měřeného roztoku se k měření pH používá **univerzální indikátorový papírek**, jehož zbarvení se mění s pH měřeného roztoku od červené až po tmavě modrou (viz barevná škála).



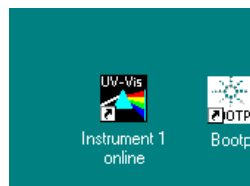
## Obsluha přístroje HP8453

Nejprve zapneme fotometr a pak ovládací počítač. Vyčkáme, až systém počítače připojí fotometr (komunikační TCP/IP okno zaregistruje zařízení uv8453)

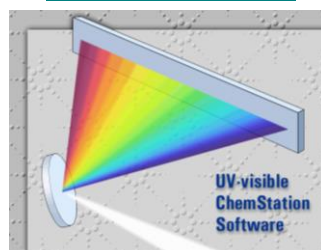
```
CAG Bootp Server
File Configure View Help

10/27/10 13:38:58 PM
Status: BOOTP Request received at outer most layer
Status: BOOTP Request received from hardware address: 00E07
Status: found 168.192.1.102 uv8453b:
Status: Host IP Address is: 168.192.1.100
Status: Reply to BOOTP Request has been sent
Status: BOOTP Request finished processing at outer most layer
```

a pak teprve spustíme ovládací software Chemstation.



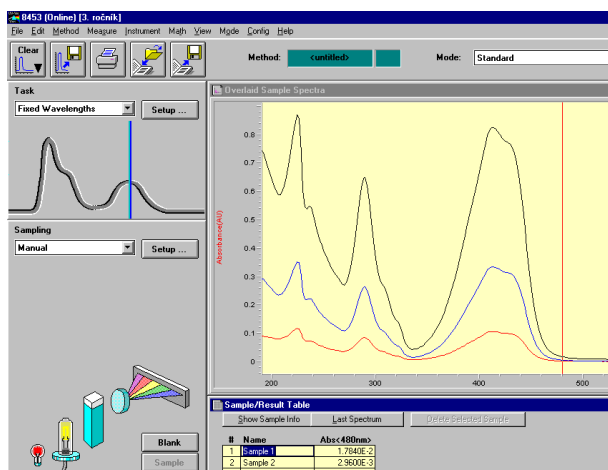
Jedná se o ovládání jednopaprskového přístroje, a proto každá série měření začíná změřením „blanku“ – obvykle rozpouštědla, ve kterém se bude provádět následující měření analytu (Tlačítko BLANK). Pak už lze měřit libovolný počet vzorků (SAMPLE). Pokud některé naměřené spektrum nevyhovuje, po označení (klepnutím myši) jej lze odstranit (DELETE).



### Software Chemstation, modul UV-VIS

Obsluha je velmi jednoduchá a umožňuje přehledně srovnávat více spekter, odečítat hodnoty maxim i absorbancí (pravé tlačítko myši). Zapisujeme do tabulky maximum informací o příslušném vzorku kvůli pozdější orientaci. Budeme pracovat v modu *Standard*.

Můžeme exportovat spektrální data do excelovského sešitu a detailně je zpracovat doma na počítači při vypracovávání protokolu.



Příklad spekter nasnímaných softwarem Chemstation

## VYUŽITÍ FOTOMETRIE KE KVALITATIVNÍ ANALÝZE. CHARAKTERISTIKY A ZMĚNY ABSORPČNÍCH SPEKTER

### Vybavení

Jednopaprskový fotometr HP8453

6x25 ml odměrných baněk

### Chemikálie

Karboxylové kyseliny: kávová, *p*-kumarová, skořicová, gallová, benzoová.

Methyloranž nebo fenolftalein (nebo jiný roztok indikátoru)

ethanol nebo methanol

### Úkoly

- nasnímat UV-VIS spektra několika vybraných karboxylových kyselin a vyhodnotit je – tzn. popsat maxima a minima. Na základě tohoto popisu pak identifikovat spektrum neznámé kyseliny patřící do tohoto souboru
- popsat změnu absorpčního spektra vybraného acidobazického indikátoru při změně pH a srovnat tuto změnu s vizuálním vjemem

### Postup

#### 1/ Kvalitativní analýza UV-VIS spekter

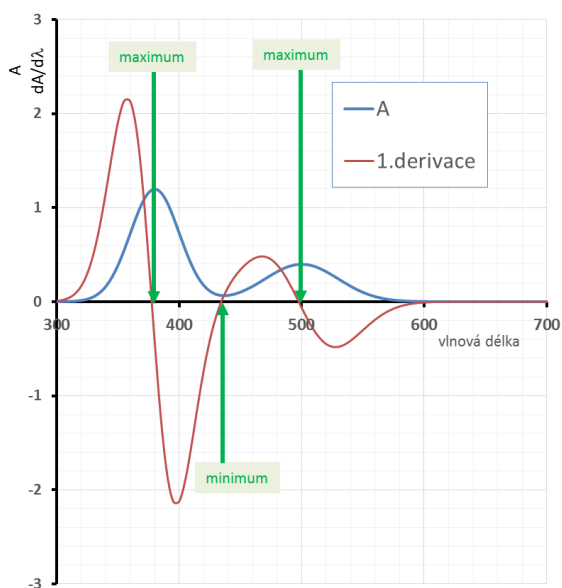
- Nastavíme parametry měření: rozsah 210 – 410 nm
- Připravíme roztoky standardů **vhodné koncentrace (c = 20 mg/l)**
- Změříme blank
- Změříme postupně všechny standardy a odečteme charakteristiky spektra (intenzita absorpčního maxima, vlnová délka maxima)
- Změříme spektrum vzorku

#### 2/ Změna UV-VIS spektra acidobazického indikátoru

- Nastavíme parametry měření: rozsah 210 – 610 nm
- Připravíme roztok vybraného indikátoru. Vhodnou koncentraci určíme zkusmo (postupným ředěním) podle velikosti maximální absorbance ( $A < 2$ )
- Změříme (upravíme) pH a změříme absorpční spektrum
- Upravíme pH, aby došlo k viditelné změně barvy, pH změříme a opět sejmeme spektrum

## Vyhodnocení

- Porovnáním spektra vzorku se spektry standardů (podle hodnot absorpčních maxim, minim) určíme vzorek. Vypočítáme molární absorpční koeficient ve vybraném absorpčním maximu (podle známé koncentrace, tloušťky kyvety a změřené absorbance).
- U spektra vzorku karboxylové kyseliny zkonstruujeme derivační spektrum 1. řádu ( $\Delta A/\Delta\lambda$  vs.  $\lambda$ , nejlépe v MS Excelu). Porovnáním s původním spektrem zjistíme výhody derivačního spektra.
- Popíšeme barevnou změnu indikátoru změnou (posunem) absorpčních maxim. Uvedeme vzorec indikátoru v obou barevných formách a oblast jeho použití.



*Smysl derivace absorpčních spekter – nulové hodnoty první derivace ukazují maxima a minima původního spektra*

## Protokol

Nejlépe je exportovat spektrální data do excelovského sešitu a odevzdat je v grafické formě jako součást protokolu.

*Pozn.: I fotometr je přístroj, jehož stupnici je občas nutno zkontrolovat (kalibrovat); ČL předepisuje postup v kapitole 2.2.25. V rámci cvičení lze tuto kalibraci provádět.*



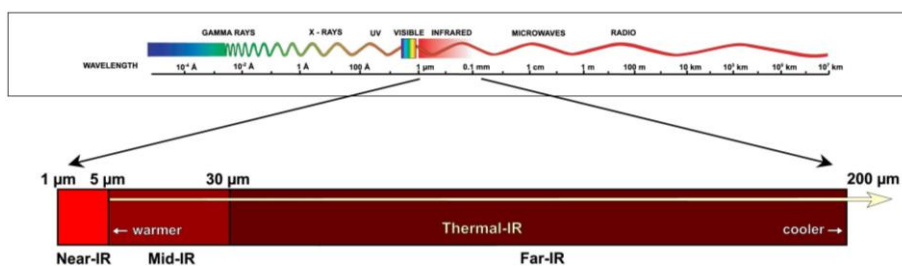
## LABORATORNÍ CVIČENÍ 6. INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE

### ÚVOD – INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE

IČ spektrometrie patří mezi fotometrické techniky čili využívá interakce mezi elektromagnetickým zářením a hmotou. Každé elektromagnetické záření můžeme současně považovat za proud částic (fotonů) i za vlnění (dualita). Elektromagnetické záření lze charakterizovat rychlostí  $c$ , vlnovou délkou  $\lambda$ , kmitočtem (frekvencí)  $\nu$  [Hz], vlnočtem  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] a energií  $E$ , mezi nimiž platí vztahy:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \nu = \frac{c}{\lambda} \quad \nu = \frac{1}{\lambda}$$

$h$  – Planckova konstanta.



*Vlnové délky, resp. frekvence jednotlivých částí elektromagnetického spektra.*

IČ oblast je rozdělena na tři části:

**Vzdálenou IČ oblast 200 – 5  $\text{cm}^{-1}$  (50 – 1000  $\mu\text{m}$ ), (*Far-Infrared*, FIR)**

**Střední IČ oblast 4000 – 200  $\text{cm}^{-1}$  (2,50 – 50  $\mu\text{m}$ ), (*Middle-Infrared*, MIR)**

**Blízkou IČ oblast 12 800 – 4 000  $\text{cm}^{-1}$  (0,78 – 2,50  $\mu\text{m}$ ), (*Near-Infrared*, NIR)**

IČ záření v oblasti **FIR** má nejnižší energii, která vyvolává změny rotační energie molekuly. FIR je tedy především oblastí rotačních spekter a má význam zejména pro teoretickou chemii a molekulovou fyziku.

Fotony v **NIR** oblasti mají nejvyšší energii, a proto mohou molekuly vibračně excitovat i do vyšších vybuzených vibračních stavů, než je první, tj. do druhého, třetího a dalších. Těmto přechodům říkáme svrchní tóny neboli overtóny. NIR spektrometrie velký analytický význam, zejména v oblasti kvalitativní a kvantitativní analýzy.

Oblast **MIR** je z hlediska analytických aplikací nejdůležitější. Je to oblast, kde leží většina tzv. fundamentálních vibrací, tj. vibračních přechodů ze základního do prvního vzbuzeného vibračního stavu. Těžiště analytických aplikací metod v MIR oblasti leží ve strukturní diagnostice, charakterizaci a identifikaci organických látek, což je téma této úlohy.

### Nutná podmínka pro absorpci IČ záření

Vibrační pohyb molekul si z pohledu klasické fyziky můžeme představit jako periodickou změnu vzdálenosti mezi vazebnými atomy a míra absorpce infračerveného záření je určena **změnou dipólového momentu molekuly**.

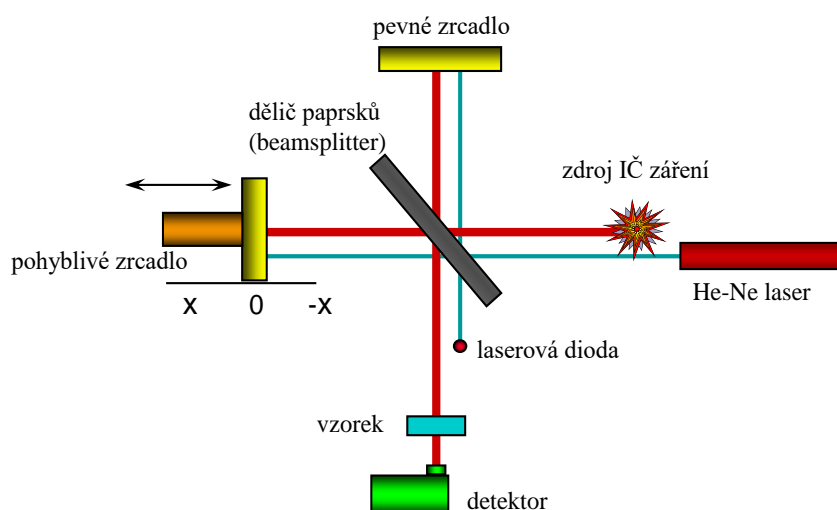
Dipólový moment je vektorová veličina popisující rozdělení elektrického náboje v molekule a má úzký vztah k chemické vazbě – jde o rozložení elektronů (přebytek vytvoří částečný negativní náboj, jejich nedostatek částečný pozitivní náboj). U symetrických molekul se může stát, že některá vibrace není v IČ spektru aktivní, tj. neprojevuje se ve spektru odpovídajícím absorpčním pásem. Molekula sama o sobě ale permanentní dipól mít nemusí, je nutná jeho změna (změna vibračního stavu).

Vibrace skupiny nebo vazby jsou ovlivňovány pouze v malé míře ostatními atomy (skupinami) v molekule. Proto se poloha absorpčních pásů a jejich intenzita, kterými se funkční skupina (resp. vazba molekuly) projeví v infračerveném spektru, v různých molekulách příliš neliší. Tato skutečnost umožnila na základě empirických zkušeností sestavit tabulky vlnočtů charakteristických vibrací důležitých skupin a vazeb. Tyto tabulky se používají pro identifikační účely – viz tabulka na konci úlohy.

### Experimentální uspořádání MIR spektrometrie

Všechny optické prvky přístroje musí být z IČ transparentního materiálu, a tak se používá zejména halogenidů alkalických kovů a kovů alkalických zemin (KBr, NaCl, ZnSe). Na obrázku níže je znázorněno obecné konstrukční schéma spektrometrů s Fourierovou transformací, které se dnes téměř výhradně používají. Všechny spektrometry se skládají ze tří základních součástí:

- zdroje záření
- detektoru
- interferometru



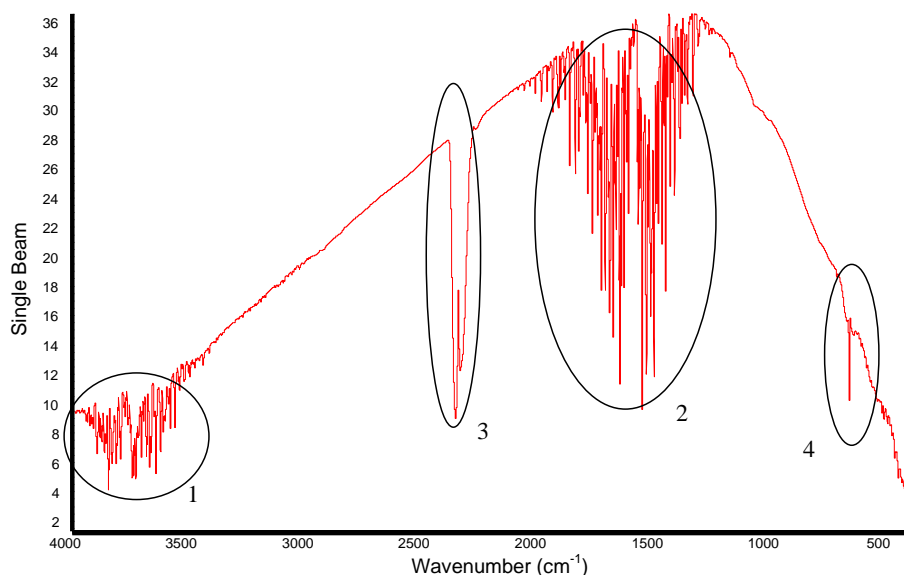
*Základní konstrukční schéma spektrometrů s Fourierovou transformací.  
(Upraveno dle Základy FT-NIR spektrometrie. Nicolet CZ, 2008)*

Jako zdroj záření se v MIR spektrometrii používá karbidu křemíku, příp. odporové vlákno NiCr, v obou případech žhavené na vysokou teplotu.

V IČ systémech se využívá dvou základních systémů detekce – termálního a kvantového. V MIR spektrometrii může být příkladem termálního např. deuterovaný triglycin síran (DTGS) detektor a příkladem kvantového je např. tellurid kadmato-rtuťný (HCT) detektor.

Nejdůležitější optickou součástí je tzv. interferometr. Dříve se užívalo, a v některých speciálních aplikacích se ještě stále využívá, disperzních systémů, kde se k oddělení paprsků používalo disperzního prvku (hranol, mřížka). Dnes se pro běžné aplikace používá interferometrických systémů s Fourierovu transformaci (FT).

Princip interferometrie lze jednoduše vysvětlit pro případ, kdy máme pouze jednu vlnu, která je registrována na detektoru jako sinusová funkce. Tato jednoduchá funkce se používá pro sledování a kalibraci polohy a pohybu zrcadel HeNe laserem. Vysoce intenzivní záření postupuje do interferometru. Interferometr se skládá z děliče paprsků, který polovinu toku záření odráží na fixní zrcadlo a polovinu propustí na pohyblivé zrcadlo. Pohyblivé zrcadlo toto záření odráží zpět, přičemž záření urazí optickou dráhu odlišnou od dráhy záření odraženého od fixního zrcadla. Když se tyto paprsky zpět rekonbinují na děliči paprsků a vzdálenost fixního a pohyblivého zrcadla je přesně stejná, dojde ke konstruktivní interferenci (zesílení), tedy bude vysoká odezva na detektoru. Budou-li zrcadla nestejně vzdálena, budou při návratu na dělič paprsků vlny destruktivně interferovat (zeslabovat). Proto bude i nižší odezva na detektoru.



*MIR spektrum pozadí vzduchu: ve spektru jsou zřejmé celkem čtyři oblasti výrazných absorpcí (jedná se o transmisní měření a oblast absorpce tedy při měření pozadí znamená snížení intenzity signálu dopadajícího na detektor). Oblasti 1 a 2 lze přiřadit vibracím molekul **vzdušné vlhkosti** (valenčním a deformačním, vlnočet 1559 cm<sup>-1</sup> se dá použít pro stanovení vzdušné vlhkosti) a oblasti 3 a 4 přísluší valenčním, resp. deformačním vibracím **oxidu uhličitého**.*

Prochází-li homogenním prostředím definované záření, zeslabuje se jeho počáteční intenzita o podíl, který je tímto prostředím absorbován. Absorbpcí se tedy snižuje intenzita záření, ale jeho vlnová délka, resp. vlnočet se nemění. Při průchodu světelného paprsku o intenzitě  $I_0$  vrstvou absorbujícího prostředí se část absorbuje a část o intenzitě  $I$  vychází. Platí následující vztahy:

$$T = \frac{I}{I_0} \qquad A = \log \frac{1}{T}$$

$T$  je transmittance,  $A$  je absorbance,  $100 \cdot T$  je propustnost [%].

Pro reflexní měření se mnohdy používá reflektance  $R$  [%], která je definovaná jako tok reflektovaného (odraženého) záření  $\Phi_R$  vůči toku vstupního záření  $\Phi_0$ .

$$R = \frac{\Phi_R}{\Phi_0}$$

Reflektance se pak formálně převádí na absorbanci  $A^*$  pomocí vztahu:

$$A^* = \log \frac{1}{R}$$

### Techniky měření MIR spekter

IČ spektra ve střední oblasti lze měřit jako zeslabení zářivého toku po průchodu vzorkem (transmisní měření) nebo po odrazu záření (reflexní měření).

**Transmisní měření** se využívá pro měření plynů, kapalin, průsvitných folií nebo pevných látek. Kapalně vzorky je nutno měřit ve speciálních kyvetách, které jsou zhotoveny např. z KBr, NaCl, CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, ZnSe, CsI, AgCl, AgBr, Ge, křemíku nebo směsného krystalu jodidu a bromidu thallného (KRS-5). Je potřeba zvážit, jaká rozpouštědla budou pro analýzu použita, protože výše uvedené materiály kyvet mají v různých rozpouštědlech různou rozpustnost. Samozřejmě nelze použít okénka kyvet z materiálu, který není použitému rozpouštědlu dostatečně odolný – proto prakticky vylučujeme použití vody s KBr. Rozpouštědla jsou používána velmi rozmanitá, nejčastěji se používají halogenovaná rozpouštědla (např. tetrachlormethan, chloroform) nebo sirouhlík vzhledem k malému počtu charakteristických pásů, které ve spektru poskytují. Pro měření vzorků v pevném stavu se připravuje suspenze v parafinovém oleji nebo tableta vzniklá přímo lisováním vzorku s KBr.

**Reflexní měření**, která jsou v současnosti v praxi nejvíce rozšířená, využívají nejčastěji tzv. techniky ATR. Při uspořádání tohoto experimentu je tenká vrstva vzorku přitlačena na krystal vyrobený nejčastěji ze ZnSe, Ge, Si nebo diamantu. IČ záření je v krystalu odraženo ke vzorku, kde dojde k incidenci s tenkou (1  $\mu$ m) vrstvou vzorku a je odraženo zpět na krystal, kde

se láme a optickou soustavou pokračuje k detektoru. Lom na krystalu může být násobný nebo pouze jeden, viz obrázek.

Technikou ATR lze měřit jak pevné vzorky, tak kapaliny, resp. různé polotuhé materiály. Je však nutno zdůraznit, že zatímco transmisní technikou se získává IČ spektrum vzorku „průměrného“, pomocí ATR techniky získáme spektrum „aktuálního“ vzorku (konkrétní plochy, která je přitlačena ke krystalu). Oproti transmisním spektrům dochází při použití techniky ATR ke zvýraznění intenzity pásů v oblasti nízkých vlnočtů vůči pásům při vyšších vlnočtech. Proto jsou často spektra získaná ATR technikou matematicky korigována, aby se přiblížila transmisním spektrům.

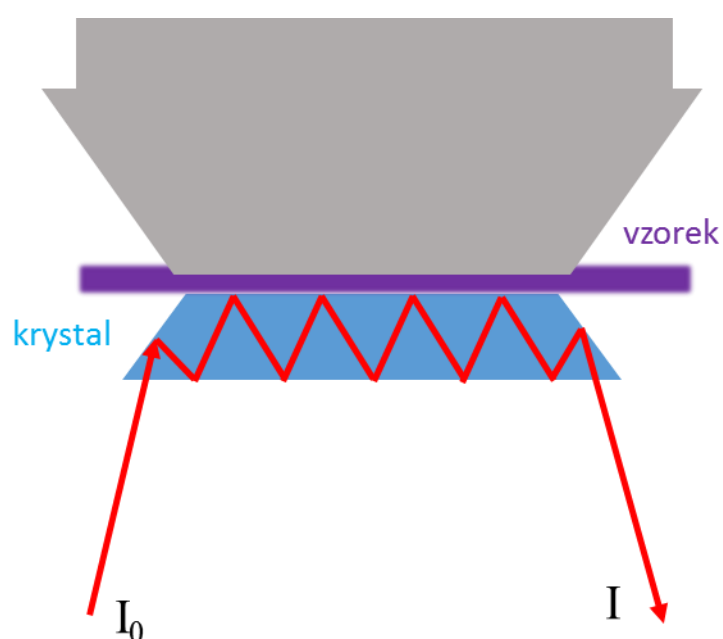


Schéma měření absorpce IČ záření na ATR krystalu

#### Materiály použité pro výrobu optických prvků IČ spektrometrů

Materiály použité pro výrobu optických prvků IČ spektrometrů jsou značně hygroskopické. Z toho důvodu je nezbytné udržovat IČ spektrometr stále pod napětím, aby byl prostor nepřetržitě vyhříván a nedocházelo ke kondenzaci vodních par na optických prvcích. Mimoto voda silně absorbuje IČ záření, čímž je omezeno použití IČ spektrometrie pro měření vzorků obsahujících vysoké množství vody. Z toho plyne i nutnost měřit před analýzou vzorku tzv. pozadí (*background*), aby byl eliminován vliv molekul ve vzduchu, které poskytují odezvu na IČ detektoru (vzdušná vlhkost, oxid uhličitý atd.).

## Obsluha FT-IR spektrometru Nicolet Impact 410

Pokud se bude měřit vzorek v KBr tabletě, je třeba do kyvetového prostoru vložit základní desku s držákem pro tyto vzorky v transmisním modu. Před měřením reflexních ATR spekter je třeba vložit do kyvetového prostoru desku, na níž je upevněn ATR nástavec.

Zapněte tlačítkem počítač a vyčkejte na spuštění Windows. Poté dvojklikněte na ploše na ikonu zástupce OMNIC. Po vložení konkrétního nástavce se v řádku „Experiment“ objeví typ a název konkrétního experimentu. Pro veškerá transmisní měření (folie, KBr tablety) použijete experiment nazvaný „KBr“. Pro veškerá měření ATR technikou nastavíte experiment nazvaný „ATR“.

Před vlastním měřením je třeba proměřit spektrum pozadí. Kliknete na ikonu „Collect Bkg“ a potvrdíte, že je možno měřit spektrum pozadí. uložíte do složky. Spektrum pozadí je také uloženo v paměti přístroje a bude sloužit pro srovnávání s jednopaprskovými spektry následně měřených vzorků. Vlastní měření spektra vzorku probíhá následovně:

- do kyvetového prostoru vložíte vzorek, klikněte na „Collect Smp“.
- Objeví se měřicí okno, ve kterém se zobrazuje vždy právě měřené spektrum během jednoho skenu a skenování probíhá opakovaně bez akumulace. Zde provedete kontrolu, zda spektrum vzorku odpovídá požadavkům na něj kladeným (pokud jsou hodnoty transmittance příliš nízké nebo vysoké či nějak tvary pásů deformované), je třeba připravit vzorek nový nebo ATR krystal očistit a osušit.
- Pokud spektrum vyhovuje, vlastní měření spustíte kliknutím na tlačítko „Start Collection“.
- Po dokončení měření přidáte spektrum do základního okna. Ihned po přidání naměřeného spektra do základního okna, toto spektrum uložíte do složky pomocí ikony „Save/Save as“.
- Pro manipulaci se spektry zobrazenými v okně slouží řádka zobrazená pod spektrálním oknem. V základním režimu je aktivní ikona se šipkou v řádku pod spektrem. Pokud chceme odečítat hodnoty transmittancí a vlnočtů na aktivním spektru (zobrazeno červeně).

Veškerá zpracovaná spektra v programu *Omnice* uložte resp. exportujte také do grafického formátu (WMF nebo TIFF), který použijete v protokolu. PŘINESTE SI USB FLASH DISK, abyste si tato spektra mohli uložit!

### Úkol

Změřte infračervená spektra zadaných standardů a vzorků, a to jednak v KBr tabletě, jednak ATR technikou.

Na základě analýzy infračervených spekter vzorků určete, o jaké typy látek se jedná, jaké obsahují funkční skupiny a jakou mají pravděpodobnou strukturu. Na základě porovnání s knihovnou spekter určete vzorek.

### Postup

Vzorky studovaných látek jsou upraveny do vhodné formy (KBr tablety, tenké vrstvy apod.). Je proměřeno pozadí vzorku, tzn. tableta z čistého KBr, rozpouštědlo, vzduch... a následně vlastní vzorek v dané formě a prostředí. Získané IČ spektrum je graf závislosti transmitance nebo absorbance na vlnočtu. Látky se identifikují pomocí charakteristických pásů, tedy přiřazením analyzované látky do skupiny: aromatické/alifatické, ketony, kyseliny, halogenované sloučeniny, aminy, atd. Pro přesné určení je třeba srovnání spektra analyzované látky se spektrem referenčních látek.

### Chemikálie

bromid draselný, ethanol, tenká folie PE, PVC, folie PS pro kalibraci, standardy dle výběru vyučujícího + vzorek

### Pomůcky

FT-IR spektrometr Nicolet Impact 410 s příslušenstvím, lis na výrobu KBr tablet, třecí miska s třenkou, špachtlička, analytické váhy

### Příprava KBr tablet

KBr usušený v sušárně při 120 – 130°C.

Odvážený (cca 0,1 – 0,2 mg) sypký vzorek se smísí s vysušeným KBr (400 – 500 mg; uvedená množství jsou individuální, záleží na absorpčním koeficientu vzorku). Směs je nutno homogenizovat. To provedete pečlivým roztíráním v třecí misce.

Do ocelové raznice vložíte ocelový kotouček hladkou stranou vzhůru. Na tuto lesklou plochu nasypete rovnoměrně homogenizovaný KBr se vzorkem. Na tuto vrstvu položíte druhý ocelový kotouček, opět hladkou stranou k prášku. Na chvíli připojíte vakuum.

- Raznici umístíte do lisu a ručně přitáhnete až na doraz. Zaaretujete lis
- Lis natlakujete na 40 kN a vyčkáte asi 10 s (viz obrázek)
- Dotlakujete na 80 – 90 kN, tedy na začátek červeně označené stupnice. Vyčkáte asi 20 s
- Uvolníte lis - odaretujete ho (viz obrázek)
- Uvolníte raznici z lisu pomocí horního šroubu. Tabletou z raznice uvolníte pomocí nástavce a uložíte do exsikátoru nebo umístíte přímo do držáku přístroje



#### Příprava ostatních vzorků k měření

Pro měření tablet využijete základní nástavec pro transmisní měření.

Pro měření ATR technikou je třeba docílit maximálního kontaktu vzorku s krystalem. Lze měřit i kapalné vzorky. Prakticky to vždy znamená dokonalé odmaštění a osušení povrchu ATR krystalu,

#### Postup

##### Transmisní mód – tablety

- Připravíte tabletu z čistého KBr (blank) a další tablety KBr s naváženými vzorky a uložíte do exsikátoru





- Zkontrolujete, zda je v přístroji základní držák pro měření v transmisním modu a zkontrolujete základní nastavení experimentu
- Změřte spektrum pozadí
- Změřte spektrum připravené KBr tablety jako pozadí
- Postupně změřte spektra připravených tablet KBr se vzorky



### ATR měření – krystal

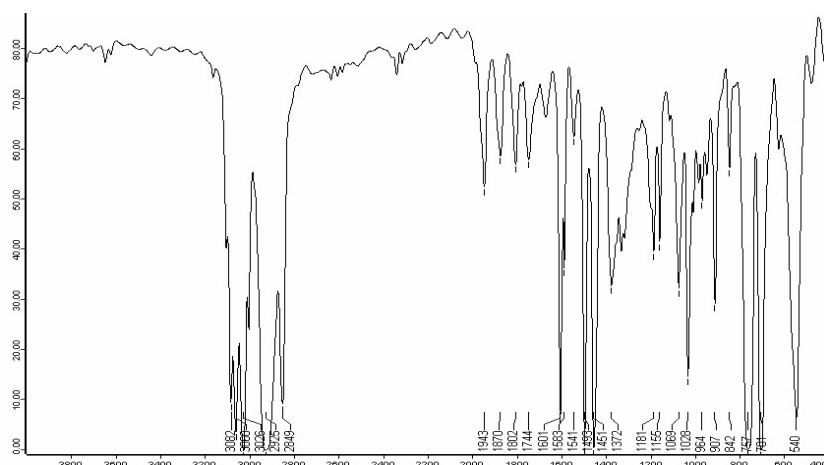


- Vyměníte základní nástavec pro měření v transmisním modu za ATR nástavec a zvolíte experiment nazvaný „ATR“
- Zkontrolujte, zda je ATR krystal čistý a suchý a změřte následně pozadí
- Změřte všechny vzorky technikou ATR. Mezi jednotlivými vzorky vždy pečlivě očistěte ATR krystal
- Porovnejte spektra jednotlivých látek získaných pomocí KBr tablet a ATR technikou. Na základě analýzy infračervených spekter vzorků určete, o jaké typy látek se jedná, jaké obsahují funkční skupiny, jakou mají pravděpodobnou strukturu, a na základě porovnání s vytvořenou knihovnou spekter určíte, jakou konkrétní látku váš vzorek obsahuje

- Vytiskněte IČ spektra s úplným popisem – jsou součástí protokolu, který vypracujete a výsledky konzultujte s vyučujícím
- Uzavřete program Omnic a po dohodě s vyučujícím vypnete počítač. Přístroj Nicolet nevypínáme!

## Vyhodnocení

Spektra změřená na cvičení včetně neznámých vzorků budou popsána pomocí níže uvedených tabulek. Budete postupovat v tabulkách od nejvyšších vlnočtů a určovat charakteristické pásy jednotlivých funkčních skupin studovaných látek. Přítomnost dané funkční skupiny ve vzorku je třeba doložit identifikací všech příslušných pásů v daném IČ spektru. U neznámého vzorku je třeba určit, o jakou látku se jedná porovnáním se standardy v knihovně spekter nebo alespoň do které skupiny náleží.



### *Standardní spektrum polystyrénu vhodné pro kalibraci přístroje (ČL2009)*

Vlnočty ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3026, 2925, 2849, 1943, 1870, 1802, 1601, 1583, 1181, 1155, 1069, 1028, 907, 701.

ZJEDNODUŠENÁ TABULKA CHARAKTERISTICKÝCH VIBRACÍ

skupina (vazba)	typ sloučeniny	Oblast vlnočtů (cm <sup>-1</sup> )	intenzita pásu
C-H	alkany (-CH <sub>3</sub> , -CH <sub>2</sub> -)	2965-2840	silná
	-CH <sub>3</sub>	1450, 1380	střední
	-CH <sub>2</sub> -	1465	střední
	alkeny (=CH <sub>2</sub> )	3095-3010	střední
		1000-700	silná
	aldehydy	2850-2700	slabá
	na benzenovém kruhu	900-650	silná
C-C	alkany	1200-700	slabá
C=C	alkeny	1680-1620	variab.
C≡C	alkiny	2260-2100	variab.
C=C	aromáty	1670-1450	střední
C=O	amidy	~1650	silná
	karboxylové kyseliny	~1710	silná
	ketony	~1715	silná
	aldehydy	~1725	silná
	estery	~1735	silná
C-OH	alkoholy	1150-1040	silná
O=C-O-	estery karbox. kyselin	1300-1100	silná
	ethery	1150-1070	silná
O-H	alkohol volný	3650-3590	var. (ostrý pás)
	alkohol s vodíkovým můstkem	3400-3200	silná (široký pás)
N-H	prim. amin, amid	3500-3300	střední
	sekundární amin, amid	3500	střední
	terciární amin, amid	-	
C-N	aminy	1350-1000	střední
C≡N	nitrily	2280-2200	silná
NO <sub>2</sub>	nitro skupina	1550,1370	silná

## Literatura o infračervené spektrometrii

Böhm S., Smrčková-Voltrová S. *Strukturní analýza organických sloučenin*. Fakulta chemicko-inženýrská, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, 1995.

Socrates G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2001.

Matějka, P. *Infračervená spektroskopie*. In: Návody pro laboratorní cvičení z analytické chemie II. J. Krofta (Ed.). Fakulta chemicko-inženýrská, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, 2001, pp. 11-15.

Pekárek, T.; Jampílek, J. *Infračervená a Ramanova spektrometrie*. In: Moderní přístupy k farmaceutické analýze. J. Dohnal, J. Jampílek, V. Král, A. Řezáčová (Eds.). Farmaceutická fakulta, Veterinární a farmaceutická univerzita Brno, Praha, 2010, pp. 222-260.

## ZDROJE A DOPORUČENÁ LITERATURA

I. Liška, J. Jampílek, R. Opatřilová, *Návody do cvičení z analytické chemie. Kvalitativní anorganická analýza*, VFU Brno, 2008

Svobodová a kolektiv, *Návody do cvičení z analytické chemie pro posluchače farmacie - II.*, Univerzita Karlova v Praze, 1987

R. Karlíček a kolektiv, *Analytická chemie pro farmaceuty*, UK Praha, 2005.

J. Šenkýř, P. Lubal, *Vybrané postupy pro základní cvičení z analytické chemie, Kvalitativní a kvantitativní analýza*, Masarykova univerzita, Brno, 2004

Český lékopis, 2009

Návod k pH metru Hanna 109, [www.hanna-instruments.cz](http://www.hanna-instruments.cz)

[http://www.ped.muni.cz/wchem/chemicke\\_didakticke\\_hry/pexeso-laboratorni%20pomucky.htm](http://www.ped.muni.cz/wchem/chemicke_didakticke_hry/pexeso-laboratorni%20pomucky.htm)

<http://www.public.asu.edu/~jpbirk/qual/qualanal/confirm.htm>

<http://anl.zshk.cz/vyuka/analyza-kationtu.aspx>

<http://anl.zshk.cz/vyuka/dukazy-funkcnich-skupin.aspx>