

16. KVALITATIVNÍ ANALÝZA

DŮKAZY KATIONTŮ A ANIONTŮ

SCHÉMA PRACOVNÍHO POSTUPU:

1. Ověření důkazů analytických reakcí kationtů - selektivní reakce kationtů
 - a) Analytické reakce Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} .
 - b) Analytické reakce skupiny málo rozpustných chloridů (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}).
 - c) Analytické reakce skupiny sulfidů srážejících se v kyselém prostředí (Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}) - orientace ve vzorku vybranými skupinovými činidly (HCl , H_2SO_4 , H_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, NH_3 , NaOH).
 - d) Analytické reakce skupiny hydroxidů a zbývajících sulfidů srážejících se hydrogensulfidem amonným (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}).
2. Ověření důkazů analytických reakcí aniontů - selektivní reakce aniontů.
 - a) Analytické reakce skupiny málo rozpustných barnatých solí - SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, BaCl_2 jako skupinové činidlo, redoxní skupinové reakce aniontů (KMnO_4 , I_2).
 - b) Analytické reakce skupiny málo rozpustných stříbrných solí rozpustných v 2M HNO_3 - CrO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{B}(\text{OH})_4^-$, CO_3^{2-} , BaCl_2 a AgNO_3 jako skupinová srážecí činidla, redoxní skupinové reakce aniontů (KMnO_4 , I_2 , HI).
 - c) Analytické reakce skupiny aniontů tvořících stříbrné soli málo rozpustné v 2M HNO_3 (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , HS^-).
 - d) Analytické reakce skupiny aniontů (NO_2^- , NO_3^- , ClO_4^-).

PRINCIP:

Pro důkaz a stanovení základních anorganických kationtů či aniontů volíme vhodnou analytickou reakci, která musí být sledovatelná, dostatečně rychlá, citlivá a co nejvíce specifická.

Nejčastěji se používají reakce spojené se vznikem sraženin, změnou zbarvení či vývojem charakteristického plynu. Ve vodných roztocích se kvalitativní analýza provádí obvykle přímo, u ostatních materiálů je potřeba nejprve získat vhodný vzorek pro analýzu (kovy a slitiny rozpouštíme, horniny a minerály tavíme či pečeme a následně rozpouštíme, organické materiály spalujeme či mineralizujeme).

Podle mechanismu lze při důkazu základních iontů používat reakce acidobazické, srážecí, redoxní nebo komplexotvorné.

Podle rozsahu látek, které lze reakcí dokázat rozlišujeme reakce skupinové, selektivní a specifické. Skupinové reakce jsou charakteristické pro určitou skupinu látek. Selektivní reakce dovolují za předepsaných podmínek charakterizovat omezený počet složek. Vhodnou kombinací několika selektivních reakcí pak můžeme dokázat určitý ion. Specifické reakce udávají za předepsaných podmínek přítomnost jediné látky či iontu.

Při dělení a důkazech látek rozlišujeme tedy tři typy reakcí:

1. **Reakce skupinové** – jsou takové, při kterých reaguje celá skupina látek stejně. Vyčleňují tedy ze vzorku poměrně širokou skupinu látek. Skupinové reakce jsou hlavním vodičkem kvalitativní analýzy a dovolují charakterizovat přítomnost určité skupiny iontů v roztoku, na něž potom zkoušíme selektivní reakce. Srážecí skupinové reakce také slouží k oddělování jednotlivých skupin iontů. Skupinové reakce slouží k tomu, abychom nepřehlédli přítomnost některé složky v roztoku a usnadňují volbu selektivních činidel.

Tab.: Příklady činidel pro skupinové reakce

činidlo	skupina kationtů	činidlo	skupina aniontů
zředěná HCl	nerozpustné chloridy	Ba^{2+}	nerozpustné soli
zředěná H_2SO_4	nerozpustné sírany	Ag^+	nerozpustné soli
1M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Ca^{2+}	KMnO_4 (kys.)	redukující anionty
Na_2CO_3	těžké kovy	I_2	redukující anionty
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	těžké kovy	KI (kys.)	oxidující anionty
H_2S	sulfidy neroz. v kyselinách	HCl	těkající plyny
KOH	neamfoterní hydroxidy		
NH_3 (aq)	zásadité soli, roz. amosoli		
K_2CrO_4			
Na_2HPO_4			
KI			

2. **Reakce selektivní** – tyto reakce rozdělují vyčleněnou skupinu látek na menší podskupiny (podtřídy), jsou to reakce, při kterých s určitým selektivním (výběrovým) činidlem reaguje stejným způsobem jen několik iontů téže analytické třídy.

3. **Reakce specifické** – jsou charakteristické pouze pro jednu určitou látku, tj. se specifickým činidlem reaguje charakteristickým způsobem jen jediný ion vedle řady dalších přítomných iontů.

OVĚŘENÍ DŮKAZŮ ANALYTICKÝCH REAKCÍ KATIONTŮ

1. **ALKALICKÉ KOVY A KOVY ALKAL. ZEMIN** – analytické reakce Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} .

Kationty alkalických kovů Li^+ , Na^+ , NH_4^+ jsou vesměs bezbarvé, jejich soli dobře rozpustné a netvoří stabilní komplexy.

Výběr selektivních reakcí je poměrně chudý, navíc jsou rušeny přítomností těžkých kovů.

Podobně lze charakterizovat kationty kovů alkalických zemin Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} .

Selektivními chemickými reakcemi je emise některých atomů v plameni - charakteristické zbarvení a charakteristické čáry ve spektru (Li , Na , K , Ca , Sr , Ba).

Některé reakce Li^+ se podobají reakcím Mg^{2+} .

Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} vydělíme ze vzorku spolu s Pb^{2+} srážením SO_4^{2-} v alkoholickém prostředí.

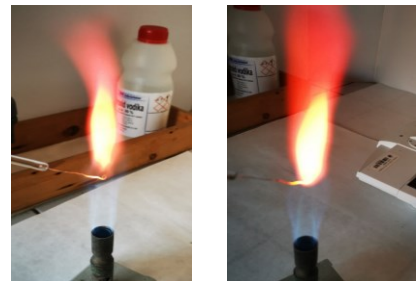
A) PLAMENOVÉ REAKCE

Plamenové zkouška využívají schopnosti některých prvků zbarvit nesvitivý plamen. Platinový drátek zvlhčíme ve zředěné HCl , vyžeháme a naneseeme vzorek analyzované látky. Drátek vložíme do spodní části oxidačního plamene a sledujeme zbarvení plamene.

Poznámka: Plamen Bunsenova kahanu se skládá ze tří zón. Malá vnitřní zóna je tmavá a obsahuje dosud neshořelý plyn a vzduch. Má poměrně nízkou teplotu. Střední zóna je zřetelně modře zbarvená. Hovoří se o ní jako o svítivém, redukčním plameni. Sestává z hořícího plynu s obsahem CO . Vnější zóna představuje nesvitivý, oxidační plamen. Tvoří bezbarvou korunu, kde dochází k úplnému shoření plynu na CO_2 . Má nejvyšší teplotu a vyznačuje se přítomností volného O_2 .

1. Li^+

3 kapky roztoku vzorku a 1 kapka konc. HCl do porc. kelímku (pracujeme v digestoři), necháme odpařit. Po ochlazení přidáme několik kapek izoamylalkoholu, který necháme krátce působit. Čirý roztok vneseme do plamene platinovým drátkem → KARMÍNOVĚ ČERVENÉ zbarvení plamene.



2. Na^+

3 kapky vzorku necháme odpařit v porcelánové misce, k odparku přidáme 1 kapku konc. HCl .

Takto připravený vzorek vneseme Pt -drátkem do plamene → INTENSIVNĚ ŽLUTOORANŽOVÉ zbarvení plamene.



3. K^+

Čirý roztok odpaříme v kelímku do sucha. Do vychládlého kelímku přidáme 1 kapku konc. HCl .

Vzniklou kašovitou hmotu vneseme vyčištěným Pt-drátkem do plamene. Zbarvení plamene pozorujeme přes kobaltové sklo (výraznější zbarvení) → ČERVENOFIALOVÉ zbarvení plamene.



4. Ca^{2+}

a) důkaz plamenem → CIHLOVĚ ČERVENÉ zbarvení plamene

b) **DŮKAZ KYS. ŠŤAVELOVOU**

1 kapku vzorku a 1 kapku kys. šťavelové na podložní sklíčko nebo skleněnou kapkovací destičku → vznik BÍLÉ KRYSTALICKÉ SRAŽENINY. Těžké kovy odstraníme pomocí MgO .



5. Ba^{2+}

a) důkaz plamenem → ZELENĚ zbarvení plamene

b) **DŮKAZ KYS. SÍROVOU**

1 kapku vzorku a 1 kapku 1 M H_2SO_4 → vznik BÍLÉ JEMNĚ KRYSTALICKÉ SRAŽENINY

c) **DŮKAZ CHROMANEM DRASELNÝM**

V slabě kyselém (CH_3COOH), neutrálním nebo alkalickém (NH_3 , NaOH) prostředí → vznik ŽLUTÉ SRAŽENINY.



**jemně žlutozelené zbarvení plamene*

B) DŮKAZY ČINIDLY

1. NH_4^+

a) **DŮKAZ NESSLEROVÝM ČINIDLEM**

1 kapku vzorku a 1 kapku Nesslerova činidla → tvoří se ŽLUTÁ až HNĚDÁ SRAŽENINA

Nesslerovo činidlo = tetrajodortu'natan draselný $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ v 30% KOH (příp. roztok $\text{Na}_2[\text{HgI}_4]$)

b) **DŮKAZ JAKO NH_3 V PLYNNÉ FÁZI**

3 kapky roztoku vzorku a 3 kapky 10% NaOH zahříváme opatrně v porcelánovém kelímku na síťce. Kelímek zakryjeme kouskem filtračního papíru s 1 kapkou Nesslerova činidla → tvoří se HNĚDÁ SKVRNA (filtrační papír musí být stále ovlhčený), ovlhčený pH papírek MODRÁ.



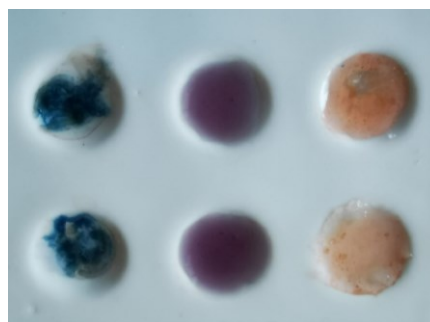
2. Mg^{2+}

a) **DŮKAZ MAGNEZONEM**

1 kapku roztoku vzorku a 1 kapku magnezonu (4-nitrobenzenazoresorcín nebo 4-nitrobenzenazo-1- naftol) a 1 - 2 kapky 10% NaOH → vzniká CHRPOVĚ MODRÁ SRAŽENINA. Při slepém pokusu bez přítomnosti Mg^{2+} se žlutý roztok mění na fialový. Obsahuje-li roztok těžké kovy (vznik sraženiny nebo zákalu s čerstvým NH_4HS) - přidáváme k 1 ml vzorku po kapkách roztok NH_4HS , odstředíme).

b) **DŮKAZ THIAZOLOVOU (TITANOVOU) ŽLUTÍ**

Provedeme analogicky jako pokus s magnezonem → vzniká ČERVENÁ SRAŽENINA. Slepý pokus dává žlutý až oranžový roztok.



C) ANALYT. REAKCE SKUPINY MÁLO ROZPUSTNÝCH CHLORIDŮ (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+})

Pb^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} se po přidavku 2 M HCl srážejí ve formě málo rozpustných chloridů (vesměs bílé sraženiny):

- PbCl_2 lze z promyté sraženiny digerovat horkou vodou (po ochlazení se tvoří opět krystaly), PbCl_2 je vhodné před srážením chloridů vysrážet 1 M H_2SO_4 .
- AgCl amoniakem (1:1) - po okyselení 2 M HNO_3 se opět vyloučí bílá sraženina,
- Hg_2Cl_2 působením amoniaku zčerná.

1. Hg_2^{2+}

a) **DŮKAZ AMONIAKEM**

K 5 kapkám vzorku přidáváme 2 M HCl po kapkách tak dlouho, až se vytvoří sraženina → BÍLÁ sraženina,

Kterou odstředíme. Čirý roztok opatrně slijeme. Ke sraženině přikápneme několik kapek konc. NH_3 a obsah zkumavky protřepeme → bílá sraženina ZČERNÁ, později ZEŠEDNE.

Můžeme provést i na kapkovací destičce nebo na filtračním papíře. K 1 kapce vzorku přidáme 1 kapku 2 M HCl a 1 kapku konc. NH_3 .

b) DŮKAZ KATALYTICKOU OXIDACÍ HLINÍKU (Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Hg)

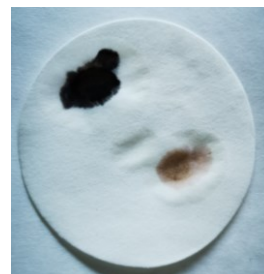
Na kapkovací destičku postupně dáme 1 kapku vzorku a 1 kapku 2 M HNO_3 . V tomto roztoku smočíme špičku pipetky a poškrábeme její ostrou hranou vyhlazený kousek hliníkového plíšku

Pozitivní reakce → tvorba BÍLÉHO POVLAKU v místě vrypů během 10 min. Po setření se povlak tvoří znovu.

2. Ag^+

REDOXNÍ DŮKAZ

Na filtrační papír dáme po 1 kapce amoniakálního roztoku AgCl , 0,05 M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ a 1 M NaOH. Skvrna ZČERNÁ, tj. důkaz Ag^+ ve vzorku. Slepý pokus: v nepřítomnosti Ag^+ skvrna zvolna hnědne, ale nezčerná (oxidace $\text{Mn}(\text{OH})_2$ vzdušným kyslíkem).



3. Pb^{2+}

a) DŮKAZ KYS. SÍROVOU

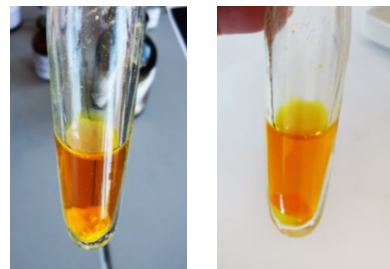
K 1 kapce roztoku vzorku přidáme 1 - 2 kapky 1 M H_2SO_4 → vzniká BÍLÁ SRAŽENINA, která přidávkem 1 kapky hydrogensulfidu amonného ZČERNÁ nebo přidávkem několika kapek 10 % NaOH se rozpustí.

Provádíme na skleněné kapkovací desce

b) DŮKAZ CHROMANEM DRASELNÝM

Ke 3 kapkám roztoku vzorku přidáváme po kapkách 1 M H_2SO_4 až do úplného vysrážení, odstředíme a sraženinu promyjeme asi 1 ml 1 M H_2SO_4 a také destilovanou vodou, ke které přidáme 2 - 3 kapky 1 M octanu sodného. Po odstředění slijeme promývací vodu, ke sraženině přidáme 5 kapek 5 % K_2CrO_4 , sraženinu zviříme, zahříváme několik minut ve vodní lázni a opět odstředíme. Vznik ŽLUTÉ SRAŽENINY dokazuje přítomnost Pb^{2+} .

V přítomnosti většího množství Ba^{2+} je sraženina pouze zřetelně nažloutlá, proto provedeme v tomto případě konverzi na PbS .



C) ANALYTICKÉ REAKCE SKUPINY SULFIDŮ SRAŽEJÍCÍCH SE V KYSELÉM

PROSTŘEDÍ (Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+}) - orientace ve vzorku vybranými skupinovými činidly (HCl, H_2SO_4 , H_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, NH_3 , NaOH).

V prostředí okyseleném 2 M HCl (po odstranění málo rozpustných chloridů) se plynným H_2S nebo sulfanovou vodou srážejí sulfidy HgS , CuS (oba černé), CdS (žlutý), Sb_2S_3 (oranžově červený), SnS (hnědý), SnS_2 (špinavě žlutý) a PbS (černý) – i když srážení PbCl_2 není úplné.

Roztokem NH_4HS lze ze sraženiny digerovat SnS_2 .

Potíže činí důkaz Cd^{2+} - důvodem je nedostatek selektivních reakcí. Optimální důkaz vede přes amoniakální výluh, ve kterém jsou rozpustné aminokomplexy $\text{Cd}(\text{II})$ a $\text{Cu}(\text{II})$. $\text{Cu}(\text{II})$ se odstraní redukcí kovovým Fe v kyselém prostředí a Cd^{2+} se dokáže sulfanem - žlutá sraženina.

Snadno hydrolyzující ionty Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} a $\text{Sn}(\text{IV})$ udržíme v roztoku jen v silně kyselém prostředí - případný zákal hydrolytických produktů odstraníme „otupením“ kyselosti octanem sodným. Důkladně promytou sraženinu poté opět rozpustíme v HCl pro další použití.

Vhodným dělením je i využití amfoterních vlastností hydroxidů $\text{Sb}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$ a $\text{Sn}(\text{OH})_4$ - ty se rozpouštějí v nadbytku alkalického hydroxidu (např. oddělení Sb^{3+} od Bi^{3+}).

Sloučeniny Sn^{2+} jsou na vzduchu nestálé a obsahují vždy $\text{Sn}(\text{IV})$ jako produkt oxidace vzdušným O_2 .

1. Hg^{2+}

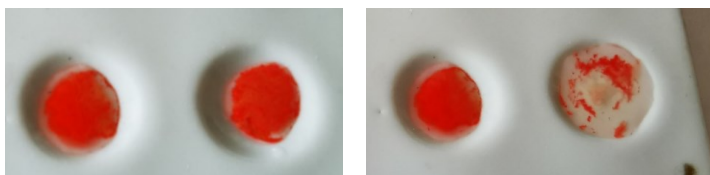
a) DŮKAZ CHLORIDEM CÍNATÝM

Přibližně 100 mg pevného $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ přidáme ke 2 ml konc. HCl ve zkumavce a zahříváme do úplného rozpuštění (roztok musí být čirý). K horkému roztoku přikapáváme roztok vzorku (příp. filtrát po odstranění nerozpustných chloridů) → přítomnost Hg^{2+} se projeví BÍLOU, rychle ŠEDNOUCÍ SRAŽENINOU.

b) DŮKAZ KATALYTICKOU OXIDACÍ HLINÍKU - " viz důkaz Hg_2^{2+}

c) DŮKAZ JODIDEM DRASELNÝM

1 kapka roztoku vzorku a 1 kapka 10 % KI → vzniká ČERVENÁ SRAŽENINA, která se dalším přidavkem KI rozpouští. Je-li přítomen Bi^{3+} - na porcelánovou kapkovací desku se k 1 kapce 10 % CuSO_4 přidá 1 kapka 5 % KI, špetka pevného Na_2SO_3 a 1 - 2 kapky 2 M HCl do ODBARVENÍ vyloučeného jodu. K BÍLÉ sraženině CuI přidáme kapku vzorku → ČERVENÁ SRAŽENINA .



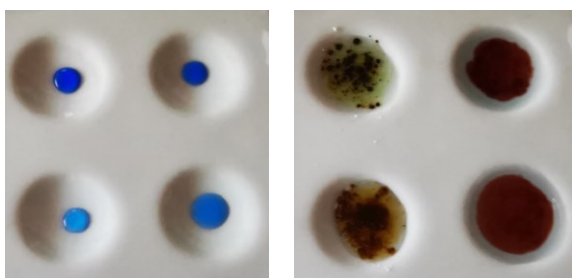
2. Cu^{2+}

a) DŮKAZ KYANOŽELEZNATANEM

K 5 kapkám roztoku vzorku přidáme konc. NH_3 do zřetelného přebytku (amoniak je cítit), směs odstředíme → MODRÝ roztok svědčí o přítomnosti mědi (možnost záměny s Ni^{2+}). K 1 kapce tohoto roztoku na porcelánové kapkovací desce přidáme konc. kyselinu octovou do světle modrozeleného zbarvení a 1 kapku $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ → v přítomnosti Cu^{2+} vzniká ČERVENOHNĚDÁ SRAŽENINA

b) DŮKAZ DIETHYLDITHIOKARBAMINANEM (KUPRALEM)

Amoniakální výluh získáme stejně jako v předchozím důkazu. K 2 kapkám tohoto roztoku přidáváme po kapkách 0,1 M EDTA do změny MODROFIALOVÉHO zbarvení na světle BLANKYTNĚ MODRÉ. Přidáme několik krystalů pevného kupralu a protřepeme → vznikne HNĚDÁ SRAŽENINA, která po přidavku 1 ml CHCl_3 a protřepání se v něm rozpustí na hnědý roztok. Provádíme ve zkumavce.



3. Cd^{2+}

K 1 ml roztoku vzorku přidáváme konc. NH_3 do zřetelného zápachu po amoniaku (po protřepání) a odstředíme. Čirý roztok opatrně slijeme do čisté zkumavky, přidavkem 1 M H_2SO_4 okyselíme do zřetelně kyselé reakce (kontrola pH papírkem, v přítomnosti Cu^{2+} poslouží jako indikátor i přechod z modrofialového zbarvení do světle blankytně modrého, příp. až do odbarvení při nižších koncentracích mědi). Přidáme špetku práškového železa a obsah zkumavky zahříváme několik minut na vodní lázni. Po odstředění čirý roztok slijeme a ještě okyselíme 2 - 3 kapkami 1 M H_2SO_4 .

Přidavkem sulfanové vody vznikne v přítomnosti Cd^{2+} JASNĚ ŽLUTÁ SRAŽENINA (nahnědlé zbarvení svědčí o nedokonalém odstranění Cu^{2+} či Ag^+ nebo o nedostatečné kyselosti roztoku, začíná se srážet FeS).



4. Sn^{2+} , Sn^{4+}

K 1 ml konc. HCl v porcelánovém kelímku přidáme 1 - 2 kapky zkoumaného roztoku.

V přítomnosti Cu^{2+} přidáme ještě špetku prachu Fe . Obsah kelímku promícháme zkumavkou, naplněnou vodou, která musí být zvnějšku zcela čistá. Zkumavku s kapkou tohoto roztoku na vnější straně vnášíme do nesvitivého plamene a po chvilce pozorujeme JASNĚ MODROU luminiscenci na stěnách zkumavky (pozor: zkumavka může po delším ohřívání prasknout!).

D) ANALYTICKÉ REAKCE SKUPINY HYDROXIDŮ A ZBÝVAJÍCÍCH SULFIDŮ SRÁŽEJÍCÍCH SE HYDROGENSULFIDEM AMONNÝM

(Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+})

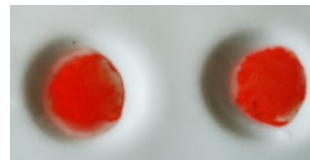
Al^{3+} a Cr^{3+} netvoří ve vodném prostředí sulfidy, v amoniakálním prostředí se srážejí jejich hydroxidy (bílý, resp. zelený).

Ostatní kationty se srážejí jako sulfidy, převážně černé barvy, ZnS je bílý a MnS růžový.
 Reakce Al^{3+} a Cr^{3+} jsou málo selektivní a nevýrazné - provádíme proto pečlivě.
 Pro jejich oddělení od ostatních kationtů této skupiny využíváme amfoterního charakteru jejich hydroxidů.
 Do alkalického výluhu při současné oxidaci Cr(III) na Cr(VI) H_2O_2 přejdou ionty Al^{3+} , Cr^{3+} a Zn^{2+} .
 V amoniakálním výluhu můžeme dokazovat Ni^{2+} .

1. Al^{3+}

a) DŮKAZ ALIZARINEM S (1,2-DIHYDROXYANTRACHINON-3-SULFONAN)

K 10 kapkám 10% NaOH přidáme 1 - 2 kapky roztoku vzorku a po protřepání se směs odstředíme. Na porcelánovou kapkovací desku nanese 1 kapku čirého alkalického roztoku, přidáme 1 kapku alizarinu S a přikapáváme 2 M CH_3COOH až se FIALOVÉ zbarvení změní → v přítomnosti Al^{3+} na CIHLOVÉ ČERVENÉ, slepý pokus má zbarvení žluté.



b) DŮKAZ KVERCETINEM

Ke kapce alkalického výluhu vzorku (viz předchozí důkaz) na skleněné kapkovací desce přidáme 1 kapku 2 M CH_3COOH a kapku kvercetin (činidla) a pozorujeme při osvětlení UV lampou (je nutné stínit před viditelným světlem) v přítomnosti Al^{3+} ZELENOU FLUORESCENCI, zatímco slepý pokus žádnou fluorescenci nevykazuje.

2. Cr^{3+}

DŮKAZ VZNIKEM PEROXIDU CHROMU (VI)

K 1 ml 10 % NaOH přidáme 5 kapek roztoku vzorku a 1 kapku 5 % H_2O_2 , obsah zkumavky krátce povaříme a odstředíme. Žlutozelený čirý roztok (je-li Cr^{3+} přítomen ve vzorku) slijeme do zkumavky, k části roztoku přidáme 1 kapku 5 % H_2O_2 , 1 ml izoamylalkoholu a okyselíme po kapkách 1 M H_2SO_4 do vzniku modrého zbarvení, které ihned vytřepeme do izoamylalkoholu → MODRÝ EXTRAKT dokazuje přítomnost chromu ve vzorku.

3. Fe^{3+}

a) DŮKAZ THIOKYANATANEM

Na kapkovací desce k 1 kapce kyselého roztoku vzorku přidáme 1 kapku 20% thiokyanatanu amonného → v přítomnosti Fe^{3+} vznikne INTENZIVNĚ ČERVENÉ ZBARVENÍ.

Zbarvení natolik intenzivní, že je až téměř černé.

b) DŮKAZ KYANOŽELEZNATANEM DRASELNÝM

Na kapkovací desce přidáme k 1 kapce roztoku vzorku po 1 kapce konc. HCl a 10 % $K_4[Fe(CN)_6]$ → v přítomnosti Fe^{3+} vznikne MODRÁ SRAŽENINA.

c) DŮKAZ KYSELINOU 5-SULFOSALICYLOVOU

Na kapkovací desce k 1 kapce kyselého roztoku vzorku přidáme krystalky pevného činidla → v přítomnosti Fe^{3+} vznikne FIALOVÉ nebo ČERVENÉ ZBARVENÍ.



4. Mn^{2+}

1 kapku roztoku vzorku zředíme ve zkumavce cca 2 ml dest. vody a obsah zkumavky vylijeme.

Ulpívající kapky na stěnách zkumavky postačují na důkaz. Přidáme 2 ml 2 M HNO_3 , na špičku lopatičky pevný KIO_4 a zahříváme k varu. Po několika minutách se v přítomnosti Mn^{2+} roztok začne barvit FIALOVĚ. Pokud se zbarvení neobjeví ani po několika minutách, přidáme další KIO_4 a dále zahříváme. Pozor na záměnu se slabě růžovým zbarvením Co^{2+} .



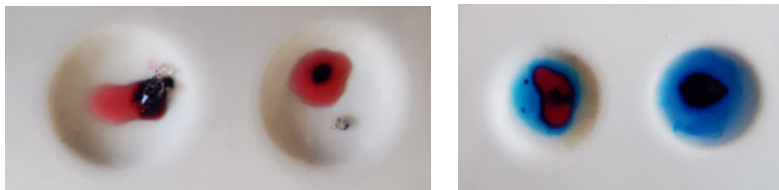
5. Co^{2+}

a) DŮKAZ THIOKYANATANEM

K 1 kapce neutrálního nebo slabě kyselého roztoku vzorku přidáme zrníčko NH_4SCN (v přítomnosti Fe^{3+} přidáváme pevný NaF do odbarvení intenzivního červeného zbarvení za míchání opatrným foukáním přes pipetku, čímž se snažíme zabránit nadbytku NaF) a 1 kapku izoamylalkoholu → foukáním přes pipetku se v přítomnosti Co^{2+} modré zbarvení EXTRAHUJE do vnější organické fáze.

b) DŮKAZ 1-NITROSO-2-NAFTOLEM

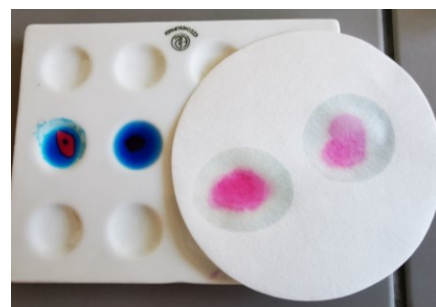
Na filtrační papír kápneme 1 kapku roztoku vzorku, 1 kapku 1 M octanu sodného a 1 kapku činidla. Po chvíli přidáme 1 kapku 10 % HCl. V přítomnosti Co^{2+} zůstává HNĚDOČERVENÁ SKVRNA na papíře (srovnávací pokus s Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} se doporučuje).



6. Ni^{2+}

DŮKAZ DIACETYLDIOXIMEM

K 1 ml 2 M NH_3 přidáme 3 kapky vzorku a po protřepání odstředíme. Čirý roztok slijeme a přidáme 1 - 2 kapky činidla → v přítomnosti Ni^{2+} vznikne RŮŽOVĚ ČERVENÁ SRAŽENINA. Důkaz můžeme provést i na filtračním papíře: k 1 kapce roztoku vzorku se přidáme 2 kapky roztoku činidla a papír okouříme amoniakem (nad hrdlem lahvičky s konc. NH_3) → objeví se RŮŽOVÁ SKVRNA, která se nedá spláchnout pod tekoucí vodou.



OVĚŘENÍ DŮKAZŮ ANALYTICKÝCH REAKCÍ ANIONTŮ

A) ANALYT. REAKCE SKUPINY MÁLO ROZPUSTNÝCH BARNATÝCH SOLÍ - SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, BaCl_2 jako skupinové činidlo, redoxní skupinové reakce aniontů (KMnO_4 , I_2).

Barnaté soli jsou rozpustné v minerálních kyselinách (výjimkou je BaSO_4).

Tuto vlastnost lze využít pro důkaz SO_4^{2-} , ale BaS_2O_3 se rozpouští za rozkladu na SO_2 a koloidní síru, která mléčně zakalí zkoumaný roztok a znemožní pozorování sraženiny BaSO_4 .

Je-li ve vzorku $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - použijeme jako srážecí činidlo SrCl_2 .

Důkaz SO_4^{2-} je pro nedostatek citlivých a selektivních reakcí spojen s určitými obtížemi, je nutné přesně dodržovat pracovní postup.

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - po oxyselení vzniká mléčný zákal, to je vhodné pro důkaz přímo ve vzorku.

SO_3^{2-} - snadno se oxidují vzdušným O_2 na sírany, to se projevuje slabým mléčným zákaelem. Vznik sraženiny BaF_2 pozorujeme často až po určité době při intenzivním protřepávání.

SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - způsobují odbarvování roztoku jodu. Je však nutná kontrola pH před přidávkem jodu. V silně alkalickém prostředí roztoku SiO_3^{2-} se jod odbarvuje disproportionací i v nepřítomnosti redukujících látek.

1. SO_4^{2-}

DŮKAZ Ba^{2+} nebo Sr^{2+}

Na skleněnou kapkovací desku nanese 1 kapku roztoku vzorku a 1 kapku 2 M HCl a 1 kapku 0,05 M BaCl_2 → vytvoří se BÍLÁ SRAŽENINA nebo BÍLÝ ZÁKAL

V přítomnosti $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: K 10 kapkám neutrálního vzorku ve zkumavce přidáváme po kapkách 0,1 M SrCl_2 do úplného vysrážení, odstředíme, slijeme promývací vodu a sraženinu promýváme 2 ml dest. H_2O a znovu odstředíme - bílý nerozpuštěný zbytek sraženiny na dně centrifugační zkumavky je SrSO_4 .

To dokážeme tak, že sraženinu minimálním množstvím vody převedeme do porcelánové misky, na síťce vodu odpaříme, suchou sraženinu seškrábeme lopatičkou do mikrozkušavky s baničkou a promísíme s trojnásobným množstvím práškového Mg. Baničku zahříváme přímo v nesvítivém plameni (v DIGESTOŘI!). Během zahřívání shoří nadbytečný hořčík jasným plamenem. Potom do červena rozžhavenou baničku ponoříme do připravené kádinky s 20 ml vody zalkalizované 1 ml konc. NH_3 . Banička praskne, rozpadne se a obsah se vylouží. Do kádinky přidáme několik krystalků $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}$ → okolí se zbarví ČERVENOFIALOVĚ (viz důkaz HS^-).

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

a) DŮKAZ V KYSELÉM PROSTŘEDÍ

Na kapkovací desku nanese 1 ml 2 M HNO_3 (nebo jiné zředěné minerální kyseliny) a 3 kapky roztoku vzorku → pozvolna vzniká BÍLÝ MLÉČNÝ ZÁKAL až SRAŽENINA (varem žloutne) a uniká CO_2 .

b) **DŮKAZ CHLORIDEM ŽELEZITÝM**

Na kapkovací desku nanese se 1 kapka roztoku vzorku a 1 kapka 0,3 M FeCl_3 → vzniká INTENZIVNĚ FIALOVÉ ZBARVENÍ, které zvolna mizí.

3. SO_3^{2-}

a) **DŮKAZ MALACHITOVOU ZELENÍ A FUCHSINEM**

K 1 kapce směsi barviv přidáme špetku pevného NaHCO_3 a přikapáváme roztok vzorku → roztok se ODBARVÍ.

b) **DŮKAZ JAKO SO_2 V PLYNNÉ FÁZI**

Na filtrační papír postupně nanese se po 1 kapce: 0,1 M ZnCl_2 a 10 % $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ a 5 % $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}$. Tímto papírkem zakryjeme kelímek, do kterého dáme po 5 kapkách 1 M H_2SO_4 a roztok vzorku. Po několika minutách se objeví na papíře ČERVENÉ SKVRNY, které se zvýrazní, podržíme-li vlhký papír v parách amoniaku (nezareagovaný $\text{ZnFe}(\text{CN})_5\text{NO}$ se odbarví).

V přítomnosti $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ a S^{2-} : K roztoku vzorku v kelímku přidáme 5 kapek 0,1 M H_2SO_4 .

V nepřítomnosti S^{2-} můžeme postupovat i takto: Na filtrační papír nebo tečkovací destičku nanese se postupně po 1 kapce 0,1 M ZnCl_2 , 10 % $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 5 % $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}$ a několik kapek slabě alkalického roztoku vzorku → dojde ke ZČERVENÁNÍ SRAŽENINY, ale pouze v nepřítomnosti těžkých kovů.



B) **ANALYTICKÉ REAKCE SKUPINY MÁLO ROZPUSTNÝCH STŘÍBRNÝCH SOLÍ ROZPUSTNÝCH V 2M HNO_3 - CrO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{B}(\text{OH})_4^-$, CO_3^{2-} . BaCl_2 a AgNO_3 jako skupinová srážecí činidla, redoxní skupinové reakce aniontů (KMnO_4 , I_2 , HI).**

Rozlišovací a identifikační znak - různé zbarvení stříbrných solí: např.

- Ag_2CrO_4 , Ag_3AsO_4 - červenohnědý, resp. čokoládově hnědý,
- Ag_3PO_4 , AgAsO_2 - žluté,
- Ag_2CO_3 - nažloutlý,
- AgBO_2 - bílý,
- roztoky CrO_4^{2-} (neutrální a alkalické) - žluté, s klesajícím pH se zbarvení prohlubuje do oranžové vznikajícími ionty $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Důkaz PO_4^{3-} molybdenanem - komplikuje se v přítomnosti AsO_4^{3-} , který dává stejnou reakci, ale i AsO_2^- může rušit, pokud použijeme jako molybdenanové činidlo roztok molybdenanu amonného v konc. HNO_3 - tato konc. HNO_3 může za horka $\text{As}(\text{III})$ přeměnit na $\text{As}(\text{V})$, proto je nutné přesně dodržet pracovní postup.

1. CrO_4^{2-}

DŮKAZ PEROXIDEM VODÍKU

Do zkumavky postupně vneseme 2 kapky roztoku vzorku, 10 kapek izoamylalkoholu, 1 kapku 5 % H_2O_2 a několik kapek 1 M H_2SO_4 do vzniku MODRÉHO ZBARVENÍ, které ihned vytřepeme do organické fáze.

2. PO_4^{3-}

DŮKAZ MOLYBDENANEM

Ke 3 kapkám roztoku vzorku ve zkumavce přidáváme 2 M HNO_3 do kyselé reakce. Potom přidáme několik kapek molybdenanového činidla → vznikne ŽLUTÁ SRAŽENINA nebo přechodně i žlutý roztok. Při **nižších koncentracích** fosforečnanu se roztok zbarví žlutě, méně často vznikne sraženina, až po několikaminutovém zahřívání ve vodní lázni, popř. přímo nad plamenem

Postup v přítomnosti AsO_4^{3-} :

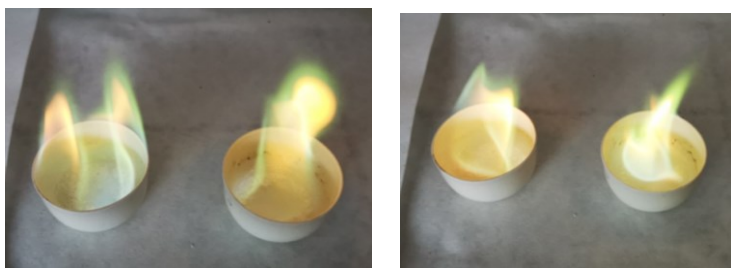
Do zkumavky vneseme 1 ml 1 M H_2SO_4 , 3 kapky roztoku vzorku a špetku prachu Zn, vše necháme vařit několik minut ve vodní lázni. Po odstředění musí čirý a bezbarvý roztok ještě reagovat kyselé (v opačném případě

přidáme konc. HCl) a nesmí dávat pozitivní reakci na AsO_4^{3-} (1 kapka tohoto roztoku a 1 kapka 10 % KI - nesmí vzniknout žluté zbarvení, jinak musíme přidat Zn a pokračovat v zahřívání). K tomuto roztoku přidáme sulfanovou vodu do úplného vysrážení As_2S_3 . Po odstředění z čirého roztoku vyvaříme přebytečný H_2S a přidáme několik kapek molybdenanového činidla → vznikne ŽLUTÝ ROZTOK, přecházející ve žlutou sraženinu. **Slepý pokus s AsO_4^{3-} :** bezbarvý roztok.

3. $B(OH)_4^-$

DŮKAZ TVORBOU TĚKAVÝCH ESTERŮ, PLAMENOVÁ REAKCE

1 ml roztoku vzorku odpaříme v porcelánové misce do sucha, po ochlazení přidáme k odparku 1 ml ethanolu a 5 kapek konc. H_2SO_4 (provádíme v DIGESTOŘI, OCHRANNÉ BRÝLE). Směs promícháme skleněnou tyčinkou, necháme několik minut stát a potom zapálíme → v temnějším prostoru (NEOSVĚTLENÁ DIGESTOŘ) → sledujeme MODRAVÝ NESVÍTIVÝ PLAMEN hořícího alkoholu, který v přítomnosti kyseliny borité získá ve špičce ZELENÉ ZBARVENÍ, které je nejvýraznější v poslední fázi hoření.



4. CO_3^{2-}

DŮKAZ TVORBOU CO_2

K 1 ml slabě alkalického roztoku vzorku přidáváme po kapkách 20 % HCl → v přítomnosti CO_3^{2-} pozorujeme VÝVOJ BUBLINEK PLYNU, které se při vyšší koncentraci CO_3^{2-} a při klepnutí na zkumavku projeví zašuměním. Kapka roztoku $Ba(OH)_2$ podržená na skleněné tyčince v ústí zkumavky se ZAKALÍ.

V přítomnosti SO_3^{2-} nebo $S_2O_3^{2-}$: K 1 ml roztoku vzorku po kapkách přidáváme 0,02 M MnO_4^- do trvalého zbarvení, okyselení provádíme H_2SO_4 (1:1).

C) ANALYTICKÉ REAKCE SKUPINY ANIONTŮ TVOŘÍCÍCH STŘÍBRNÉ SOLI MÁLO ROZPUSTNÉ V 2M HNO_3 (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , HS^-).

V prostředí 2 M HNO_3 se stříbrnými kationty se srážejí bílé sraženiny $AgCl$ a $AgSCN$, nažloutlý $AgBr$, žlutý AgI a černý Ag_2S :

- Cl^- , Br^- , SCN^- - v kyselých, neutrálních i alkalických roztocích jsou na vzduchu stálé,
- I^- - jsou stálé pouze v neutrálních a alkalických roztocích, zatímco kyselé roztoky zvolna žloutnou jodem, který vzniká oxidací vzdušným kyslíkem,
- roztoky HS^- , S^{2-} - uvolňují hydrolyzou velmi slabou kyselinu H_2S (plynná, charakteristický odporný zápach),
- roztoky HS^- , S^{2-} - reagují alkalicky a zvolna se oxidují vzdušným kyslíkem za vzniku žlutých až červených polysulfidů HS_x^- . Po okyselení se síra z polysulfidů uvolní jako mléčný zákal.

1. Cl^-

a) DŮKAZ DENIGESOVÝM ČINIDLEM

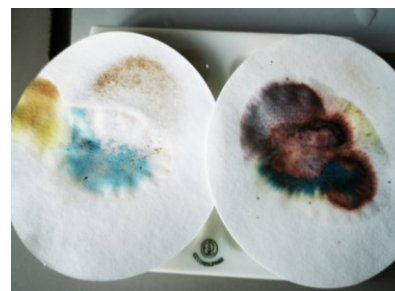
Do porcelánového kelímku dáme 1ml konc. H_2SO_4 a přidáme několik krystalků pevného $KMnO_4$.

Kelímek umístíme do trianglu na vzdušné lázni. Přidáme 5 kapek roztoku vzorku, kelímek zakryjeme kouskem filtračního papíru, ovlhčeného 1 kapkou 1 M NaOH a 1 kapkou Denigesova činidla (vodný roztok čerstvě destilovaného fenolu a anilinu) a kelímek opatrně zahříváme. Dbáme na to, aby filtrační papír nevyschl (přikápnutím 1 M NaOH). V přítomnosti chloridů se vlhká část papíru vybarví MODŘE.

Jsou-li přítomny Br^- a I^- : přidáme více pevného $KMnO_4$.

b) DŮKAZ TVORBOU CHROMYLCHLORIDU

1 ml roztoku vzorku odpaříme v porcelánovém kelímku, k odparku přidáme špetku pevného $K_2Cr_2O_7$ a 5 kapek konc. H_2SO_4 . Kelímek přikryjeme kouskem filtračního papíru ovlhčeného 1 - 2 kapkami 1 M NaOH a opatrně



zahříváme na vzdušné lázni → přítomnost chloridů se projeví tvorbou ČERVENÝCH DÝMŮ , které vybarví vlhký papír do ŽLUTA.

2. Br⁻

DŮKAZ OXIDACÍ NA BROM

K 1 ml 2 M HCl (ve zkumavce) přidáme 3 kapky roztoku vzorku a 10 kapek chloroformu.

Po kapkách přidáváme roztok chloraminu T (čerstvý) a po každém přidávku protřepeme → v přítomnosti Br⁻ se vodný roztok začne barvit do ŽLUTOHNĚDA a po protřepání přejde zbarvení do CHCl₃.

V přítomnosti I⁻: V přítomnosti I⁻ vzniká nejdříve I₂ (hnědé zbarvení vodné fáze, po extrakci fialové zbarvení chloroformu). Dalšími přidávkami chloraminu T (!! po každé kapce protřepat) se I₂ postupně oxiduje na bezbarvý BrO₃⁻, proto se musí chloramin přidávat po jednotlivých kapkách.

Postup v přítomnosti SCN⁻: K 1 ml 2 M HCl přidáváme 3 kapky roztoku vzorku, 1 kapku 5 % H₂O₂ a obsah zkumavky krátce povaříme (v DIGESTOŘI - uvolňuje se jedovatý dikyanid !!). Pozor !! Příliš dlouhým zahříváním se může vyvařit i vznikající brom. Po ochlazení přidáme chloroform a dále je postup stejný.

Je-li současně přítomen i I⁻, uvolní se přidávkem peroxidu jodu, který se při krátkém povaření částečně odstraní. I v tomto případě je další postup stejný.

3. I⁻

DŮKAZ OXIDACÍ KYSELINOU DUSITOU NA I₂

Na kapkovací desku dáme 1 kapku roztoku vzorku, 1 kapku 2 M CH₃COOH a na špičku lopatičky NaNO₂ → v přítomnosti I⁻ vznikne ihned ŽLUTÉ až ČERVENOHNĚDÉ zbarvení. Pokus lze provést i ve zkumavce, přidáním několika kapek chloroformu získáme FIALOVÝ EXTRAKT jodu.

Je-li ve vzorku přítomen S₂O₃²⁻ : Přidáme více NaNO₂ a několik kapek 2 M CH₃COOH.

4. HS⁻ , S²⁻

a) DŮKAZ TVORBOU PbS

K 1 kapce roztoku vzorku přidáme kapku roztoku Pb²⁺ → ČERNÁ SRAŽENINA.

b) DŮKAZ NITROPRUSSIDEM

1 kapka roztoku vzorku + 1 kapka 2 M NH₃ + pevný Na₂Fe(CN)₅NO . 2H₂O → FIALOVÉ zbarvení (na porcelánové kapkovací desce).

D) ANALYTICKÉ REAKCE SKUPINY ANIONTŮ NO₃⁻, NO₂⁻ a ClO₄⁻

NO₃⁻, ClO₄⁻ (anionty silných kyselin) - ve vodném roztoku značně stálé, netvoří žádné stabilní komplexy a prakticky žádné málo rozpustné sraženiny. Všechny NO₃⁻ jsou ve vodě dobře rozpustné (analogie k iontům Na⁺), proto se špatně dokazují.

ClO₄⁻ - objemové ionty, nízká povrchová hustota, charakteristická tvorba iontových asociátů se stejně objemnými kationty, např. bazických barviv.

Bílý AgNO₃ rozpustný v 2 M HNO₃ - je do této skupiny zařazen pro svou příbuznost k NO₃⁻.

Roztoky NO₂⁻ (soli slabě kyseliny) - mají oxidační vlastnosti už v slabě kyselém prostředí kyseliny octové, např. oxidují I⁻ na I₂, proto nemohou být ionty NO₂⁻ a I⁻ v jednom vzorku. Vzdušným kyslíkem se zvolna oxidují na NO₃⁻.

1.NO₃⁻

a) DŮKAZ DIFENYLAMINEM

Do čisté zkumavky dáme 1 kapku roztoku vzorku a otáčením zkumavky smočíme co největší povrch stěny zkumavky. V blízkosti ústí zkumavky kápneme 1 kapku roztoku difenylaminu v konc. H₂SO₄ (pozor!! žíravina) a sledujeme její stopu při stékání uvnitř zkumavky. V místě styku s roztokem vzorku se vytváří MODRÁ STOPA, která po chvíli změní zbarvení.

b) DŮKAZ TVORBOU AZOBARVIVA PO REDUKCI NA NO₂⁻ ZINKEM

1 kapku roztoku vzorku na porcelánové kapkovací desce okyselíme 1 kapkou konc.kyseliny octové a přidáme na špičku lopatičky prachového zinku. Foukáním přes pipetku promícháme a přidáme 1 - 2 kapky roztoku kyseliny sulfanilové, 1 kapku roztoku kyseliny chromotropové a zalkalizujeme 1 M NaOH → vznikne JASNĚ ČERVENÉ ZBARVENÍ (v nepřítomnosti NO₂⁻).

Rušící NO₂⁻ - odstraníme močovinou v prostředí 1 M H₂SO₄ : 5 kapek roztoku vzorku okyselíme 1 M H₂SO₄ do zřetelně kyselé reakce (červené zbarvení pH papírku), přidáme močovinu (půl lopatičky) → únik bublinek CO₂ a N₂ prozradí přítomnost NO₂⁻. Po několika minutách ověříme úplnost odstranění NO₂⁻, tj. přidáme 1 kapku tohoto roztoku a 1 kapku roztoku KI - roztok nesmí ani slabě zežloutnout (je-li reakce pozitivní, zkontrolujeme kyselost a přidáme močovinu). Po úplném odstranění NO₂⁻ otupíme kyselost přidávkem 2 M CH₃COOH do žlutého zbarvení pH



papírku, přidáme 1 kapku 2 M CH_3COOH a špetku práškového zinku. V slabě kyselém prostředí už přebytečná močovina nereaguje se vznikající kyselinou dusitou. Další postup je shodný.

c) **DŮKAZ FENOLSULFONOVÝMI KYSELINAMI**

3 kapky roztoku vzorku se odpaří v porcelánovém kelímku do sucha, přidá se krystalek fenolu a 2 kapky konc. H_2SO_4 (provádíme v *DIGESTOŘI, OCHRANNÉ BRÝLE*). Směs promícháme skleněnou tyčinkou a opatrně na síťce zahřejeme. Po ochlazení se kelímek vylouží v kádince s destilovanou vodou (10 - 20 ml) a přidá se konc. NH_3 do alkalické reakce → ŽLUTÝ ROZTOK.

Obsahuje-li vzorek rušící chloridy (vzniká NOCl místo nitrační směsi) a dusitany (stejná reakce jako NO_3^-): 3 kapky vzorku nejprve okyselíme 1 M H_2SO_4 ve zkumavce a NO_2^- odstraníme močovinou (viz předchozí důkaz), resp. Cl^- vysrážíme roztokem Ag_2SO_4 . Odstředěný roztok odpaříme do sucha a další postup je shodný.

2. NO_2^-

DŮKAZ NA BÁZI DIAZOTAČNÍ A KOPULAČNÍ REAKCE

Ke kapce neutrálního nebo slabě kyselého roztoku vzorku na porcelánové kapkovací destičce přidáme 1 - 2 kapky roztoku kyseliny sulfanilové a případně 2 M CH_3COOH (roztok musí reagovat slabě kyselé, žluté zbarvení pH papírku) a po chvíli 1 kapku kyseliny chromotropové. Po zalkalizování roztoku 1 M NaOH vznikne v přítomnosti NO_2^- ve vzorku JASNĚ ČERVENÉ ZBARVENÍ. Výsledek srovnáme se slepým pokusem.