

ANALYTICKÁ CHEMIE KVALITATIVNÍ

ANALÝZA KVALITATIVNÍ

- **Důkaz**

- Chemické metody
- Instrumentální metody

- **Poznatky**

- Senzorické posouzení vzhledu (krystal. stav, homogenita, zápach, barva)
- Změny v závislosti na fyzikálních podmínkách (zahřívání, barvení plamene)
- Analytické reakce mezi zkoumanou látkou a analytickým činidlem (acidobazické, srážecí, komplexotvorné, oxidačně redukční, katalytické)

Anorganická kvalitativní analýza – iontové reakce

Postup kvalitativní analýzy

1. Odběr vzorku a jeho popis
2. Předběžné zkoušky
3. Převedení vzorku do roztoku
4. Důkaz kationtů v 1/3 roztoku
5. Důkaz aniontů v 1/3 roztoku
6. Ověření výsledků ve zbývajícím roztoku
7. Závěr rozboru

Obecné zásady

1. Množství vzorku \Rightarrow pracovní technika
2. Část vzorku uschovat
3. Předběžné zkoušky
4. Dokazovat jen ty prvky, které mohou být přítomny na základě předběžných zkoušek
5. Výsledek rozboru musí souhlasit s pozorováním

Předběžné zkoušky

Povaha vzorku

- **Zahřívání v plameni za přístupu vzduchu**
 - ✓ **Hoření (organické látky)**
 - ✓ **Těkání, sublimace (amonné soli)**
 - ✓ **Tání (soli alkalických kovů)**
 - ✓ **Zbytek po žíhání (sloučeniny těžkých kovů \Rightarrow oxidy)**
 - ✓ **Barvení plamene (Na, Ca, K, Ba, Cu, B)**
- **Zkouška s H_2SO_4**
 - ✓ **Zředěná: vývin plynů za chladu (CO_2 uhličitany, NO_2 dusitany) a za tepla (SO_2 ze siřičitanů a thiosíranů, H_2S ze sulfidů, HX z halogenidů)**
 - ✓ **Koncentrovaná: uhelnatění organických látek, oxidace Br^- a I^- vývin Br_2 a I_2**

Selektivita a provedení analytických reakcí

- Podle stupně selektivity rozlišujeme analytické reakce:
 - ✓ Skupinové \approx skupinová činidla – vhodná pro dělení skupin iontů
 - ✓ Selektivní \approx selektivní činidla – za určitých podmínek důkaz omezené skupiny iontů – důkaz jednoho iontu vyžaduje více selektivních reakcí
 - ✓ Specifické \approx za předepsaných podmínek se dokazuje jediný ion
- Provedení reakcí
 - ✓ Zkumavkové (5 ml, 1 ml), mikrozkušavka (0,1 ml)
 - ✓ Kapkové (0,3 ml)
 - ✓ Mikroskopové 0.01 ml

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

DŮKAZY KATIONTŮ

- **Historie: Boettger, Fresenius – rozdílné vlastnosti sulfidů.**
- **Činidla: HCl, H₂S, (NH₄)HS, (NH₄)₂CO₃**
 - 1. Nerozpustné chloridy**
 - 2. Sulfidy srážející se z kyselého prostředí**
 - 3. Sulfidy a hydroxidy srážející se z amoniakálního prostředí**
 - 4. Nerozpustné uhličitany**
 - 5. Kationty, které se nesrážejí žádným z uvedených činidel**

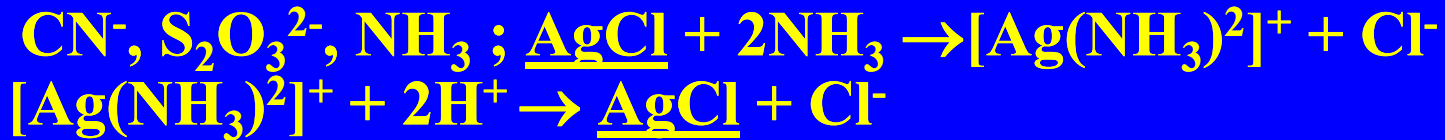
Dělení se již nepoužívá (plynný sulfan!)

DŮKAZY KATIONTŮ SKUPINOVÉ REAKCE

DŮKAZY KATIONTŮ - SKUPINOVÉ REAKCE

1. HCl: Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}

• Ag^+ : $\text{AgCl} + h\nu \rightarrow \text{Ag}$ (redukce, šednutí) rozpouští se:



• Hg_2^{2+} : $\underline{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} + 2\text{NH}_3 \rightarrow \underline{\text{Hg}} + \underline{\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}} + \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$

• Pb^{2+} : PbCl_2 se rozpouští v horké vodě

2. H_2SO_4 : Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} bílé sraženiny

3. H_2S (H^+): Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} . Sulfidy barevné: CdS , Sb_2S_3 , SnS_2 , ostatní černé. Polymerní sulfidy. V kyselém prostředí je H_2S málo disociovaný, srážejí se proto jen ty nejméně rozpustné sulfidy. Také disproportionace: $3\text{CuS} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{CuS} + \text{S}$

DŮKAZY KATIONTŮ - SKUPINOVÉ REAKCE

4. NH_4HS : Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}

- Vyšší stupeň disociace NH_4HS na S^{2-} než H_2S v kyselém prostředí, proto se srážejí i rozpustnější sulfidy .
- NH_4HS sráží současně kationty skupiny 3. (jejich sulfidy jsou méně rozpustné)
- FeS , Fe_2S_3 , CoS , NiS - černé,
- ZnS – bílý, MnS – světlý, oxidace \Rightarrow tmavnutí,
- Cr^{3+} , Al^{3+} - alkalické prostředí \Rightarrow $\text{Al}(\text{OH})_3$ bílý, průsvitný, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ zelený, netvoří sulfidy
- CoS , NiS – stárnutí, polymerace, na rozdíl od ostatních sulfidů této skupiny se nerozpouštějí v HCl
- v nadbytku se rozpouštějí: $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{S}^{2-} \rightarrow 2\text{SbS}_3^{3-}$
 $\text{SnS}_2 + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{SnS}_3$ a po okyselení zpět srážení

DŮKAZY KATIONTŮ - SKUPINOVÉ REAKCE

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

DŮKAZY KATIONTŮ - SKUPINOVÉ REAKCE

6. NH_4OH : Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , $\text{Sn}^{2+/4+}$, $\text{Fe}^{2+/3+}$, Al^{3+} , Cr^{3+}
- Nesrážejí se: alkalické kovy; Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}
 - V nadbytku NH_4OH se nerozpouštějí amfoterní hydroxidy: $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Sb}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$
 - V nadbytku se tvoří rozpuštěné amminkomplexy, proto rozpouštějí se hydroxidy Ag^+ , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} na barevné (Cu^{2+} modrý, $\text{Co}^{2+/3+}$ vzdušná oxidace – červený kobaltitý komplex) nebo bezbarvé (Ag , Cd , Zn) komplexy
 - $\text{Hg}_2^{2+} + \text{X}^- + 2\text{NH}_3 \rightarrow \underline{\text{HgNH}_2\text{X}} + \text{NH}_4^+ + \underline{\text{Hg}}$
 $\text{Hg}^{2+} + \text{X}^- + 2\text{NH}_3 \rightarrow \underline{\text{HgNH}_2\text{X}} + \text{NH}_4^+$
 $2\text{Hg}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightarrow (\text{Hg}_2\text{N})^+ + 3\text{NH}_4^+$ Millonova báze

DŮKAZY KATIONTŮ - SKUPINOVÉ REAKCE

7. KI: Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+}

- AgI – světle žlutý, PbI_2 – žlutý, rozpustný v horké vodě na bezbarvý roztok, HgI_2 – červený, Hg_2I_2 – žlutozelený, BiI_3 - hnědočerný
- Přebytek jodidu – komplexotvorné vlastnosti:
 - 1) $\text{PbI}_2 + \text{I}^- \rightarrow [\text{PbI}_3]^-$
 - 2) $\text{Hg}_2\text{I}_2 + 2\text{I}^- \rightarrow [\text{HgI}_4]^{2-} + \text{Hg}$
 - 3) $\text{BiI}_3 + \text{I}^- \rightarrow [\text{BiI}_4]^-$
- Hydrolýza $\text{BiI}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BiOI}$ (oranž.) + 2H^+ + 2I^-
- Redoxní reakce: $\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightarrow 2 \text{CuI}$ (bílý) + I_2
 $\text{Hg}_2\text{I}_2 \rightarrow \text{HgI}_2 + \text{Hg}$ (šedne); $2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{I}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$
hnědé zbarvení roztoků vyloučeným jódem

DŮKAZY KATIONTŮ - SKUPINOVÉ REAKCE

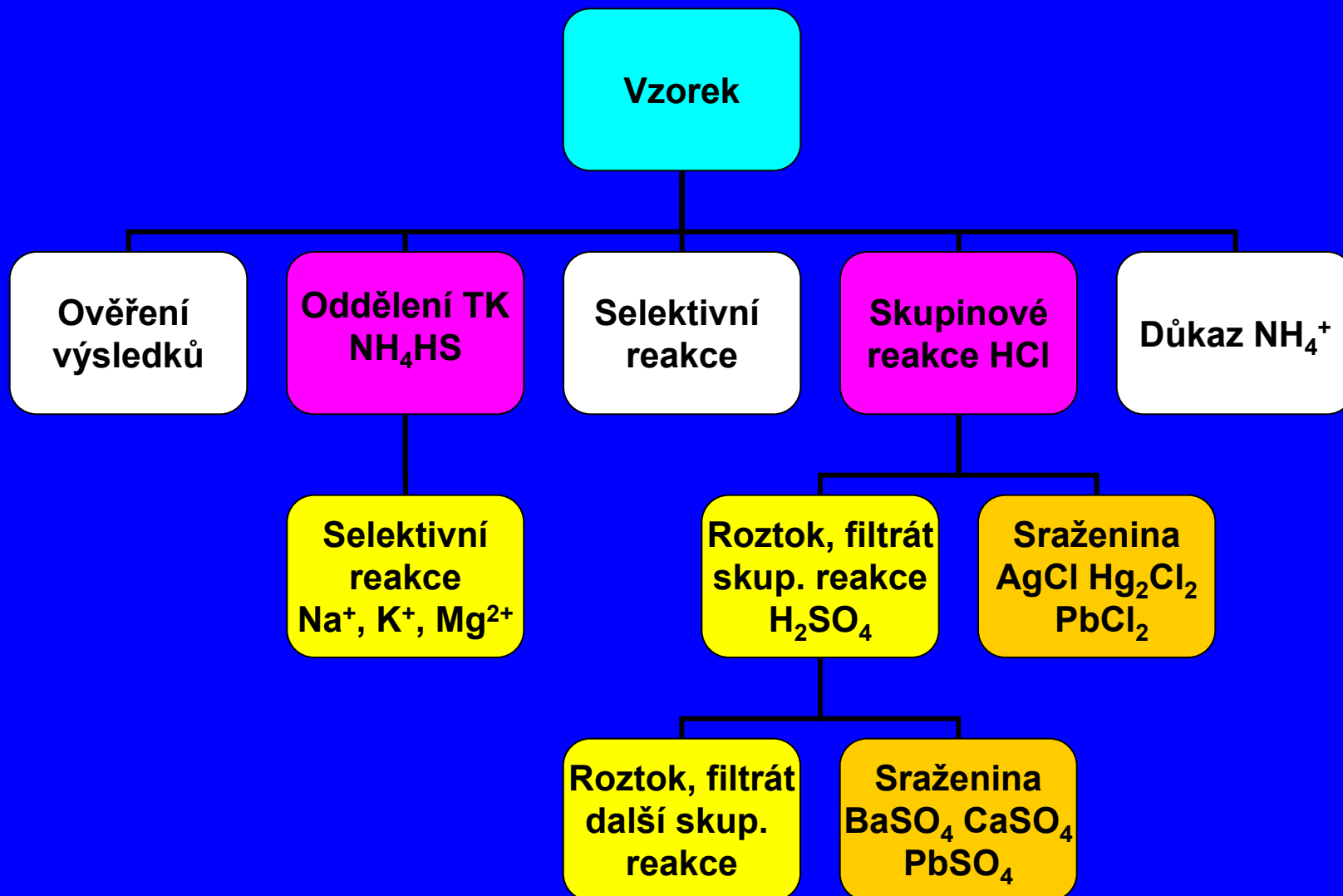
8. Hydrolytické reakce: Bi^{3+} , $\text{Sn}^{2+/4+}$, Sb^{3+}

- **Hydroxokomplexy, zásadité soli a hydroxidy vznikají zvyšováním pH – odštěpování H^+ z H_2O v hydratačních obalech kationtů.**
- **Hydrolyza: a) zředěním vodou; b) přidavkem octanového tlumiče HAc/Ac^- , pH 5**
- **Výrazná hydrolyza – ve formě chloridů:**



DĚLENÍ KATIONTŮ
+
SELEKTIVNÍ REAKCE

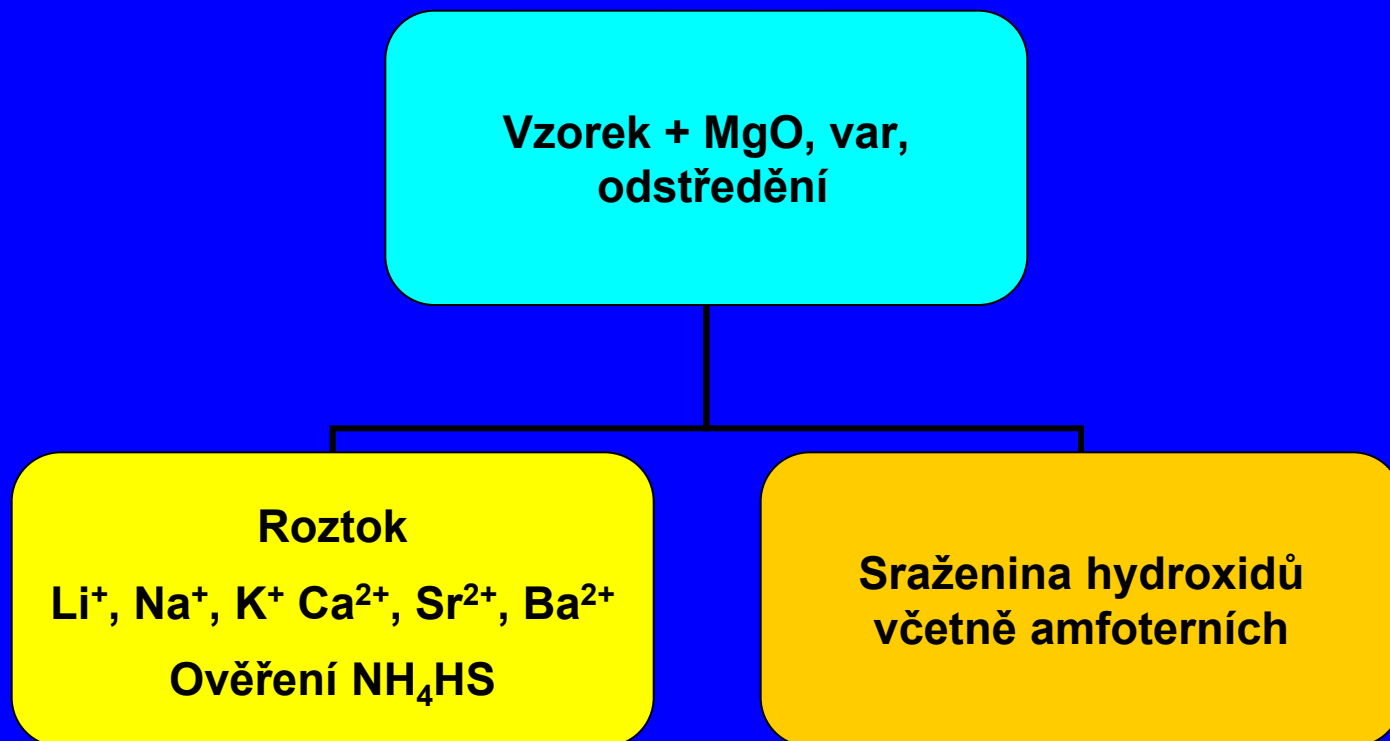
DĚLENÍ KATIONTŮ + SELEKTIVNÍ REAKCE



DĚLENÍ KATIONTŮ + SELEKTIVNÍ REAKCE

Odstraňování kationtů těžkých kovů

1. $\text{NH}_4\text{HS} \Rightarrow$ srážení sulfidů
2. $\text{MgO, var} \Rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg(OH)}_2$
 $\text{Me}^{2+} + \text{Mg(OH)}_2 \rightarrow \underline{\text{Me(OH)}}_2 + \text{Mg}^{2+}$



SELEKTIVNÍ REAKCE ALKALICKÝCH KOVŮ A KOVŮ ALKALICKÝCH ZEMIN

- **Li^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+**
 - Bezbarvé, dobře rozpustné soli; netvoří stabilní komplexy
 - Plamenové zkoušky (ne NH_4^+)- zbarvení emisí alkal. kovů
 - Reakce s organickými činidly
- **Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}**
 - Sraženiny: SO_4^{2-} CrO_4^{2-} OH^- F^- $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ CO_3^{2-} rozpustnost:
 - SO_4^{2-} CrO_4^{2-} : $\text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$
 - OH^- F^- $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$: $\text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$
 - CO_3^{2-} : $\text{Ca}^{2+} \approx \text{Ba}^{2+} < \text{Sr}^{2+}$

SELEKTIVNÍ REAKCE ALKALICKÝCH KOVŮ A KOVŮ ALKALICKÝCH ZEMIN

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

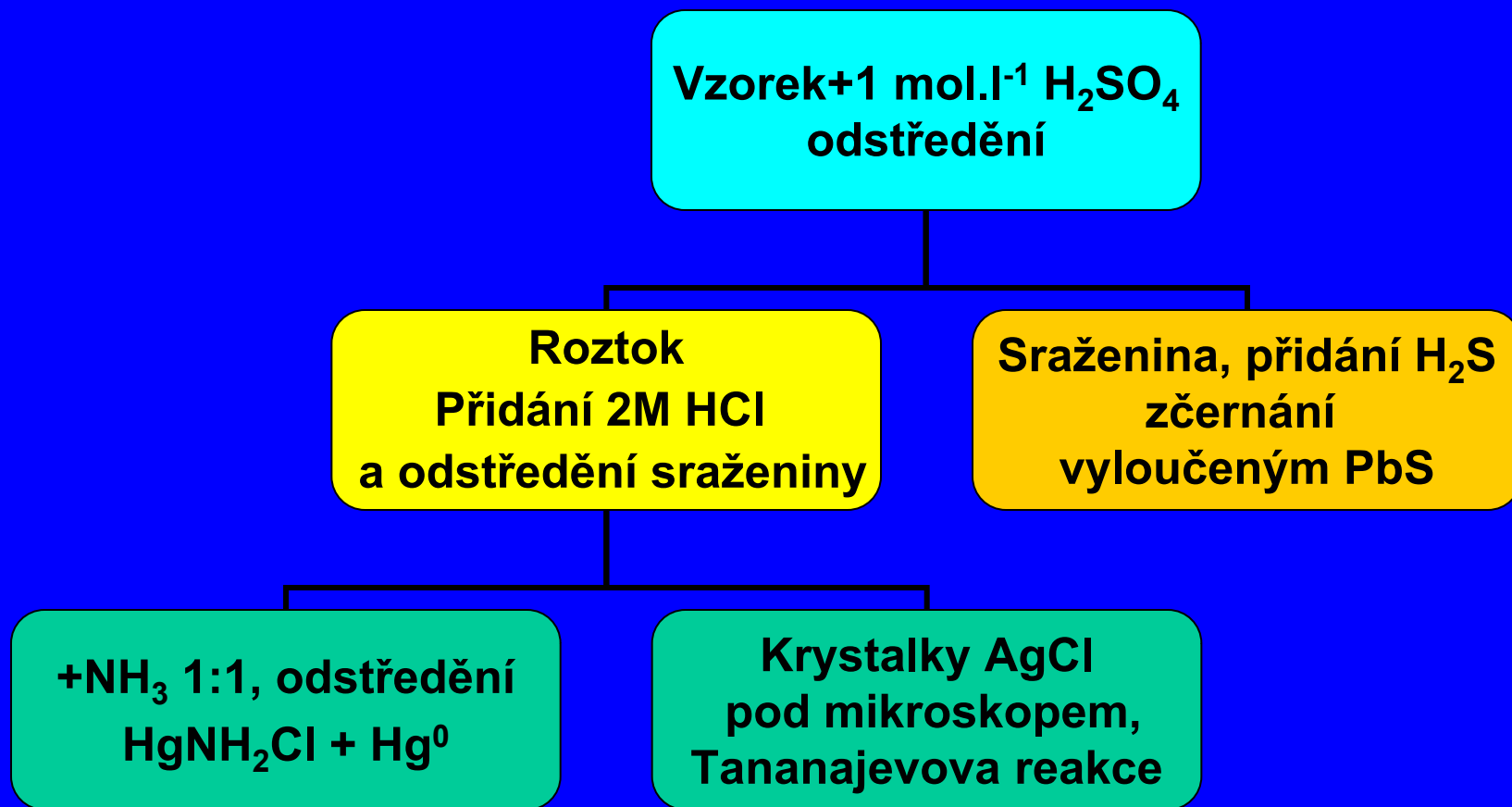
SELEKTIVNÍ REAKCE ALKALICKÝCH KOVŮ A KOVŮ ALKALICKÝCH ZEMIN

- Li^+ : LiCl je rozpustný v organických rozpouštědlech × chloridy Na, K, Ca a Ba, vhodné pro oddělení pro plamenovou zkoušku
- Na^+ : žlutá sraženina s octanem uranylo-zinečnatým $\text{NaMg}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, ruší TK
- K^+ : oranžovo-červená sraženina s dipikrylaminem, (hexanitrodifenylamin), ruší TK, NH_4^+
- NH_4^+ : žlutá až hnědá sraženina s Nesslerovým činidlem v alkalickém prostředí. Příprava Ness. činidla: $\text{HgCl}_2 + 2\text{KI} \rightarrow \text{HgI}_2 \dots + 2\text{KI} \rightarrow [\text{HgI}_4]^{2-}$. V NaOH reakce $[\text{HgI}_4]^{2-} + \text{NH}_4^+ \rightarrow \underline{\underline{\text{Hg}_2\text{I}_3\text{NH}_2}}$ ruší všechny kationty, které se srážejí v alkalickém prostředí

SELEKTIVNÍ REAKCE ALKALICKÝCH KOVŮ A KOVŮ ALKALICKÝCH ZEMIN

- Mg^{2+} : chrpově modrá sraženina (v NaOH) s Magnezonem (4-nitrobenzen azorezorcín nebo 4-nitrobenzen-1-naftol). Slepý pokus: žlutá → fialová v roztoku (acidobazický indikátor). Modrý chelát – zbarvení při adsorpci na $\text{Mg}(\text{OH})_2$
- Ca^{2+} : bílá krystalická sraženina s kyselinou šťavelovou ve slabě kyselém prostředí. Neruší Sr^{2+} , Ba^{2+} , alkalické kovy, ruší TK - odstranění s MgO
- Sr^{2+} : žlutá sraženina s K_2CrO_4 po oddělení TK, ruší Ca^{2+} , na rozdíl od Ba^{2+} se nesráží Sr^{2+} ve 2 mol.l⁻¹ kys. octové.
- Ba^{2+} : sráží se s K_2CrO_4 ve 2 mol.l⁻¹ HAc, v neutr. / alkal. prostředí, sráží se 1 mol.l⁻¹ H_2SO_4

SELEKTIVNÍ REAKCE KATIONTŮ TVOŘÍCÍCH MÁLO ROZPUSTNÉ CHLORIDY



SELEKTIVNÍ REAKCE KATIONTŮ TVOŘÍCÍCH MÁLO ROZPUSTNÉ CHLORIDY

- Hg_2^{2+} :

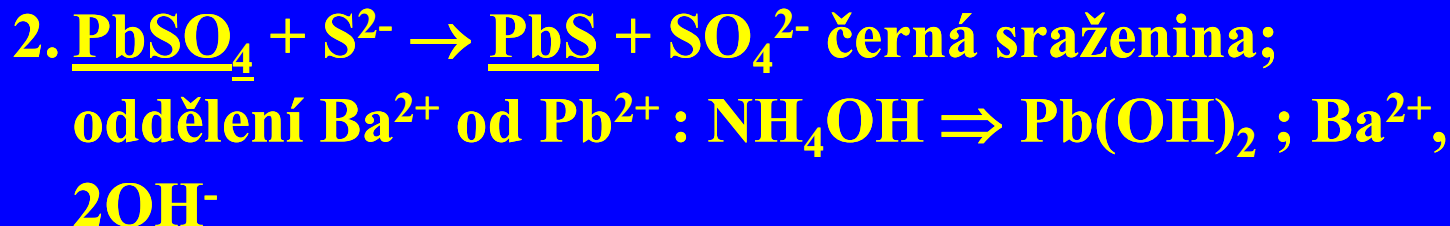
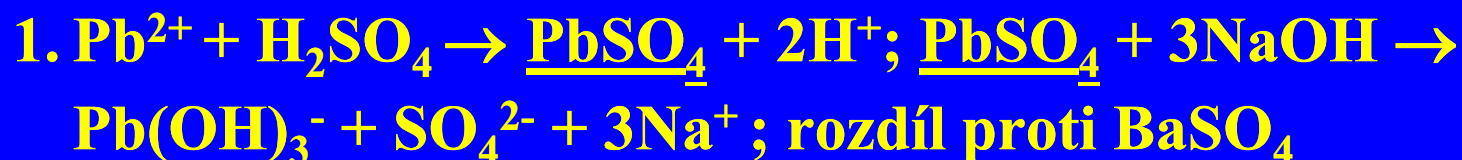
1. $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{NH}_3 \rightarrow \underline{\text{HgNH}_2\text{Cl}} + \text{Hg}^0$ šedě zbar. sraženina
2. Katalytická oxidace Al^0 (Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Hg^0), ruší Cu^{2+} , Bi^{3+} , As^{III}

- Ag^+ :

1. $\underline{\text{AgCl}} + 2\text{NH}_4\text{OH} \leftrightarrow \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$, unikání $\text{NH}_3 \Rightarrow$ vylučování AgCl - mikroskop
2. Redoxní (Tananajevova) reakce $\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{Ag}^+ + 2\text{OH}^- \Rightarrow \underline{\text{MnO}_2} + \underline{2\text{Ag}} + 2\text{H}_2\text{O}$ černá sraženina

SELEKTIVNÍ REAKCE KATIONTŮ TVOŘÍCÍCH MÁLO ROZPUSTNÉ CHLORIDY

- Pb^{2+} :



SELEKTIVNÍ REAKCE KATIONTŮ TVOŘÍCÍCH MÁLO ROZPUSTNÉ SULFIDY V KYSELÉM PROSTŘEDÍ (2M HCl)



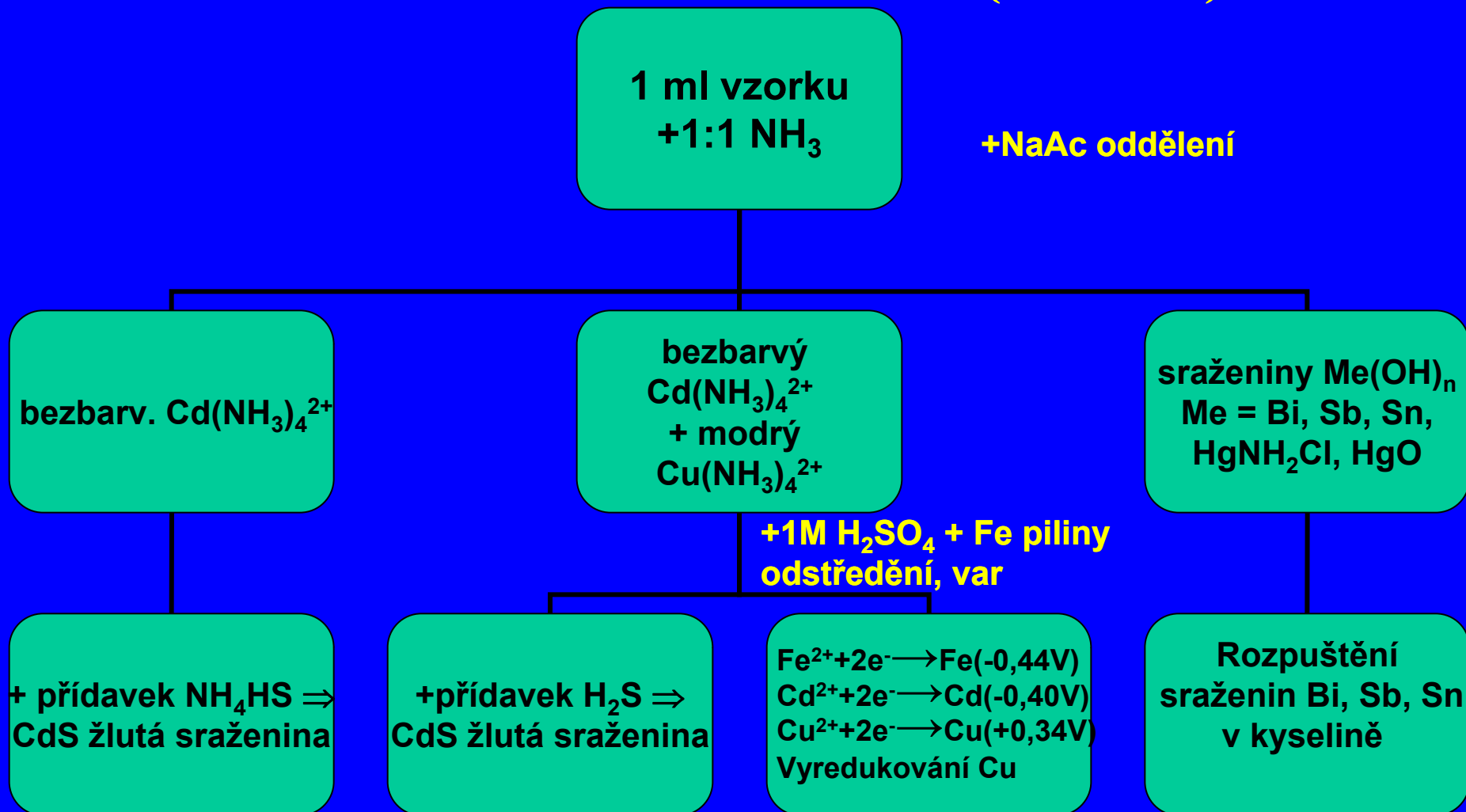
HgS, CuS černé, Sb₂S₃ oranžově červený, SnS hnědý,

SnS₂ špinavě žlutý, (PbS černý – přítomen díky nedokonalému srážení PbCl₂), SnS₂ rozpustný v nadbytku NH₄HS na SnS₃²⁻

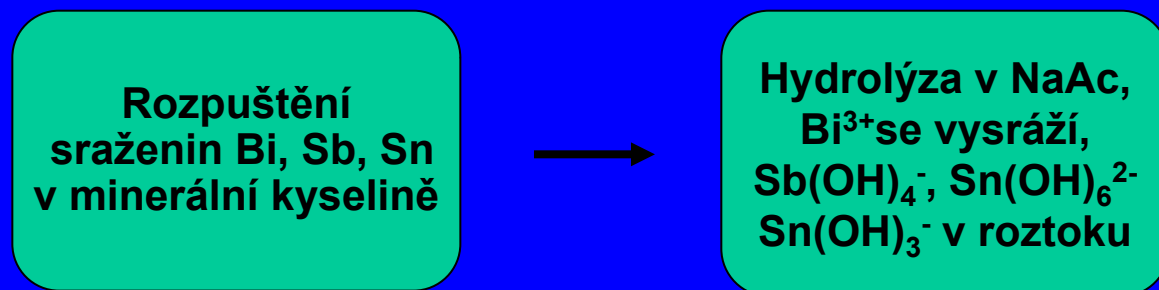
POUŽITÍ AMONIAKÁLNÍHO DĚLENÍ



SELEKTIVNÍ REAKCE KATIONTŮ TVOŘÍCÍCH MÁLO ROZPUSTNÉ SULFIDY V KYSELÉM PROSTŘEDÍ (2M HCl)



SELEKTIVNÍ REAKCE KATIONTŮ TVOŘÍCÍCH MÁLO ROZPUSTNÉ SULFIDY V KYSELÉM PROSTŘEDÍ (2M HCl)



- **Hg²⁺:**

1. **Reakce s SnCl₂ :** $\text{Sn}^{2+} + 2\text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \underline{\underline{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}} + \text{Sn}^{\text{IV}}$
Odstranění rušících Pb²⁺, Ag⁺, Hg₂²⁺ přidavkem 2M HCl
2. **Katalytická oxidace hliníku**
3. **Reakce s KI :** $\text{Hg}^{2+} + 2\text{I}^- \rightarrow \underline{\underline{\text{HgI}_2}}$ červená sraženina
 $\underline{\underline{\text{HgI}_2}} + 2\text{I}^- \rightarrow [\underline{\underline{\text{HgI}_4}}]^{2-}$ rozpustný komplex
Ruší Bi³⁺ tvorbou $\underline{\underline{\text{BiI}_3}} + \text{I}^- \rightarrow [\underline{\underline{\text{BiI}_4}}]^-$ žlutý roztok, řeší se
přidavkem Cu²⁺, disprop. CuI (bílý), sorpce HgI₂ na CuI
Bil₃ se rozpustí

SELEKTIVNÍ REAKCE KATIONTŮ TVOŘÍCÍCH MÁLO ROZPUSTNÉ SULFIDY V KYSELÉM PROSTŘEDÍ (2M HCl)

• Cu^{2+} :

1. **Reakce s $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \Rightarrow \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6], \text{CuK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$**
Červenohnědá sraženina rozpustná v NH_3 a ve zředěných kyselinách, ruší Fe^{3+} (berlínská modř)
odstraní se NH_3
2. **Reakce s Kupralem (diethyldithiokarbaminan), hnědý chelát 1:2, extrakce do chloroformu, ruší málo rozpustné cheláty, reakce je selektivní v NH_3 výluhu a při maskování EDTA**

SELEKTIVNÍ REAKCE KATIONTŮ TVOŘÍCÍCH MÁLO ROZPUSTNÉ SULFIDY V KYSELÉM PROSTŘEDÍ (2M HCl)

- **Cd²⁺:**

1. **Reakce s H₂S po oddělení TK: Ruší Hg, Ag, Pb, Cu, Bi, Sb, Sn, amoniakální dělení, v roztoku zůstává Ag⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, redukce Ag⁺, Cu²⁺ pomocí Fe.**

- **Bi³⁺:**

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

SELEKTIVNÍ REAKCE KATIONTŮ TVOŘÍCÍCH MÁLO ROZPUSTNÉ SULFIDY V KYSELÉM PROSTŘEDÍ (2M HCl)

- **Sb³⁺:**
 1. **Sb³⁺ se hydrolyticky oddělí pomocí NaAc, redukce Fe v kys. prostředí → černý prášek a H₂**
 2. **Po oxidaci KMnO₄ na Sb^V se přidavkem krystalové violeti tvoří iontový asociát {SbCl₆⁻; B⁺} extrakce do benzenu.**
- **Sn²⁺, Sn^V:**
 1. **Luminiscenční reakce v plameni – modré zbarvení emise SnCl, ruší Cu²⁺ - barví plamen, proto se redukuje Fe**

SKUPINA HYDROXIDŮ A SULFIDŮ SRÁŽEJÍCÍCH SE NH_4HS

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

Srážejí se s NH_4HS v amoniakálním prostředí po oddělení předchozích skupin

- Al^{3+} , Cr^{3+} netvoří sulfidy, vzniká bílý $\text{Al}(\text{OH})_3$ a zelený $\text{Cr}(\text{OH})_3$ – amfoterní hydroxidy
- Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} tvoří sulfidy: Mn- růžový, Zn – bílý
- Al^{3+} , Cr^{3+} Zn^{2+} : výluh $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \Rightarrow$ rozpuštění na hydroxohlinitany, hydroxozinečnan, oxidace na Cr^{VI}
- Ni^{2+} : výluh $\text{NH}_3 \Rightarrow \text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
- Fe^{2+} : stále je v kys. prostředí, jinak oxidace na Fe^{3+}

SELEKTIVNÍ REAKCE

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

1 ml 10% NaOH
+5 kap. vz.
+1 kap. 5 % H_2O_2 ,
var + odstředění

↓sraženina, $\text{Fe}(\text{OH})_2$
 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ $\text{Mn}(\text{OH})_2$
 $\text{Co}(\text{OH})_2$ $\text{Ni}(\text{OH})_2$

⊙roztok, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$,
 $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$, $\text{Zn}(\text{OH})_4^-$
 CrO_4^{2-}

1 kap. H_2O_2 1M H_2SO_4
Extrakce amylalkohol
n. cyklohexan
Modrý peroxid CrO_5

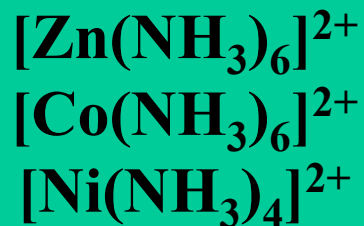
1 kap. Alizarin
2M HAc, červený
⊙ chelátu Al^{3+}

20% HCl
 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
Žlutozelená
sraženina s Zn^{2+}

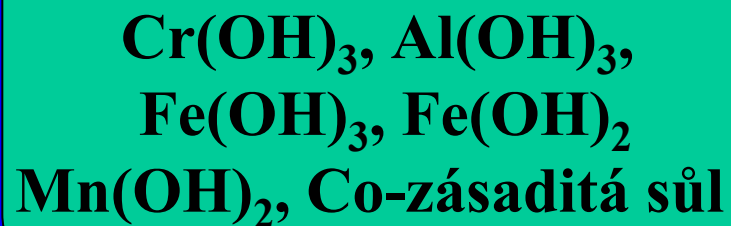
SELEKTIVNÍ REAKCE

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

1 ml 1M NH_3
1 kap. vz., odstředění



sraženina



SELEKTIVNÍ REAKCE

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

• Fe^{3+} :

1. s thiokyanatanem $(\text{SCN})^-$ v kyselém prostředí červené komplexy $\text{Fe}(\text{NCS})^{2+}$ a $\text{Fe}(\text{NCS})_2^+$, ruší fluoridy
2. s $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ v kys. prostředí koloidní sraženina Berlínské modři $\text{K}\{\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}$ až $\text{Fe}\{\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}_3$
3. S kyselinou sulfosalicylovou v kys. prostř. fialový rozp. Komplex, ruší fluoridy a dihydrogenfosforečnany

• Fe^{2+} :

1. s 1,10-fenanthrolinem při pH 2-9 vzniká červený chelát
2. s kynoželezitanem $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ vzniká Berlínská modř

SELEKTIVNÍ REAKCE

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

- Zn^{2+} : s kyanoželeznatanem $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ vzniká bílá sraženina $\text{K}_2\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- Co^{2+} : s thiokyanatanem vzniká modrý rozpustný komplex, extrakce, ruší Fe^{3+} , Bi^{3+}

DŮKAZY ANIONTŮ

DŮKAZY ANIONTŮ

- **Není zde systém postupného dělení**
- **Důkazy jsou dostatečně selektivní**
- **Provedení reakcí:**
 - **Neutrální roztok – kyselé prostředí \Rightarrow únik plynů: CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , S^{2-} , HS^- , NO_3^- , NO_2^-**
 - **Odstranění těžkých kovů:**
 1. **varem s 1M $\text{Na}_2\text{CO}_3 \Rightarrow$ nerozpustné uhličitany, vznikají však nežádoucí změny a ztráty:**
 - a) **oxidace SO_3^{2-} , S^{2-} , NO_2^-**
 - b) **adsorpce na sraženiny karbonátů: SO_4^{2-} , PO_4^{2-}**
 - c) **únik těkavých kyselin po neutralizaci HNO_3**
 2. **pomocí iontoměníčů – výměna za Na^+**
 3. **povařením s MgO : nelze použít pro důkazy PO_4^{2-} , AsO_4^{2-} , CO_3^{2-}**

SKUPINOVÉ REAKCE ANIONTŮ

A. srážecí: Ba^{2+} , Ag^+ ; rozpustnost = f(podmínek)

B. oxidačně – redukční: MnO_4^- , I^- , I_2 ; barevné přechody

I. srážecí reakce Ba^{2+}

a) Ba-soli nerozpustné v silně kyselém prostředí

2M HCl, 2M HNO_3 : SO_4^{2-}

b) Ba-soli nerozpustné ve slabě kyselém prostředí

2M HAc : F^- , CrO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

c) Ba-soli nerozpustné v neutrálním prostředí (voda)

PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , CO_3^{2-} , BO_2^-

SKUPINOVÉ REAKCE ANIONTŮ

II. Srážecí reakce Ag^+ (z neutrálního prostředí)

- a) Ag soli nerozpustné ve 2M HNO_3 : Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , CN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, S^{2-}
- b) Ag soli stále jen v neutrálním prostředí, rozpustné v HNO_3 : CrO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, PO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , CO_3^{2-} , BO^{2-}
- c) Ag soli nerozpustné ve 2M NH_3 : Br^- , SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, I^- , S^{2-}

STATISTICKÉ TESTOVÁNÍ

- Při zamítnutí nulové hypotézy je prokázáno, že rozdíl je významný.
- Riziko, že přijmeme nesprávnou nulovou hypotézu, se označuje jako **chyba 2. druhu**, je dáno pravděpodobností β

STATISTICKÉ TESTOVÁNÍ

- Můžeme-li určit, jaký rozdíl, popř. podíl δ testovaných parametrů je ještě přípustný, získáme ze **specifikované alternativní hypotézy H_1** závěry o souhlasu testovaných veličin:
 - Zamítnutí specifikované alternativní hypotézy pak znamená přijetí nulové hypotézy a přijetí předpokladu souhlasu obou testovaných parametrů.
- Riziko, že přijmeme specifikovanou alternativní hypotézu, jestliže není správná, se označuje β ,