

ANALÝZA KVALITATIVNÍ

Úkol: ze kterých prvků či skupin se anal. látka skládá

Důkaz: \rightarrow instrumentální metody (spektrální, elektrochemické)

\rightarrow chemické metody, jednoduché proředení

Poznátky: 1) posouzení vzhledu (krystal. stav, homogenita, zápach, barva, ...)

2) změny při změně fyzikálních podmínek (zahřívání látky, zbarvení plamene)

3) analytické reakce mezi zkoum. látkou a analytickým činidlem (vznik sraženiny, její charakter, barva, změna barvy roztoku, vývoj plynu)

Analytické reakce: acidobazické, sražecí, komplexotvorné, oxidačně-redukční, katalytické, indukované

Vzorky: anorganická kvalitativní analýza - routové sloučeniny - disociace - ionty v roztoku

Doporučený postup kvalitativní analýzy:

1) Odběr vzorku a jeho popis

2) Předběžné zkoušky

3) Převedení vzorku do roztoku

4) Proředení důlka za kationtů v 1/3 roztoku

5) Proředení důlka za aniontů v 1/3 roztoku

6) Ověření výsledků ve abychvířící části roztoku nebo v přírodním vzorku

7) Závěr rozboru

Obecné zásady: 1) část vzorku uschovat

- 2) pracovní technika (makro-, mikro-, semimikro-
kapkové zkoušky) dle množství vzorku
- 3) známé množství vzorku, pak lze odhadnout
obsah složky
- 4) zaznamenávat pozorování
- 5) předběžné zkoušky
- 6) dokazovat jen ty prvky, které mohou být
na základě předvěš. zk. přítomny
- 7) výsledek rozbory musí souhlasit s pozorov.

PŘEDBĚŽNÉ ZKOUŠKY

Povaha vzorku:

a) Zahřívání v plameni za přístupu vzduchu

- hoření - org. látky
- tání, sublimace (amonné soli)
- tání (soli alkalických kovů)
- po žhnutí zbytek (slouč. těžkých kovů → oxidy)
- barvení plamene (žlutá - Na, cihl. červená - Ca, světle
fial. - K, zelená - Ba, tek. soli Cu a B)

b) Zkouška s H_2SO_4 b.a) zředěná

- vývin plynů zastudena (CO_2 z uhlíkatů, NO_2 z dusitů)
- " " zatepla (SO_2 - z SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, H_2S ze sulfidů,
HX z halogenidů)

b.b) koncentrována - uhlíkatění (org. látky)
- vývin Br_2 , I_2 (oxidace Br^- a I^-)

SELEKTIVITA A PROVEDENÍ ANAL. REAKCÍ

Dle stupně selektivity reakce - skupinové A)
selektivní B)
specifické C)

a d A) SKUPINOVÁ ČINIDLA - větší skupina iontů vhodná k DĚLENÍ skupin iontů

a d B) SELEKTIVNÍ Č. - za určitých podmínek důkazy omezené skupiny iontů

Ne prokazuje se přítomnost JEDINÉHO iontu JEDNOZNAČNĚ nutno doplnit DALŠÍMI selekt. reakcemi

STUPEŇ SELEKTIVITY závisí na reakčních podmínkách

a d C) SPECIFICKÁ Č. - za předepsaných podmínek dokazují JEDINÝ ION (je jich málo)

PROVEDENÍ REAKCÍ

- 1) Kapkové r. 0,03 ml
- 2) Mikrozkumavka 0,1 ml
- 3) Malá zkum. 1 ml
- 4) Běžná zkum. 5 ml
- (5) Mikroskop. r. 0,01 ml

MĚŘÍTKO CITLIVOSTI JE

MEZNÍ ZRE DĚNÍ

$$D = \frac{m.p. \text{ (mez postřehu)}}{V \cdot 10^6 \text{ (objem v cm}^3\text{)}}$$

$$\rho D = -\log D$$

m.p. = MEZ POSTŘEHU = nejmenší množství (μg), které lze dokázat

DĚLENÍ A DŮKAZY KATIONTŮ

Historicky: BÖTTGER, FRESENIUS - rozdílné vlastnosti

sulfidů: Činidla: HCl , H_2S , NH_4HS , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

- 1. NEROZPUSTNÉ CHLORIDY
- 2. SULFIDY SRÁŽEJÍCÍ SE Z KYS. PROSTR.
- 3. SULFIDY A HYDROXIDY SRÁŽ. Z AMONIÁKALNÍHO PROSTR.

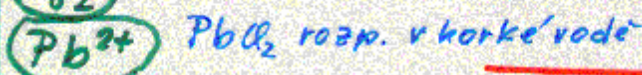
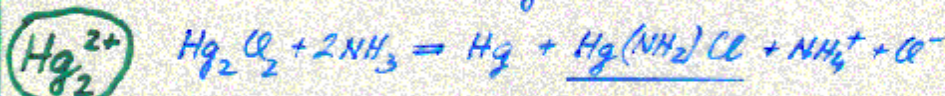
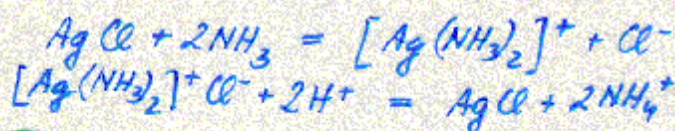
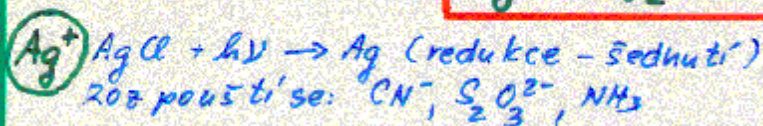
- 4. NEROZPUSTNÉ UHLIČITANY
- 5. KATIONTY, KTERÉ SE NESRÁŽÍJÍ ŽÁDNÝM Z UVEDENÝCH ĎINIDEL

Dnes: dělení se nepoužívá - nepohodlné (plynný H_2S)

Místo toho: SKUPINOVÉ REAKCE PARALELNĚ V ALIKVOTNÍCH PODÍLECH

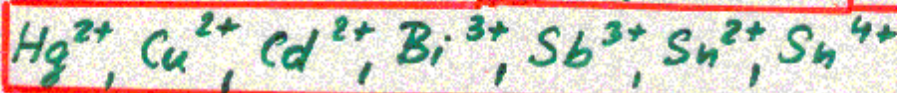
SKUPINOVÉ REAKCE KATIONTŮ

1) REAKCE HCl Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}



2) REAKCE H_2SO_4 $Pb^{2+}, Ba^{2+}, Ca^{2+}$

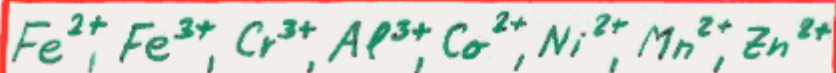
3) REAKCE $H_2S (H^+)$ Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}



CdS, SnS_2 - žluté, Sb_2S_3 oranžový, ostatní černé
 $3CuS \rightarrow Cu_2S + CuS + S$, polymerní sulfidy MS_x
Nízká koncentrace S^{2-} - srážejí se ty nejméně rozpustné sulfidy

4) REAKCE NH_4HS

Vyšší stupeň disociace na S^{2-} než H_2S v kys. prostředí, proto se sraží i rozpustnější sulfidy:



$\text{FeS}, \text{Fe}_2\text{S}_3, \text{CoS}, \text{NiS}$ - černé

ZnS - bílý

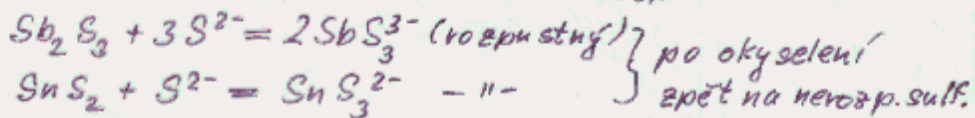
MnS - světlý, oxidace \Rightarrow tmavnutí

$\text{Cr}^{3+}, \text{Al}^{3+}$ - alkalické prostředí $\Rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$ - bílý, průsvitý

$\text{Cr}(\text{OH})_3$ - zelený

CoS, NiS - stárnutí, polymerace, na rozdíl od ostatních sulfidů této skupiny se nerozpouštějí v HCl .

NH_4HS sraží i kationty skupiny č. 3 (jejich sulfidy jsou méně rozpustné)



5) REAKCE NaOH

NESRAŽEJÍ SE: Alkalické kovy, NH_4^+

Kovy alkalických zemin (nedkonale Ca^{2+})

Amorfni, slizovité sraženiny: zásadité soli \rightarrow hydroxidy

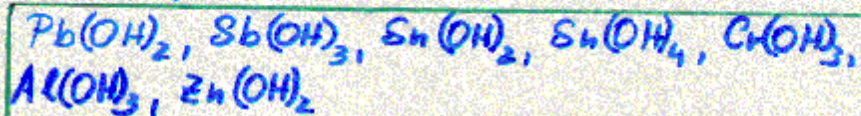
$\text{Fe}(\text{OH})_3 \sim \text{pH } 2,2$; $\text{Cu}(\text{OH})_2 \sim \text{pH } 5$; $\text{Mg}(\text{OH})_2 \sim \text{pH } > 9$

PŘEBYTEK HYDROXIDU \Rightarrow HYDROXOKOMPLEXY (ROZPUST.)

AMFOTERNÍ HYDROXIDY



AMFOTERNÍ:



Rozpouštění amfoter. hydroxidů - VYUŽITÍ PRO DĚLENÍ

Ušlechtilé kovy: $\text{Ag}^+, \text{Hg}^{2+} \Rightarrow$ oxidy Ag_2O (hnědý), HgO (zlatý)

Dismutace: $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{HgO} + \text{Hg} + \text{H}_2\text{O}$ (černání)

$\text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$ oxidace hydroxidů O_2 , \Rightarrow změna zbarvení

světlý $\text{Mn(OH)}_2 \rightarrow$ hnědočerný Mn(OH)_3

sv. zelený $\text{Fe(OH)}_2 \rightarrow$ rezavě hnědý Fe(OH)_3

světlý $\text{Co(OH)}_2 \rightarrow$ hnědočerný Co(OH)_3

6) REAKCE NH_4OH

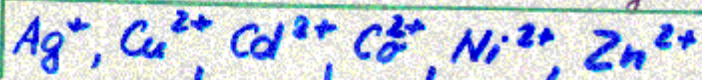
TLUMIVÁ SOUSTAVA $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3 \Rightarrow \text{pH } 9-10$

SRÁŽEJÍ SE: Kationty těžkých kovů

NESRÁŽÍ SE: Mg(OH)_2

NEROZPOUŠTĚJÍ SE: AMFOTERNÍ HYDROXIDY

AMMINKOMPLEXY - rozpustné (nadbytek NH_3) [$\text{M(NH}_3)_n$]^{zpr.}

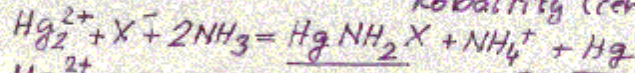


Amin komplexy $\text{Ag}^+, \text{Cd}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ - bezbarvé

$\text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ - modré

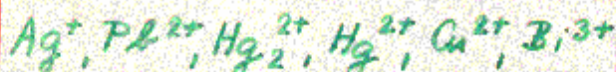
Co^{2+} - vzdušná oxidace \Rightarrow amminkomplex

kobaltitý (červený)



Millonovy báze: $2\text{Hg}^{2+} + 4\text{NH}_3 = (\text{Hg}_2\text{N})^+ + 3\text{NH}_4^+$

7) REAKCE KJ



AgJ - sv. žlutý

PbJ_2 - žlutý, rozpustný v horké vodě na bezbarvý roztok, z něhož krystaluje opět po ochlazení

Hg_2J_2 - červený

Hg_2J_2 - žlutozelený - rozklad: $\text{Hg}_2\text{J}_2 \rightarrow \text{HgJ}_2 + \text{Hg}$, šedne

sražení Cu^{2+} : $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{J}^- = \text{2CuJ} + \text{J}_2$
bílý žl. zbarven hnědě

BiJ_3 - hnědočerný, hydrolyzá $\text{BiJ}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BiOJ} + 2\text{H}^+ + 2\text{J}^-$
oranžový

Přebytek jodidu \rightarrow komplexotvorné vlastnosti



Fe^{3+} - redoxní reakce $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{J}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{J}_2$

Hnědé zbarvení roztoku vyloučeným jodem.

8) REAKCE HYDROLYTICKÉ

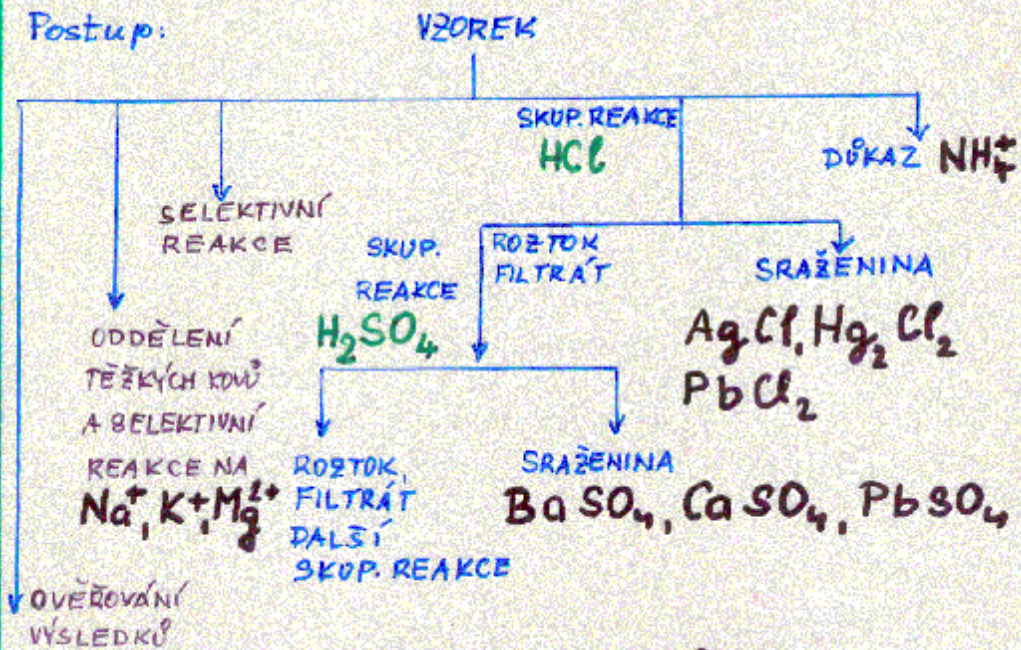
Snižování kyselosti roztoků \Rightarrow odštěpování H^+ z H_2O v hydratačních obalech kationtů \Rightarrow hydroxokomplexy, zdsadité soli a hydroxidy. Výrazná hydrolyzá ve formě chloridů: $\text{Bi}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{BiOCl} + 2\text{H}^+$

Hydrolyzá: $\left\{ \begin{array}{l} \text{zředěním vodou} \\ \text{přídavkem octanového tlumiče} \end{array} \right.$



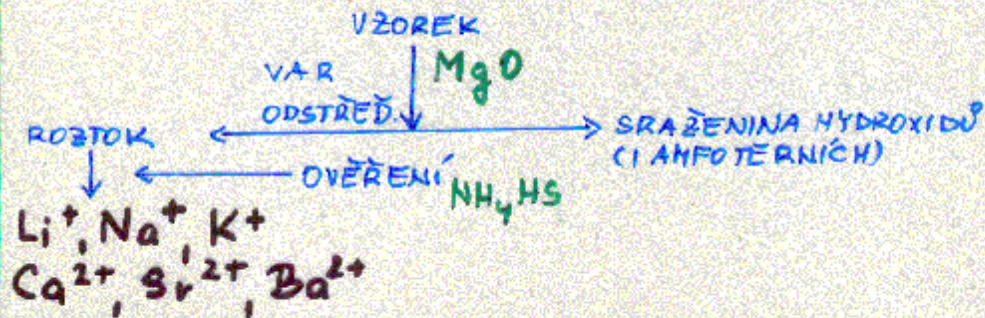
$\text{AcH}/\text{Ac}^- \sim \text{pH} 5$
 $\text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Hg}^{2+}$

SELEKTIVNÍ REAKCE KATIONTŮ



ODSTRAŇOVÁNÍ KATIONTŮ TK

- 1) NH_4HS
- 2) MgO : $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{VAR}} \text{Mg(OH)}_2$ (SRAŽENINA)
 $\text{Me}^{2+} + \text{Mg(OH)}_2 \rightarrow \text{Me(OH)}_2 + \text{Mg}^{2+}$



SELEKTIVNÍ REAKCE KATIONTŮ ALKALIC. KOVŮ A KOVŮ ALKALICKÝCH ZEMIN

$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$ — BEZBARVÉ SOLI DOBRĚ ROZPUSTNÉ
 K^+ — NETVOŘÍ STABILNÍ KOMPLEXY

$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ — SRAŽENINY: $\text{SO}_4^{2-}, \text{CrO}_4^{2-}, \text{OH}^-, \text{F}^-$;
 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}$

1) Plamenové zkoušky

Li^+ karmínově červená 670,0 nm

Na^+ žlutá 589,6 a 589,0 nm

K^+ fialová 404,7 nm + červená 768 nm

$(\text{Rb}^+ \text{ červenofialová } 421,9 \text{ a } 420,2 \text{ nm})$

$(\text{Cs}^+ \text{ modrá } 459,3 \text{ a } 455,5 \text{ nm})$

Ca^{2+} cihlově červená 620 nm (+ zelená 554 nm)

Sr^{2+} červená 674,7 a 662,8 nm + oranžová 606,0 nm

Ba^{2+} zelená 531, 524 a 514 nm

2) Vlastnosti třídy $\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$

Srážení H_2SO_4 (sráží se i Pb^{2+}) — skupinová reakce

Rozpuštěnost solí:

$\text{SO}_4^{2-}, \text{CrO}_4^{2-}$: $\text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$

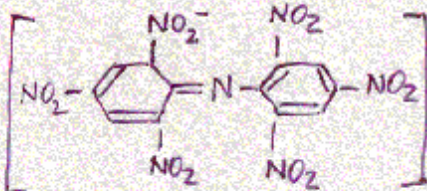
$\text{OH}^-, \text{F}^-, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$: $\text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$

CO_3^{2-} : $\text{Ca}^{2+} \approx \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$

Li⁺ LiCl x NaCl, KCl, CaCl₂, BaCl₂
 ↓
 ROZPUSTNÝ V ORGANICKÝCH ROZPOUŠTĚDLECH
 VHODNÉ PRO ODDĚLENÍ LI⁺ PRO PLAMENOVOU ZKOUŠKU

Na⁺ S OCTANEM BRANÝLO - ZINEČNATÝM: Na₂Mg(UO₂)(CH₃COO)₆ · 9H₂O
 ŽLUTÁ SRAŽENINA
 RUŠÍ TK

K⁺ S DIIKRYLAMINEM
 (HEXANITRODIFENYL-AMIN)
 ORANŽO-ČERVENÁ SRAŽENINA
 RUŠÍ NH₄⁺, H⁺, TK



NH₄⁺ S NESSLEROVÝM ČINIDLEM [HgI₄]²⁻ PŘÍPRAVA: HgCl₂ + 2KI → HgI₂ + 2KI → [HgI₄]²⁻, NaOH
 [HgI₄]²⁻ + NH₄⁺ → Hg₂I₃NH₂ → [Hg₂I₄]²⁻, NaOH
 ŽLUTÁ AŽ HNĚDÁ SRAŽ. V ALKAL. PROST.
 RUŠÍ VŠECHNY KATIONTY, KTERÉ SE SRÁŽEJÍ V ALKAL.

Mg²⁺ S MAGNEZONEM (4-NITROBENZENAZOREBORCIN NEBO 4-NITROBENZEN-1-NAFIDL)
 ČHRPOVĚ MODRÁ SRAŽENINA (V NaOH)
 SLEPÝ POKUS: ŽLUTÁ → PÍALOVÁ, O₁, ACIDOBÁZICKÝ IND.
 MODRÝCHELÁT - ADSORPCE NA Mg(OH)₂

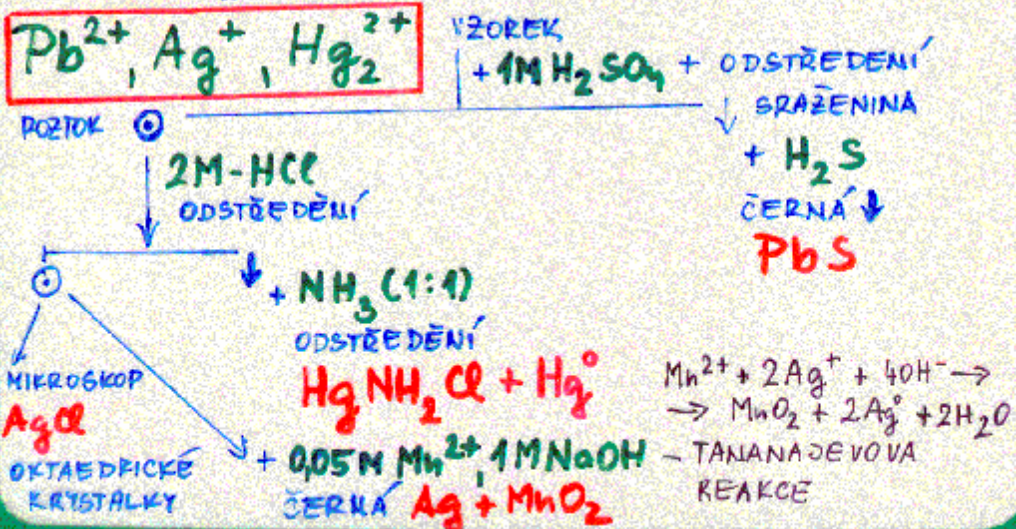
S TITANOVOU ŽLUTÍ (=THIAZOLOVOU ŽLUTÍ)
 ČERVENÁ SRAŽENINA, SLEPÝ POKUS: ŽLUTÝ/ORANŽ. ⊙

Ca²⁺ S KYSELINOU ŠŤÁVELOVOU - BÍLÁ KRYST. SRAŽENINA
 VE SLABĚ KYSL. PROSTŘEDÍ
 RUŠÍ: TK - ODSTRANĚNÍ S H₂O
 NERUŠÍ: Ba²⁺, Sr²⁺, alk. kovy.

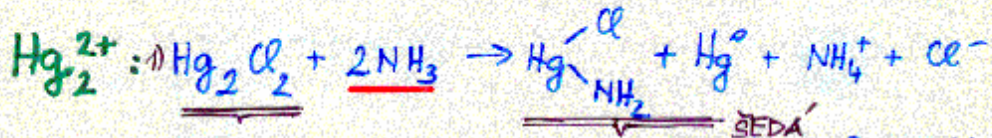
Sr²⁺ S CHROMANEM (K₂CrO₄) PO ODDĚLENÍ TK
 Z O⁻ UHLIČTANŮ
 ŽLUTÁ SRAŽENINA SrCrO₄ X Ca-rovněž

Ba²⁺ - 1M H₂SO₄ ⇒ BaSO₄ nerozpustná
 - S CHROMANEM K - SLABĚ KYSELÉ PROSTŘEDÍ
 CH₃COOH, NEUTR. NEBO ALKAL.
 ŽLUTÁ SRAŽENINA ROZP. VE ZŘED. KYSELINÁCH
 RUŠÍ: TK a Sr²⁺
 Sr²⁺ se NESRAŽÍ VE 2M-CH₃COOH

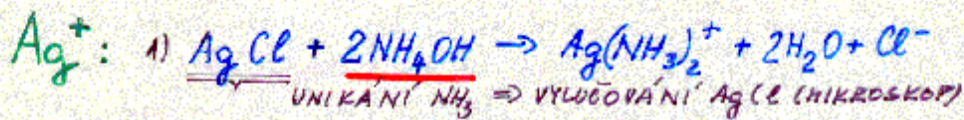
MAŁO ROZPUSTNÉ CHLORIDY



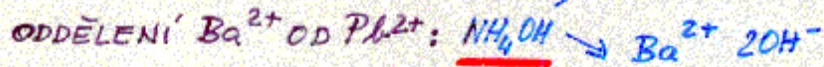
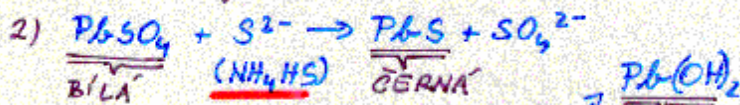
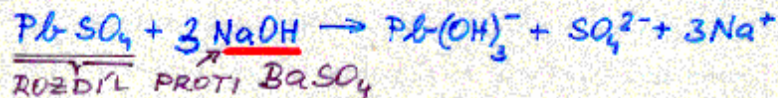
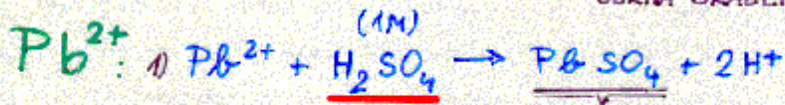
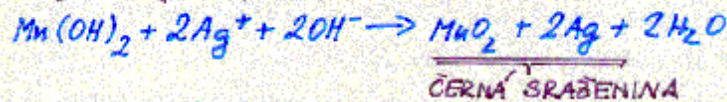
SKUPINA MÁLO ROZPUSTNÝCH CHLORIDŮ



2) KATALYTICKÁ OXIDACE HLINÍKU (Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Hg^0)
 RUŠÍ Cu^{2+} , Bi^{3+} a As^{III}



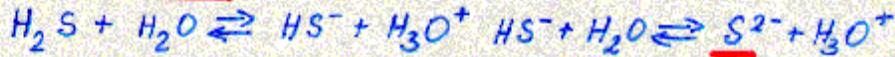
2) REDOXNÍ (TANANAJEVOVA) REAKCE



SULFIDY SRAŽEJÍCÍ SE Z KYSELÉHO PROSTŘEDÍ

PROSTŘEDÍ: 2M HCl

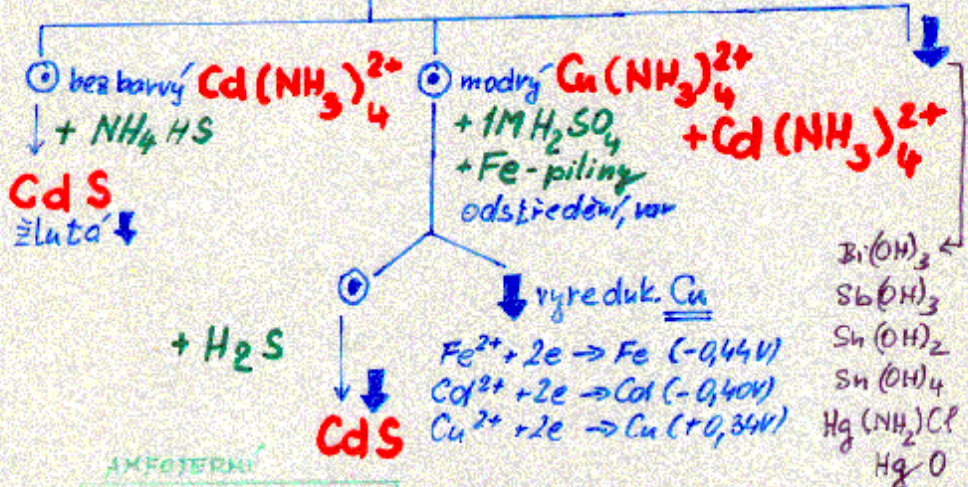
ČINI DLO: H₂S (PLYNNÝ NEBO ROZTOK)



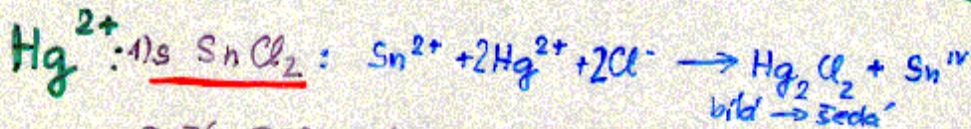
HgS, CuS černé; Sb₂S₃ - oranž. červený, SnS - hnědý
 SnS₂ - špinavě žlutý, (PbS - černý, nedokon. sraž. PbCl₂)
 SnS₂ - rozpustný v nadb. NH₄HS => SnS₃²⁻

VYUŽITÍ AMONIAKÁLNÍHO DELENÍ (JEN IONTY Hg²⁺, Cu²⁺, Sb³⁺,
 Sn²⁺, Sn^{IV}, Bi³⁺, Cd²⁺)

1ml vzorku
 + NH₃ (1:1)

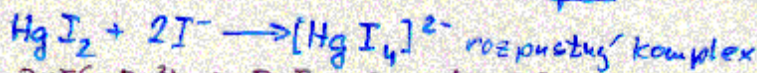
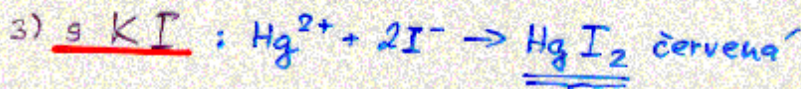


AMFOTERNÍ
 Bi³⁺, Sb³⁺, Sn²⁺, Sn^{IV} - stále jen v silně kyselém prostředí
 ⇒ ŘEDĚNÍ V DDOU => BÍLÝ ZÁKAL
 VYLUČUJÍ SE NaAc (OCTAN)
 ODDĚLENÍ Bi³⁺ od Sb³⁺, Sn²⁺, Sn^{IV}:
 Sb(OH)₄⁻, Sn(OH)₆²⁻, Sn(OH)₃⁻
Bi(OH)₃ nerozpustný



RUŠÍ: Pb^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} - odstranění $2\text{H}-\text{HCl}$

2) KATALYTICKÁ OXIDACE HLINÍKV

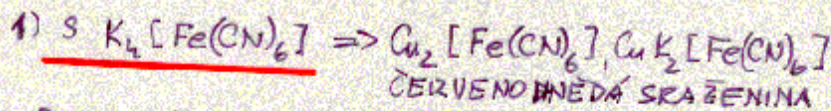


RUŠÍ: $\text{Bi}^{3+} \Rightarrow \text{BiI}_3 + \text{I}^- \rightarrow [\text{BiI}_4]^-$ žlutý \ominus

SORPCE NA CuI (BÍLÝ), PŘÍDAVEK CuSO_4

STABILIZACE HgI_2 NA CuI , BiI_3 SE ROZPUSÍ

Cu^{2+} :



ROZP. V NH_3 A VE ZŘED. KYSELINÁCH

RUŠÍ Fe^{3+} - ODSTRANĚNÍ AMONIAKEM

BERLÍNSKÁ MODĚ

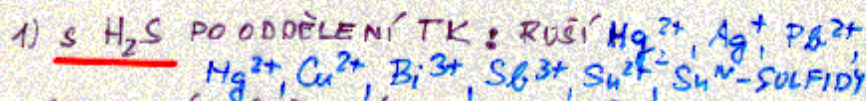
2) s KUPRALEM (DIETHYLDITHIOKARBAMINAN)

CHELÁT 1-2 - EXTRAKCE DO CHLOROFORMU

RUŠÍ: MÁLO ROZP. CHELÁTY: SELEKTIVNĚ V NH_3 VÝLUHU

A MASKOVÁNÍ EDTA \rightarrow POUZE HNĚDÝ CHELÁT S Cu^{2+}

Cd^{2+} :



AMONIAKÁLNÍ DĚLENÍ \Rightarrow V \ominus Ag^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+}

REDUKCE Ag^+ , Cu^{2+} POMOCÍ Fe

Bi³⁺: 1) STHIKOCYANIDU => $[Bi(S=C(NH_2)_2)_3]^{3+}$ ŽLUTÝ ROZŘ. KOMPLEX (DHK1)
 RUŠÍ Sb³⁺, OXIDACE NA Sb^V POMOCÍ KMnO₄
 Sb^V SE MASKUJE F⁻

2) REDUKCE CÍNATANEM $3Sn^{II} + 2Bi^{3+} \rightarrow 2Bi^0 + 3Sn^{IV}$
 $Sn(OH)_3^-$ ČERNÝ KOV

RUŠÍ: Ag^+, Hg_2^{2+}, Hg^{2+}
 2M-HCl CH₃COONa SRÁŽÍ Bi³⁺
 $Bi^{3+} + H_2O + Cl^- \rightarrow BiOCl + 2H^+$

Sb³⁺: 1) REDUKCE FE V KYS. PROSTŘEDÍ
 Sb³⁺ SE HYDROLYTICKY ODDĚLÍ POMOCÍ NaAc
 ČERNÝ PRÁŠEK + H₂

2) BAREVNÝ IONTOVÝ ASOCIÁT $\{SbCl_6^-, B^+\}$
B⁺ - KRISTALOVÁ VIOLET ↓
 PO OXIDACI KMnO₄ EXTRAKCE DO BENZENU

Sn^{II}, Sn^{IV}: LUMINISČENČNÍ REAKCE - MODRÁ EMISE SnCl
 RUŠÍ: Cu²⁺ - BARVÍ PLAMEN (PROTO SE
 REDUKUJE PRÁŠKOVÝM FE)

SKUPINA HYDROXIDŮ A ZBÝVAJÍCÍCH SOLFIDŮ

~ NH₄HS

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

Na²⁺ SRÁŽENÍ S NH₄HS V AMONIÁK. PROSTŘEDÍ
PO ODDĚLENÍ PŘEDCHOZÍCH SKUPIN

Al³⁺, Cr³⁺ NETVOŘÍ SULFIDY

V NH₃ HYDROXIDY AL(OH)₃ BÍLÝ } AMFO.
 ANFO. Cr(OH)₃ ZELENÝ } DELEN

Fe³⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ - SULFIDY
 RŮŽOVÝ BÍLÝ

Al³⁺, Zn²⁺, Cr³⁺ : NaOH VYLUH + H₂O₂ (OXIDACE NA Cr^{VI})

Ni²⁺ : NH₃ VYLUH ⇒ Ni(NH₃)₄²⁺

Fe²⁺ : STAŽE JEN V KYSELÉM PROSTŘEDÍ, JINAK OXIDACE NA Fe^{III}

1ml 10% NaOH
 + 5 kapek vzorku
 + 1 kapka 3% H₂O₂
 var + odstřed

Al(OH)₄⁻, Zn(OH)₃⁻
 Cr^{VI}, Zn(OH)₄²⁻

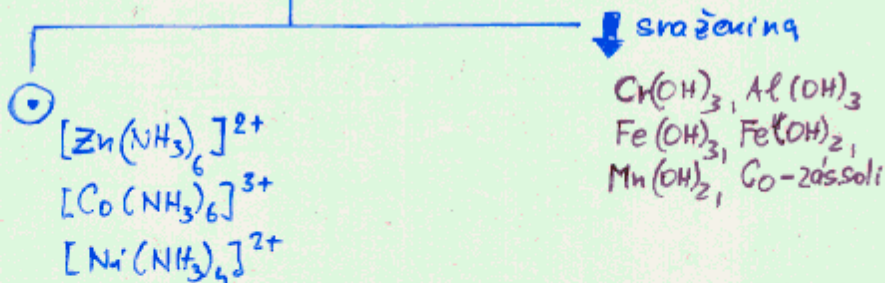
↓ SRAŽENINA
 Fe(OH)₂, Fe(OH)₃
 Mn(OH)₂, Co(OH)₂
 Ni(OH)₂

1kap. H₂O₂
 1M H₂SO₄
 extrakce
 amylalkohol
 nebo cyklohexanon
 modrý extrakt
 CrO₅ (peroxid Cr)
 Cr³⁺

1kap. alizarin
 2M CH₃COOH
 červený roztok
 chelátu
 Al³⁺

20% HCl
 [Fe(CN)₆]³⁻
 žlutozelená
 sraženina
 Zn²⁺

1 ml 2 M-NH₃
1 kapka vzorku
odstředění



+ diacetyl diroxim
červená sraženina Ni²⁺

Al³⁺: 1) s ALIZARINEM S (1,2-DIHYDROXYANTRACHINON-3-SULFONAN

ČERVENÝ LAK - CHELÁT AL L

POVRCHOVĚ ADSORBOVÁN NA Al(OH)₃ V NH₃ prost.

ROŠÍ: Fe³⁺, Cu²⁺ - ODOĚLENÍ NaOH

2) s KVERCETINEM - CHELÁT - ZELENÁ

FLUORESCENCE pH 1-4

ROŠÍ: Zn²⁺ a Sb^{III} - NEPATRNÁ FLUORESCENCE

MASKOVÁNÍ: F⁻

Cr³⁺: s PEROXIDEM H₂O₂ (NaOH) → CrO₄²⁻

NESTÁLÝ MODRÝ PEROXID Cr^{VI}O₅

ROŠÍ: Mn²⁺ - ALKALICKÉ DĚLENÍ

Fe^{3+}

1) S THIOKYANATANEM $(SCN)^-$ KYSELÉ PROSTŘEDÍ
ČERVENÉ KOMPLEXY $FeNCS^{2+}$ $Fe(NCS)_2^+$
RUŠÍ F^-

2) S KYANDĚLEZNATANEM DRASELNÝM KYSL. PROSTŘ.
SRAŽENINA, KOLOIDNÍ Č. BERLÍNSKÉ HOŘKÉ
 $K_4[Fe[Fe(CN)_6]_3]$ ač $Fe_3[Fe[Fe(CN)_6]_3]_3$
RUŠÍ: Ca^{2+} UPŘEBYTKU

3) S KYSELINOU SULFOSALICYLOVOU KYSL. PROSTŘ.
FIALOVÝ ROZPUŠTIVÝ CHELÁT
RUŠÍ F^- , $H_2PO_4^-$

Fe^{2+}

1) S 1,10-FENANTROLINEM pH 2-9
ČERVENÝ CHELÁT

2) S KYANDĚLEZITANEM DRASELNÝM
BERLÍNSKÁ HOŘKÁ

Mn^{2+}

OXIDACÍ JODISTANEM NA MnO_4^-

Zn^{2+}

S KYANDĚLEZNATANEM $K_2ZnFe(CN)_6$
BÍLÁ SRAŽENINA

Co^{2+}

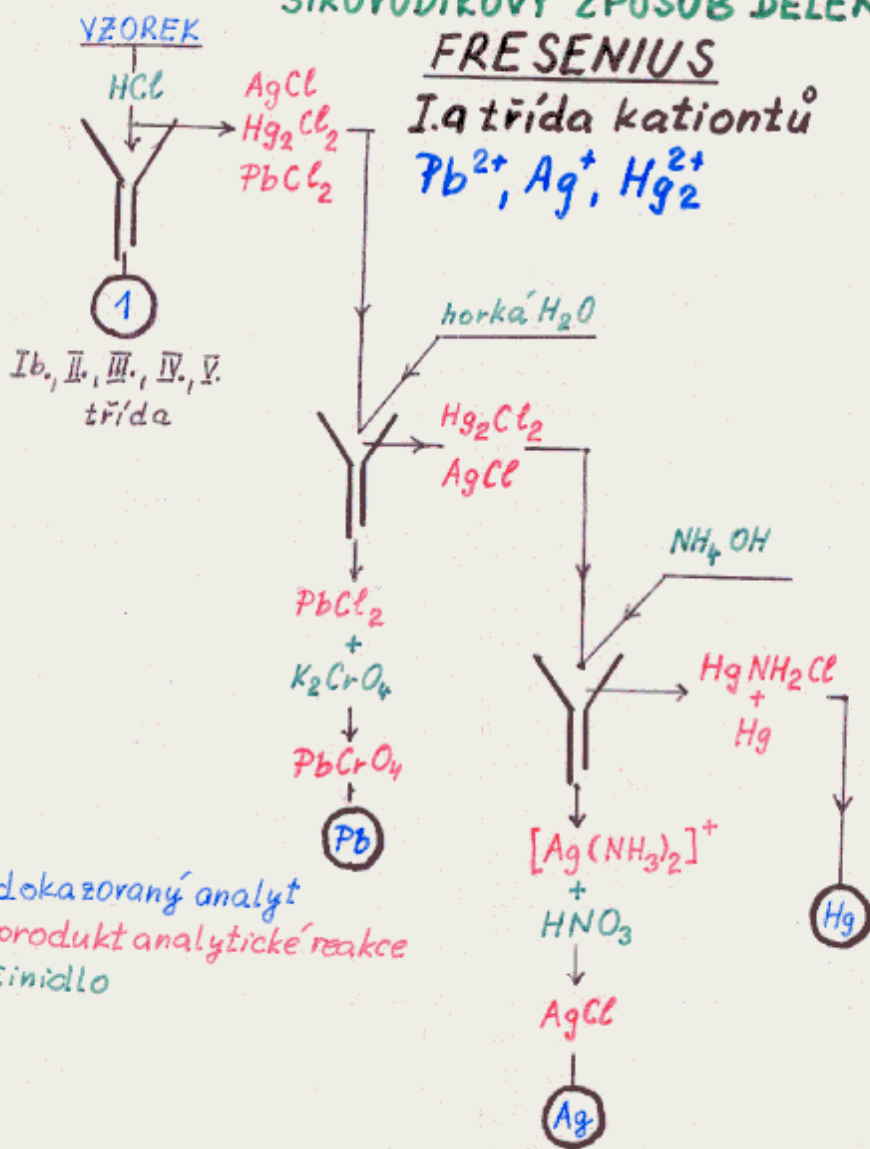
S THIOKYANATANEM $[Co(NCS)_4]^{2-}$
HOŘKÝ ROZP. KOMPLEX, EXTRAKCE
RUŠÍ Fe^{3+} , Bi^{3+}

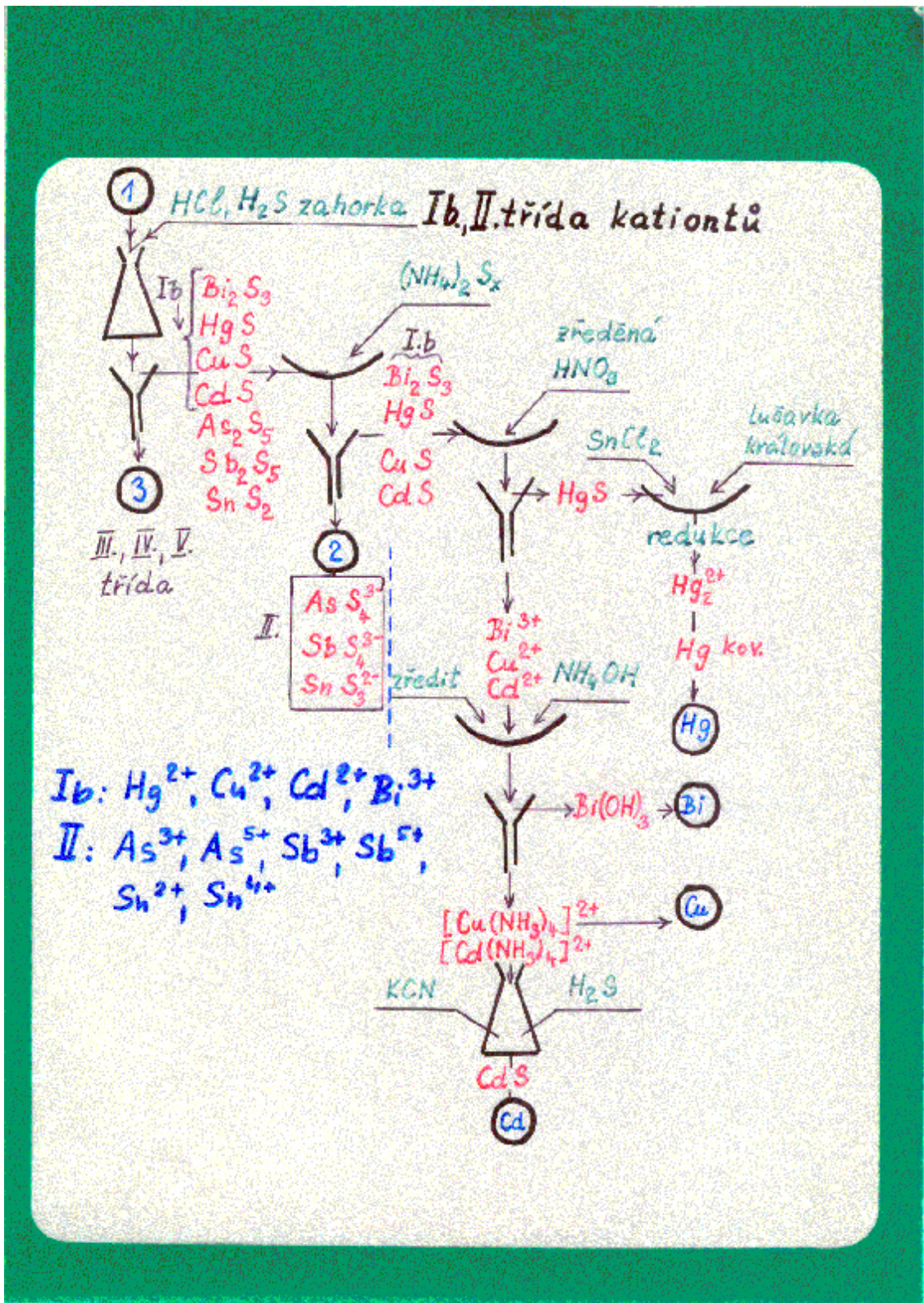
DĚLENÍ KATIONTŮ

SIROVODÍKOVÝ ZPŮSOB DĚLENÍ FRESENIUS

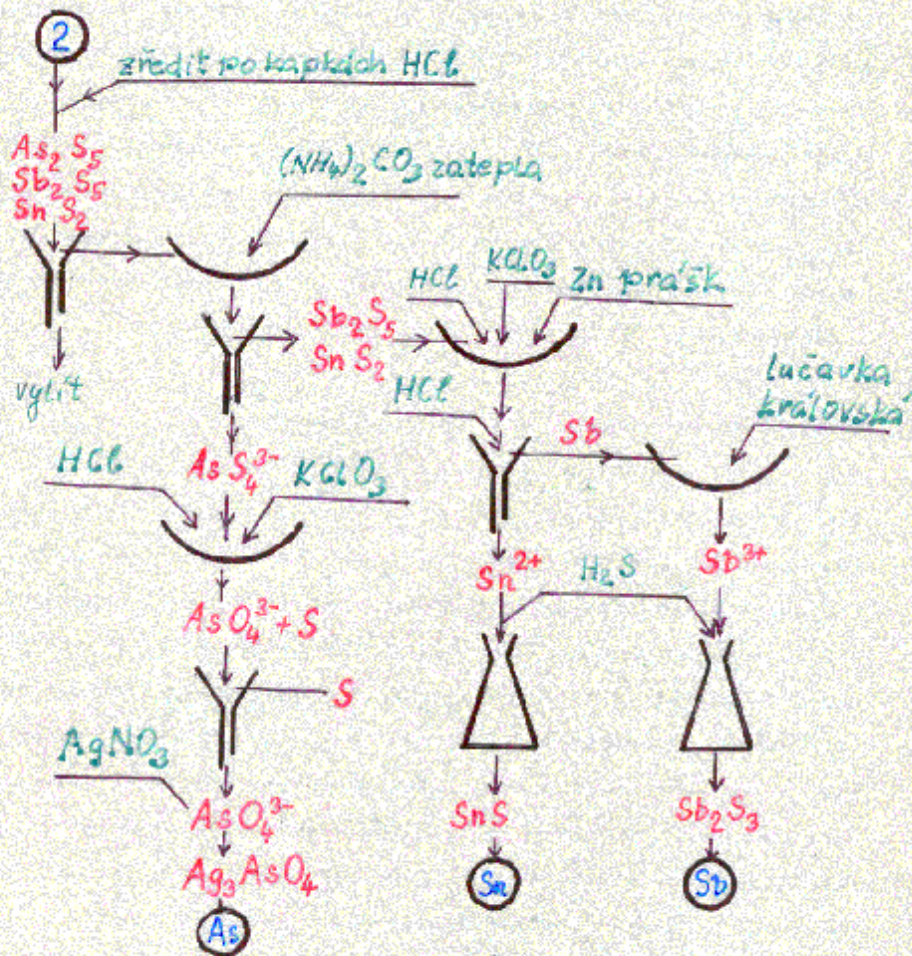
I.a třída kationtů

Pb^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+}

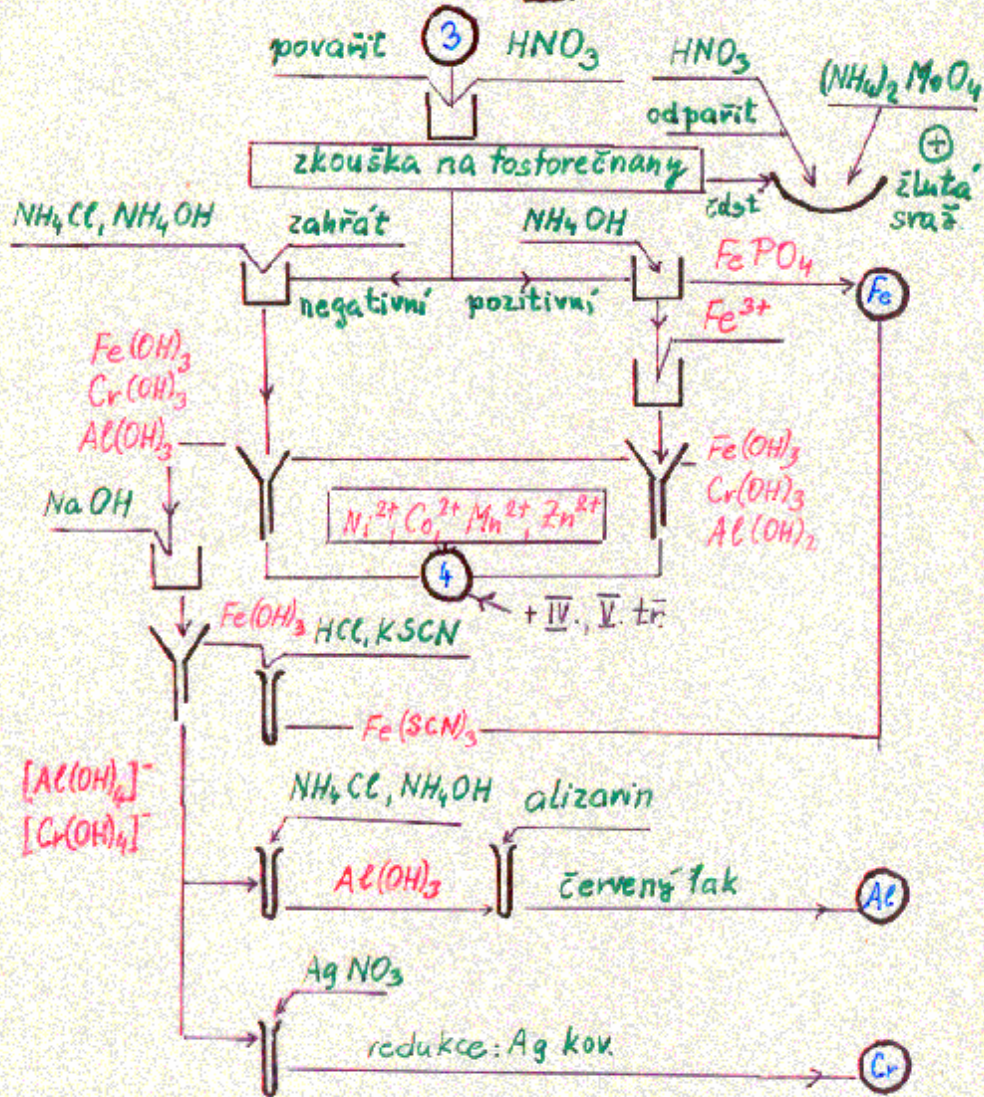




II. třída kationtů

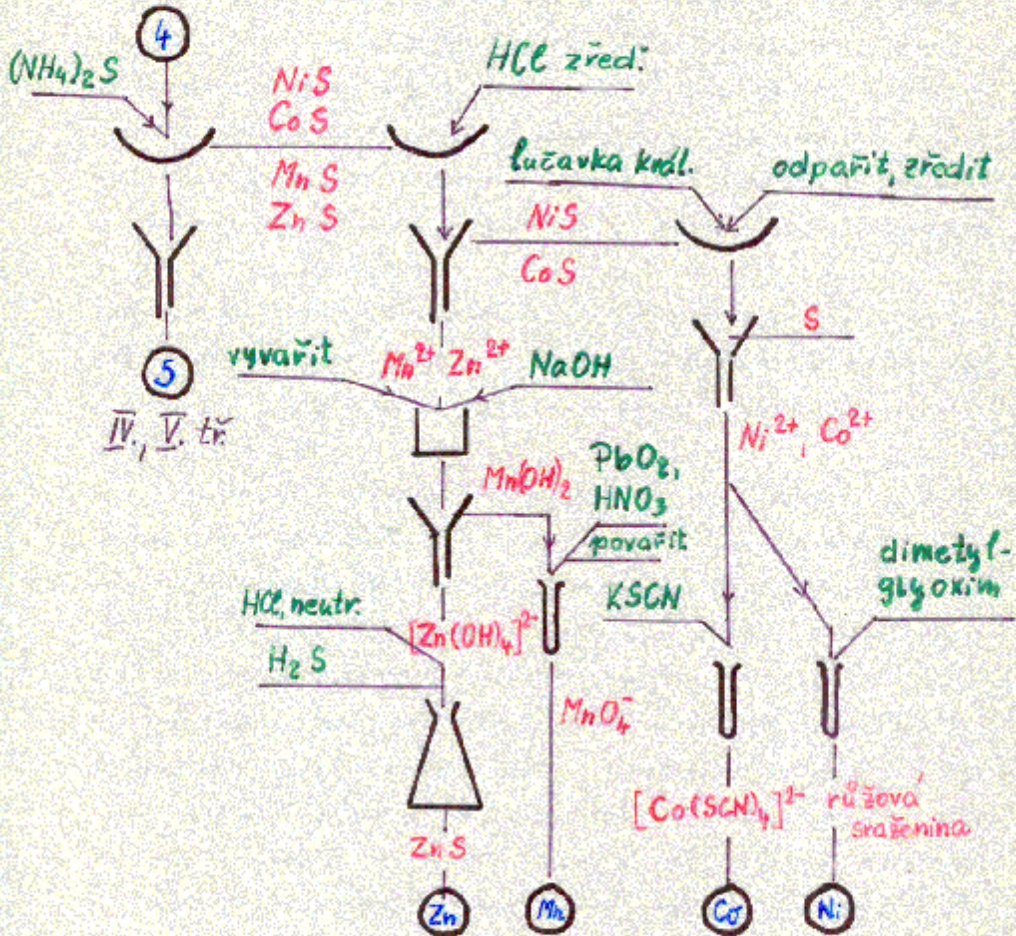


III. třída kationtů

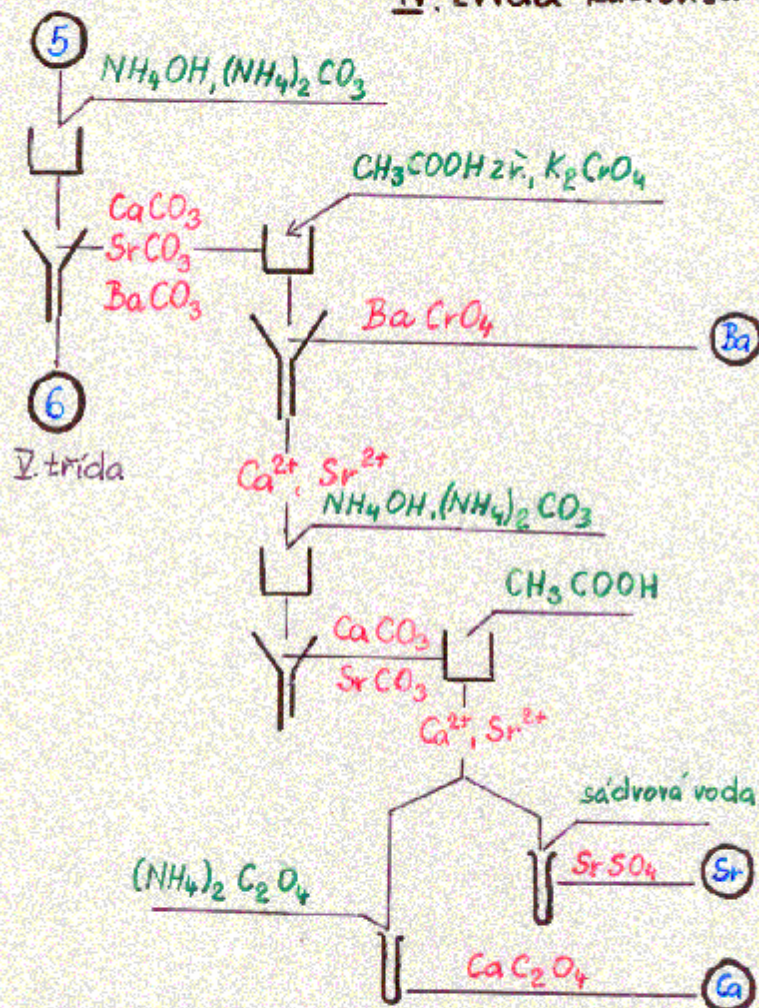


III: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+}

III. třída kationtů

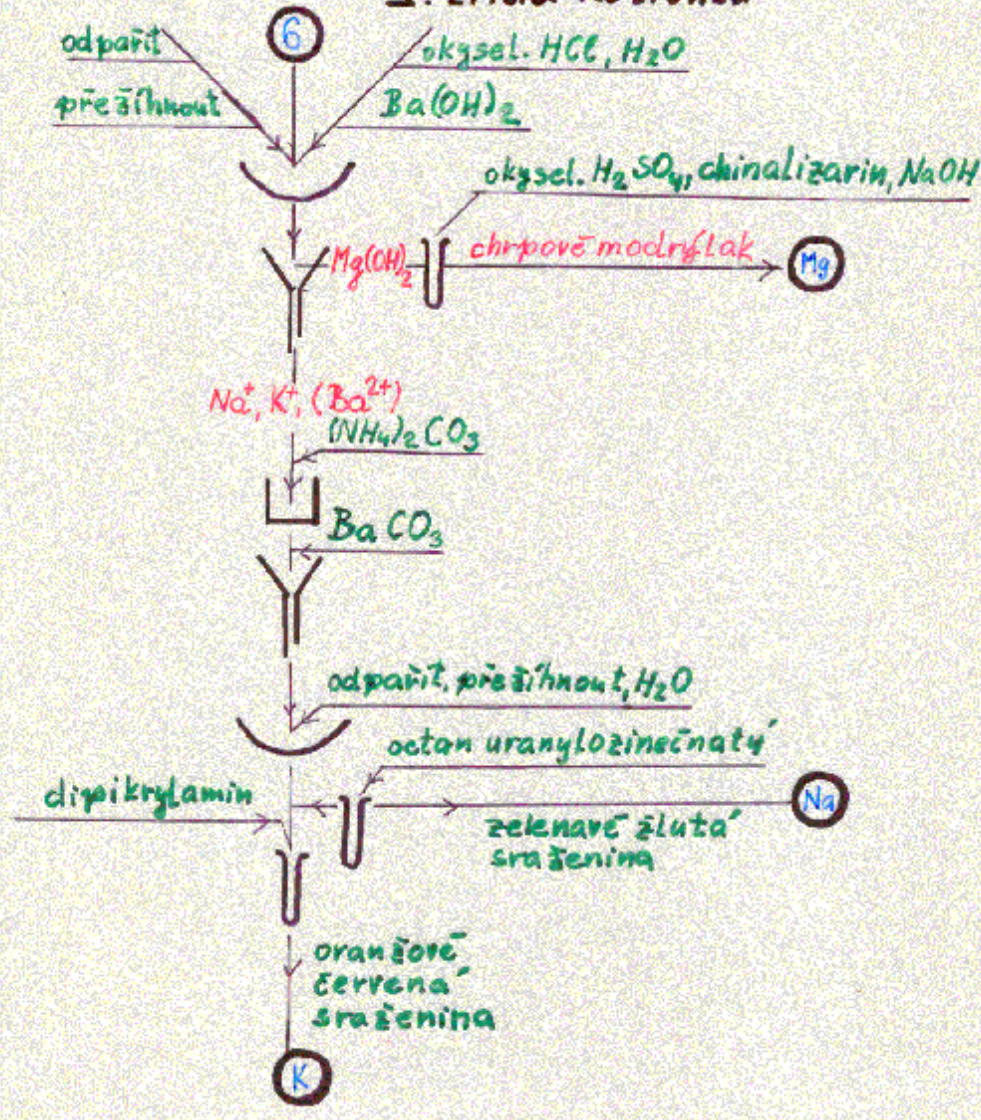


IV. třída kationtů



IV. Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}

V. třída kationtů



ANALÝZA ANIONTŮ

- Není zde systém postupného dělení \times kationty
- Důkazy jsou dostatečně selektivní

Provedení reakcí:

- Neutrální roztok \times kyselému prostředí \Rightarrow
 CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , S^{2-} , HS^- , NO_3^- , NO_2^- únik plynů
- Odstranění těžkých kovů:
 - 1) Varem s 1M Na_2CO_3 \Rightarrow nerozp. uhličitanů
(nežádoucí reakce \Rightarrow změny na aniontech a ztráty):
 - a) oxidace SO_3^{2-} , S^{2-} , NO_2^-
 - b) adsorpce na sraženinu karbonátů: SO_4^{2-} , PO_4^{3-}
 - c) únik těžkých kyselin po neutralizaci HNO_3 :
 NO_2^- , SO_3^{2-} , S^{2-}
 - 2) Pomocí iontoměničů - výměna za Na^+
 - 3) Povařením s MgO
Nelze použít produkty: PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , CO_3^{2-}

SKUPINOVÉ REAKCE ANIONTŮ

- A) SRÁŽECÍ: Ba^{2+} , Ag^+ (rozpust. = f[podmínky])
- B) OXIDAČNĚ - REDUKČNÍ (barevné přechody)
 MnO_4^- , I^- , I_2

I. SRÁŽECÍ REAKCE Ba^{2+}

a) Ba-soli nerozpustné v $2M HCl, 2M HNO_3$
 SO_4^{2-} (silně kyselé prostředí)

b) Ba-soli nerozpustné v $2M CH_3COOH$
 $F^-, CrO_4^{2-}, SO_3^{2-}, S_2O_3^{2-}$ (slabě kyselé p.)

c) Ba-soli nerozpustné v H_2O (neutrální prostředí)
 $PO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}, CO_3^{2-}, BO_2^-$

II. SRÁŽECÍ REAKCE Ag^+

z neutrálního prostředí

a) Ag-soli nerozpustné v $2M HNO_3$
 $Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, CN^-, [Fe(CN)_6]^{4-}$
 $[Fe(CN)_6]^{3-}, S^{2-}$

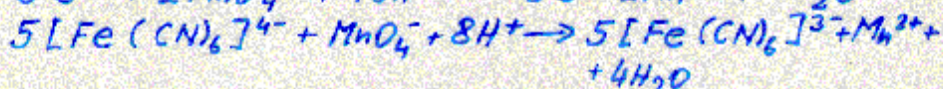
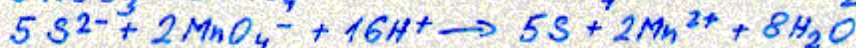
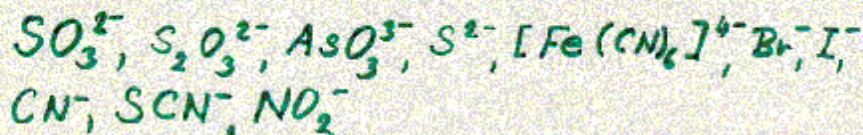
b) Ag-soli stále jen v neutrálním prostředí =>
rozpustné v $2M HNO_3$

$CrO_4^{2-}, SO_3^{2-}, S_2O_3^{2-}, PO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-},$
 CO_3^{2-}, BO_2^-

c) Ag-soli nerozpustné v $2M NH_3$
 $Br^-, SCN^-, [Fe(CN)_6]^{4-}, I^-, S^{2-}$

III. OXIDAČNÍ REAKCE MANGANISTANU

Odbarvení MnO_4^- v kys. prostředí ($2MH_2SO_4$)
působením iontů s redukčními vlastnostmi

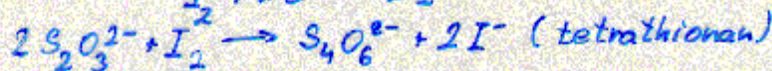
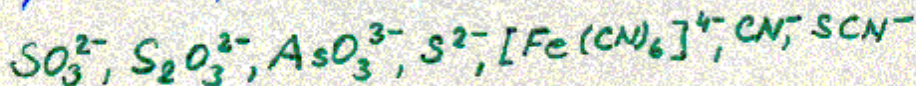


Halogenidy: (X^-)



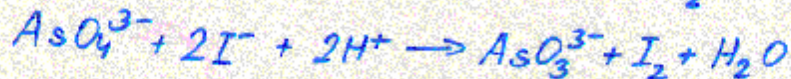
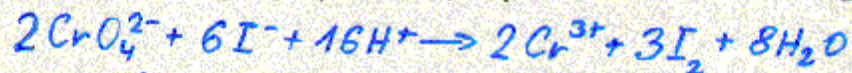
IV. OXIDAČNÍ REAKCE JODU

Odbarvení I_2 v neutrálním nebo slabě-alkalickém (pH 9)
prostředí, vratná reakce NaHCO₃ pevný



II. REDUKČNÍ REAKCE JODIDU

Aniony s oxidačními vlastnostmi oxidují v kyselin prostředí jodid na jod \Rightarrow žluté, červenohnědé zbarvení roztoku modré zbarvení škrobového roztoku.

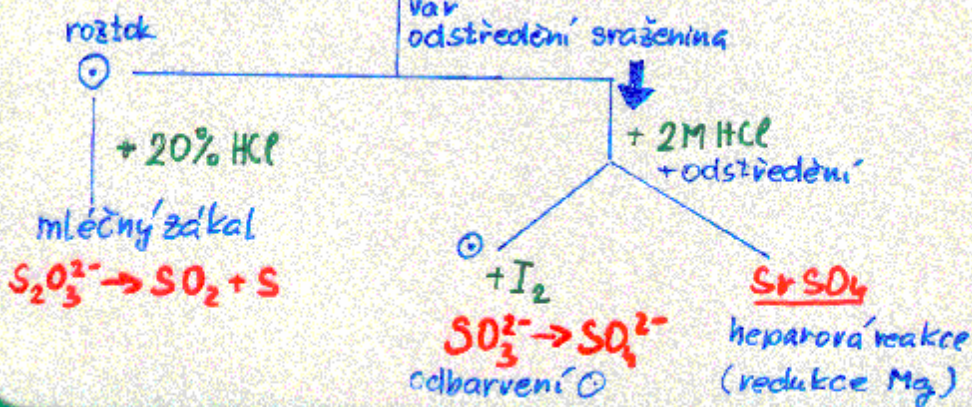


SELEKTIVNÍ REAKCE ANIONTŮ

I. SKUPINA MÁLO ROZPUSTNÝCH BA-SOLÍ

BaSO_4 nerozpust. \times BaS_2O_3 (rozklad \Rightarrow SO_2 , S-zedkol)

Dělení: SrCl_2 1ml vzorku + 0,1M SrCl_2



BaSO₄, SrSO₄ - důkaz SO₄²⁻ heparovou reakcí.

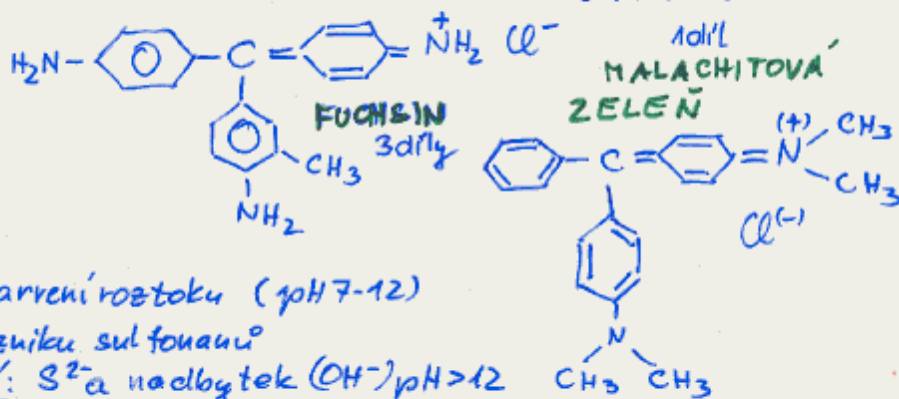
SO₄²⁻: sraženina za žáru s Mg ⇒ redukce

S²⁻ - důkaz: -Pb Ac (octan olovnatý)

- Na₂ Fe (CN)₅ NO - nitroprussid
sodný

[Fe^{II}(CN)₅NO]²⁻ + S²⁻ → [Fe^{II}(CN)₅NOS]⁴⁻ - fialové v alkal. prostředí.

SO₃²⁻: 1) s malachitovou zelení a fuchsinem
činiadlo dle VOTOČKA

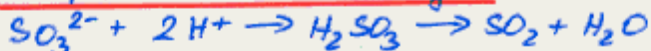


Odbarvení roztoku (pH 7-12)

se vznikem sulfonatu

ROŠÍ: S²⁻ a nadbytek (OH⁻) pH > 12
S²⁻ se odstraní pomocí CdCO₃, ZnCO₃

2) s nitroprussidem zinečnatým - důkaz vplynností:



ROŠÍ: S₂O₃²⁻ - H⁺ → SO₂ + S²⁻ sulfitonitroprussid Zn
červený, málo rozpustný

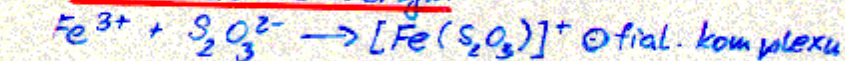
MASKOVÁNÍ: HgCl₂

Provedení: na filtračním papíře napojeném činiadlem - nad kelímkem v parách. Nezareagovaný nitroprussid se odbarví v parách amoniaku ⇒ barva jen u produktu

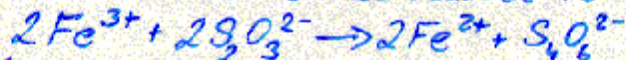
$S_2O_3^{2-}$: 1) v kyselém prostředí rozklad:



2) s chloridem železitým

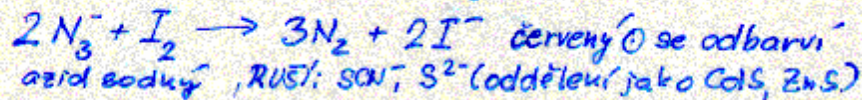


přechodné zbarvení s možností redukce $Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}$



RUSÍ: SCN^- , SO_3^{2-}

3) Jodazidová reakce - katalýza; v přítomnosti S^{2-} (obsažena v $S_2O_3^{2-}$) rychle probíhá:



F^- : se Zr(IV)-okalátem s xylenolovou oranží:
stabilnější komplex Zr s ligandy $F^- \Rightarrow$ chelát
se rozkládá \Rightarrow červenofialový chelát \rightarrow žluté
uvolněné činidlo. Obecně - využití F^- jako silné komplex.
ligandu

SiO_3^{2-} : s molybdenanem amonným \Rightarrow molybdaťo -
křemičtá kyselina $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4]$
vznik v kyselém prostředí - žlutý roztok
vzorek však nejdříve zalkalizovat, aby byl dostatek
monomerní kys. $Si(OH)_4$.
Reduktor $SuCl_2$, $S_2O_3^{2-} \Rightarrow$ molybdenová modř - lze
ji oxidovat HNO_3 na žlutou $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4]$
RUSÍ: AsO_4^{3-} , $PO_4^{3-} \Rightarrow$ molybdaťo fosforečná
molybdaťo arseničná

SKUPINA MÁLO ROZPUSTNÝCH AB-SOLÍ ROZPUSTNÝCH V 2M-HNO₃

Zbarvení solí: charakteristické

Ag₂CrO₄ - červenohnědý

Ag₃AsO₄ - čokoládově hnědý

Ag₃PO₄, Ag₂AsO₂ - žluté

Ag₂BO₂ - bílý Ag₂CO₃ - nažloutlý



neutrální

alkalické

žlutý ⊙

kyseleý

oranžový ⊙

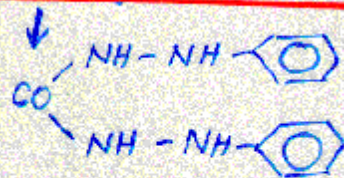


Interference (rušení): AsO₄³⁻ x PO₄³⁻ molybdenem NH₄⁺
AsO₂⁻ (HNO₃ konc.) ⇒ AsO₄³⁻ rovněž

CrO₄²⁻, Cr₂O₇²⁻: 1) peroxidem vodíku (viz Cu³⁺)
kysele prostředí

2) s benzidinem ⇒ semichinon benzidinové modři
Růši: VO₂⁺, MoO₄²⁻ a oxidační činidla vůbec, kys. prost.

3) s difenylkarbazidem ⇒ červenofialový chelát s Cr^{III}



kysele prostředí
extrakce do amylalkoholu

Růši: Hg²⁺, Fe³⁺, MoO₄²⁻, VO₄³⁻

4) kyseleinou chromotropovou ⇒ fial. červ. ⊙ v kys. prosti.

PO_4^{3-} : 1) s molybdenanem amonným \Rightarrow žlutá
 $\times \text{SiO}_3^{2-}$ (žlutý roztok) \times sraženina

$(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ - tetrakis-trimolybdaťo-
fosforečnan amonný
sražení za horka, kys. prostředí, RUSÍ: AsO_4^{3-}
odstranění AsO_4^{3-} redukcí Zn prachem na AsO_3^{3-} ,
a vysražení H_2S na As_2S_3 $\text{AsO}_4^{3-} + \text{Zn} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{AsO}_3^{3-} + \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$

$\text{As}^{\text{III}}\text{O}_2^-$: 1) redukcí SnCl_2 - společná reakce AsO_4^{3-}
 $2\text{As}^{\text{III}}\text{O}_2^- + 3\text{Sn}^{\text{II}}\text{Cl}_4^{2-} + 8\text{HCl} \rightarrow 2\text{As}^{\text{I}} + 3\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}^-$
 (AsO_3^{3-}) (BETTENDORFOVA ZKOUŠKA)

2) se sulfanem $\Rightarrow \text{As}_2\text{S}_3$ žlutý, As^{I} nereaguje

$\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4^{3-}$: 1) redukcí SnCl_2 jako As^{III} \Rightarrow hnědočerný elementární As
 $2\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4^{3-} + 5\text{Sn}^{\text{II}}\text{Cl}_4^{2-} + 16\text{HCl} \rightarrow 2\text{As}^{\text{I}} + 5\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-} + 8\text{H}_2\text{O} + 6\text{Cl}^-$

2) s molybdenanem amonným \Rightarrow žlutá sraženina
 $(\text{NH}_4)_3[\text{As}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ - v kys. prostředí HNO_3 ,
RUSÍ: PO_4^{3-}

ROZLIŠENÍ $\text{As}^{\text{III}}\text{O}_2^-$ x $\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4^{3-}$ AgNO_3

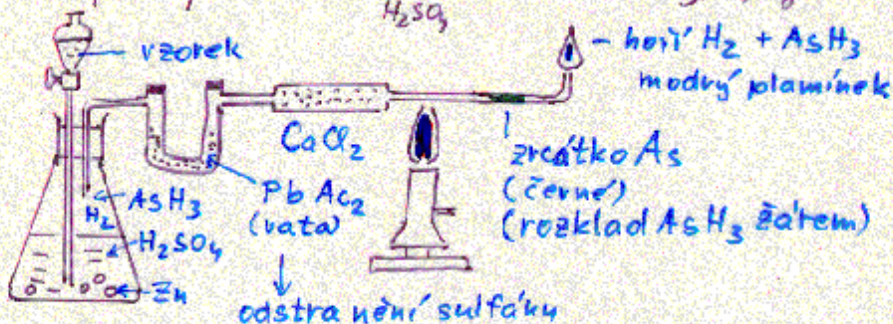
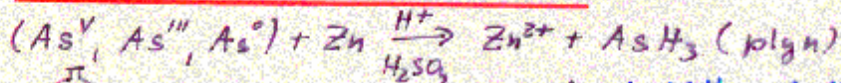
$\text{As}^{\text{III}}\text{O}_2^-$: žlutá sraž. Ag_3AsO_3 rozp. v HNO_3 a NH_3

$\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4^{3-}$: čokoládově hnědá Ag_3AsO_4 — " —

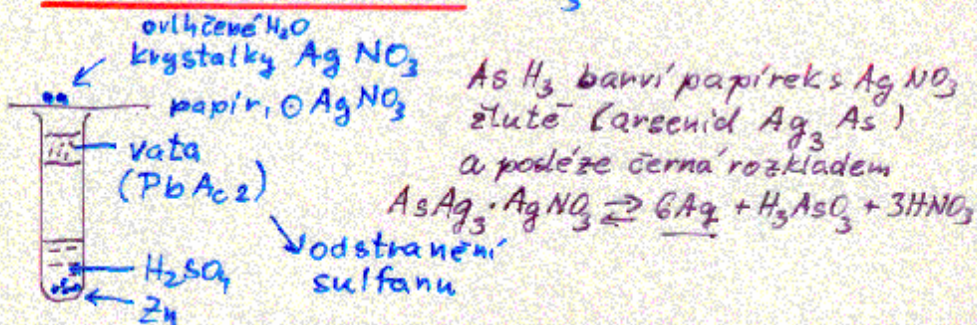
As - toxicita, jedy, kriminalistika

SPOLEČNÉ REAKCE SLOUČENIN ARSENU - REDUKCE
NA ARSENOVODÍK (ARSIN, ARSAN) AsH_3

1) MARSHOVA - LIEBIGOVA ZKOUŠKA - OFICIÁLNÍ DŮKAZ



2) GUTZEITOVA ZKOUŠKA AsH_3



$B(OH)_3^-$: boritanový anion: $B(OH)_3 + H_2O \rightleftharpoons H^+ B(OH)_4^-$
 jednosytná kyselina $pK = 10$

1) Plamenová zkouška - zelený plamen

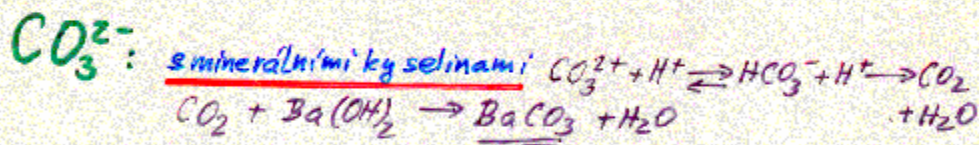
$\lambda = 548,1$ a $519,3$ nm

1a) Plam. zk. těkavých esterů - zelený plamen



ruší Cu^{2+}

3) s kurkuminem (kurkumový papírek)
 červený rozpustný komplex 1:1 ve slabě kys. prostředí.
 (červenohnědé zbarvení papírku, slepý pokus - žlutá)
 Kapka alkal. hydroxidu → temně zelená



Ruši: SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, HS^- , $\text{CN}^- \rightarrow$ plyny

Odstranění rušení - rozklad kys. chromsírovou
 (K_2CrO_4 v H_2SO_4) =>

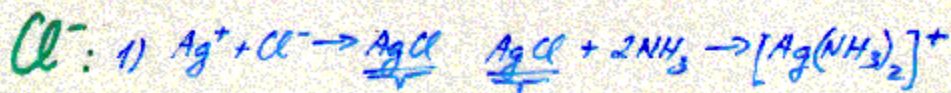
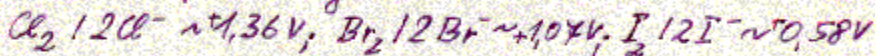
=> oxidace rušících anionů na netěkavé slouč.
 (také KMnO_4)

SKUPINA NEROZPUSTNÝCH Ag - SOLÍ VE 2M- HNO_3

V prostředí 2M- HNO_3 se sraží:

AgCl , AgSCN - bílá s.	Cl^- , Br^- , SCN^- - stále v H^+ , OH^- , n. I^- v H^+ oxidace => I_2 (žlutá) HS^- , S^{2-} - hydrolyza => H_2S , polysulfidy
AgBr - nažloutlá s.	
AgI - žlutá s.	
Ag_2S - černá s.	

E_0 - standardní potenciály redox. reakcí

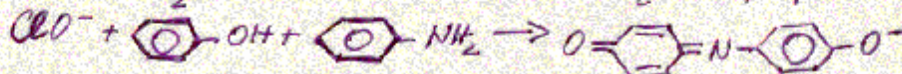


2) s DENIGESOVÝM ČINIDLEM (směs fenolu a anilinu)

v konc. H_2SO_4 se Cl^-

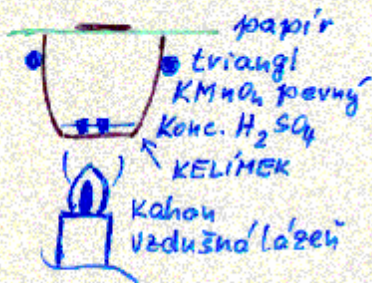


oxiduje $KMnO_4$ na Cl_2



kapka 1M NaOH
+ kapka DENIGESOVA ČINIDLA

INDOFENOL
(MODRÝ V OH^- PROSTR)



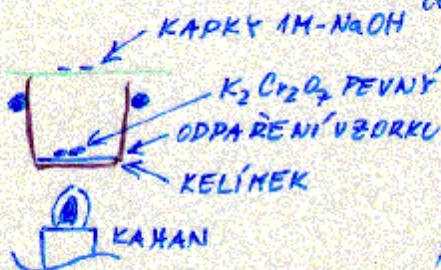
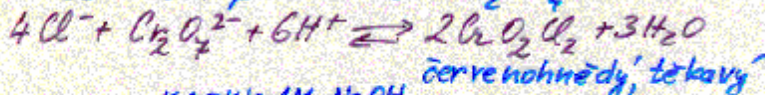
také provedení s pipetkou:
nad kolímkem pipetka s kapkou
NaOH - absorpce $Cl_2 \rightarrow ClO^-$
- vyfouknout na kap. desku s
DENIGESOVÝM ČINIDLEM



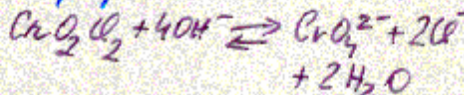
barví suchou část papíru hnědě,
fialově, NEPŘECHÁZÍ NA BrO^- , IO^- .

3) tvorba CHROMYLOHLORIDU

v bezvodém prostř. (konc. H_2SO_4):



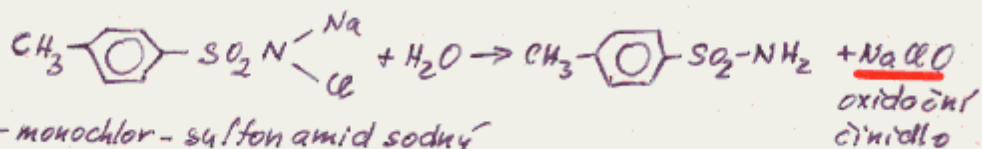
Na papíře reakce s OH^- :



papír se zbarví žlutě
RUŠÍ: $NO_2^-, NO_3^- \Rightarrow NOCl$



Br⁻: oxidací na Br₂ chloraminem T



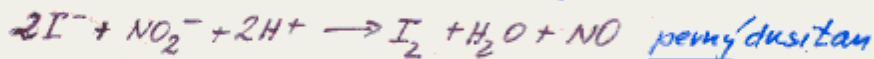
N-monochlor-sulfonamid sodný

Br₂ - žluté, hnědé zbarvení roztoků - extrakce do chloroformu CHCl₃
Ruší: SCN⁻, I⁻ (nadbytek)

V přítomnosti I⁻ nejdiže oxidace na I₂ (hnědé zbarvení vodné fáze - fialové v CCl₄H), pak I₂ → IO₃⁻ (bežná) a nakonec Br₂.

SCN⁻ → (CN)₂ - DIKYAN - jedovatý

I⁻: oxidací na I₂ dusitanem sodným



Důkaz I₂: a) extrakce do CCl₄ nebo CHCl₃ - fial. ⓪
b) škrobovým roztokem - modrá
c) jodido-škrob. papírek - -||-

Ruší: S₂O₃²⁻

SCN⁻: s chloridem železitým - v kyselém prostředí

Ruší: F⁻, H₂PO₄⁻ (nadbytek) [Fe(NCS)]²⁺ [Fe(NCS)₂]⁺
červené komplexy

HS⁻: 1) s Pb²⁺ ⇒ PbS

S²⁻: 2) s nitroprussidem ⇒ [Fe^{II}(CN)₅NOS]⁴⁻
fialový komplex

SKUPINA ANIONTŮ NO_3^- , NO_2^- , ClO_4^-

NO_3^- , ClO_4^- - v roztocích stálé, oxidační vlastnosti pouze soli v pevném stavu nebo koncentrované kyseliny

NETVOŘÍ: - KOMPLEXY

- SRAŽENINY

NO_3^- ~ analogie Na^+ - rozpustné soli

ClO_4^- ~ velký objem, malý náboj, tvorba iontových asociátů s kationty barviv

NO_2^- - oxidační vlastnosti ($2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$)
- v redušním O_2 se oxidují na NO_3^-

NO_3^- : 1) s difenylaminem 

modrý oxidační produkt (v konc. H_2SO_4)

RUŠÍ: NO_2^- , CrO_4^{2-} , MnO_4^- , Fe^{3+} , I_2 , IO_3^- (vyluč. I_2)
(oxidační činidla)

2) tvorba azobarviva po redukcí Zn na NO_2^-

V prostředí HAc se NO_3^- redukuje prášk. Zn

na NO_2^- - důkaz diazotační a kopulační reakci

za vzniku azobarviva. RUŠÍ: NO_2^- odstraní se:

a) močovinou v prostředí 1M H_2SO_4 :



b) jodidem draselným v prostředí kys. octové (80% - w)



c) azidem sodným (slabě kys. prostředí)
 $\text{HN}_3 + \text{NO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

d) amonnými solemi (kys. prostředí)
 $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
vedlejší reakce!!: $3\text{HNO}_2 \rightarrow \underline{\text{HNO}_3} + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$

3) nitračními reakcemi v kys. prostředí (konc. H_2SO_4)
žluté až oranžové slouč. charakter. zápachu
(nutné slepé zkoušky)



NO_2^- NERUŠÍ - barví pouze H_2SO_4 oranžově

RUŠÍ I^- - odstranit sražením $\text{Pb} \& \text{Ac}_2$

NITRACE dalších sloučenin:

- kyselina fensulfonová, fenol 2,4-disulfonová,
 α -naftol sulfonová, α -naftylamin (červenofialový)
pyrokatechin (zelený), m-fenylenedramin (žl., červený)
kys. chromotropová!

4) Redukční reakce - zinkem nebo DEVARDOVOU slitinou
(Cu-Zn-Al) v alkal. prostředí \Rightarrow NH_3
RUŠÍ NO_2^- , CN^- .

PŘÍMÝ DŮKAZ - nitrační reakce po odstranění
halogenidů síranem stříbrným

Postup při redoxních reakcích:

- pozitivní reakce s difenylaminem (důkaz oxid. vl.)
- redukci Zn v OH⁻ prostředí vzniká NH_3 (důkaz dusíku)


- c) pomocí KI prověřit případnou přítomnost NO_2^- a při pozitivní reakci je odstranit.
 d) redukcí Zn v HAc převést NO_3^- na HNO_2 a NO_2^- dokázat tvorbou azobarviva.



1) s KI - oxidace I^- na jód.



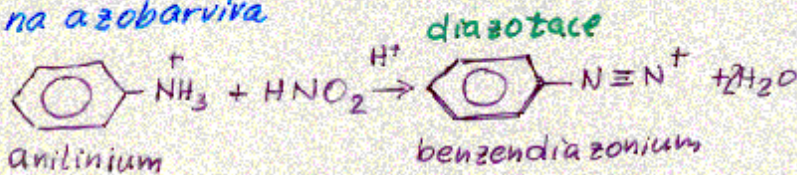
Je to důkaz NO_2^- vedle NO_3^- . Probíhá okamžitě na rozdíl od $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ nebo ClO_3^- .

2) s difenylaminem  oxidace nad. modr.
 RUŠÍ: NO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a j.

3) s KMnO_4 - redukce na Mn^{2+}



4) Diazotačními reakcemi HNO_2 , s spojenými s kopulacemi na azobarviva



kopulace

a) v H^+ s aromatickým aminem

