

# 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 ( $\mu\text{g}$ ),  $V$  (ml),  $D$  = mezní zředění,  $\text{pD} = -\log D$

# DŮKAZY KATIONTŮ

- **Historie: Boettger, Fresenius – rozdílné vlastnosti sulfidů.**
- **Činidla: HCl, H<sub>2</sub>S, (NH<sub>4</sub>)HS, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**
  - 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**

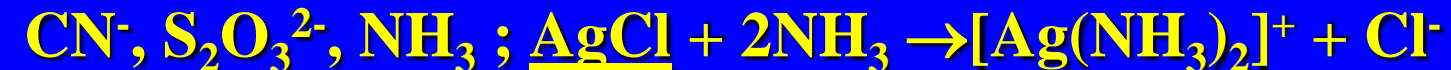
**Dělení se již nepoužívá (plynný sulfan!)**

# **DŮKAZY KATIONTŮ SKUPINOVÉ REAKCE**

# DŮKAZY KATIONTŮ - SKUPINOVÉ REAKCE

## 1. HCl: $\text{Ag}^+$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$

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



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

•  $\text{Pb}^{2+}$ :  $\text{PbCl}_2$  se rozpouští v horké vodě

## 2. $\text{H}_2\text{SO}_4$ : $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ bílé sraženiny

3.  $\text{H}_2\text{S}$  ( $\text{H}^+$ ):  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ . Sulfidy barevné:  $\text{CdS}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SnS}_2$ , ostatní černé. Polymerní sulfidy. V kyselém prostředí je  $\text{H}_2\text{S}$  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<sub>4</sub>HS: Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>**
- Vyšší stupeň disociace NH<sub>4</sub>HS na S<sup>2-</sup> než H<sub>2</sub>S v kyselém prostředí, proto se srážejí i rozpustnější sulfidy .
  - NH<sub>4</sub>HS sráží současně kationty skupiny 3. (jejich sulfidy jsou méně rozpustné)
  - FeS, Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, CoS, NiS - černé,
  - ZnS – bílý, MnS – světlý, oxidace ⇒ tmavnutí,
  - Cr<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup> - alkalické prostředí ⇒ Al(OH)<sub>3</sub> bílý, průsvitný, Cr(OH)<sub>3</sub> zelený, netvoří sulfidy
  - CoS, NiS – stárnutí, polymerace, na rozdíl od ostatních sulfidů této skupiny se nerozpouštějí v HCl
  - v nadbytku se rozpouštějí: Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> + 3S<sup>2-</sup> → 2SbS<sub>3</sub><sup>3-</sup>  
SnS<sub>2</sub> + S<sup>2-</sup> → SnS<sub>3</sub> a po okyselení zpět srážení

# DŮKAZY KATIONTŮ - SKUPINOVÉ REAKCE

5. NaOH:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+/4+}$ ,  $\text{Fe}^{2+/3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$
- Nesrážejí se:  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  část., Mg se sráží  $\sim \text{pH} > 9$ ; alkal. kovy;  $\text{NH}_4^+$
  - Amorfni slizovité sraženiny: zásadité soli  $\rightarrow$  hydroxidy
  - V nadbytku NaOH se rozpouštějí amfoterní hydroxidy:  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sb}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2 \Rightarrow$  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  $\rightarrow$  hnědočerný;  
Fe: světle zelený  $\rightarrow$  rezavě hnědý

## DŮKAZY KATIONTŮ - SKUPINOVÉ REAKCE

6.  $\text{NH}_4\text{OH}$ :  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+/4+}$ ,  $\text{Fe}^{2+/3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$
- Nesrážejí se: alkalické kovy;  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$
  - V nadbytku  $\text{NH}_4\text{OH}$  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  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  na barevné ( $\text{Cu}^{2+}$  modrý,  $\text{Co}^{2+/3+}$  vzdušná oxidace – červený kobaltitý komplex) nebo bezbarvé ( $\text{Ag}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Zn}$ ) 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: $\text{Ag}^+$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Bi}^{3+}$

- $\text{AgI}$  – světle žlutý,  $\text{PbI}_2$  – žlutý, rozpustný v horké vodě na bezbarvý roztok,  $\text{HgI}_2$  – červený,  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  – žlutozelený,  $\text{BiI}_3$  - 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.) +  $2 \text{H}^+$  +  $2 \text{I}^-$
- Redoxní reakce:  $\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightarrow 2 \text{CuI}$  (bílý) +  $\text{I}_2$   
 $\text{Hg}_2\text{I}_2 \rightarrow \text{HgI}_2 + \text{Hg}$  (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

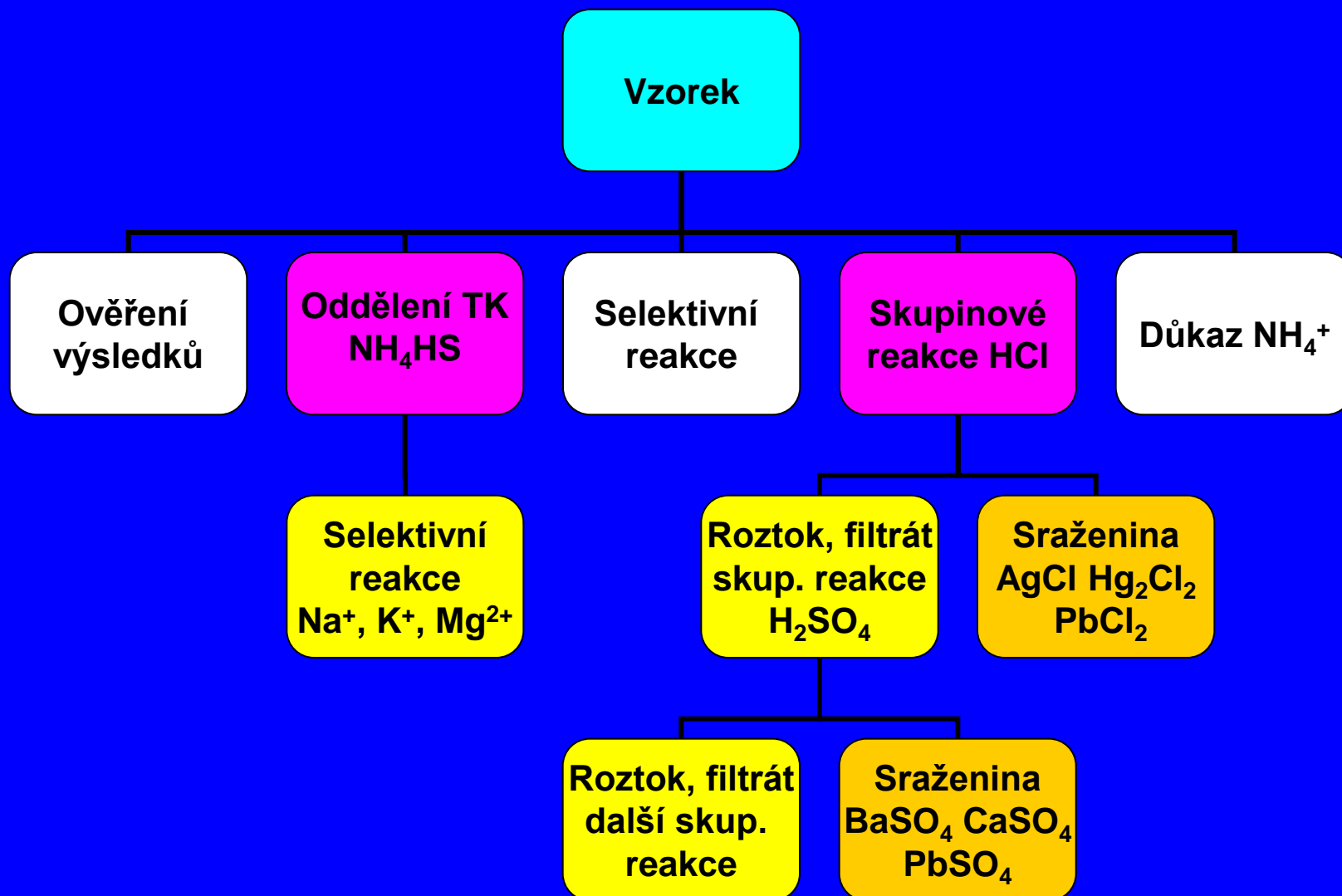
## 8. Hydrolytické reakce: $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Sn}^{2+/4+}$ , $\text{Sb}^{3+}$

- **Hydroxokomplexy, zásadité soli a hydroxidy vznikají zvyšováním pH – odštěpování  $\text{H}^+$  z  $\text{H}_2\text{O}$  v hydratačních obalech kationtů.**
- **Hydrolýza: a) zředěním vodou; b) přidavkem octanového tlumiče  $\text{HAc}/\text{Ac}^-$ , pH 5**
- **Výrazná hydrolýza – ve formě chloridů:**



**DĚLENÍ KATIONTŮ**  
**+**  
**SELEKTIVNÍ REAKCE**

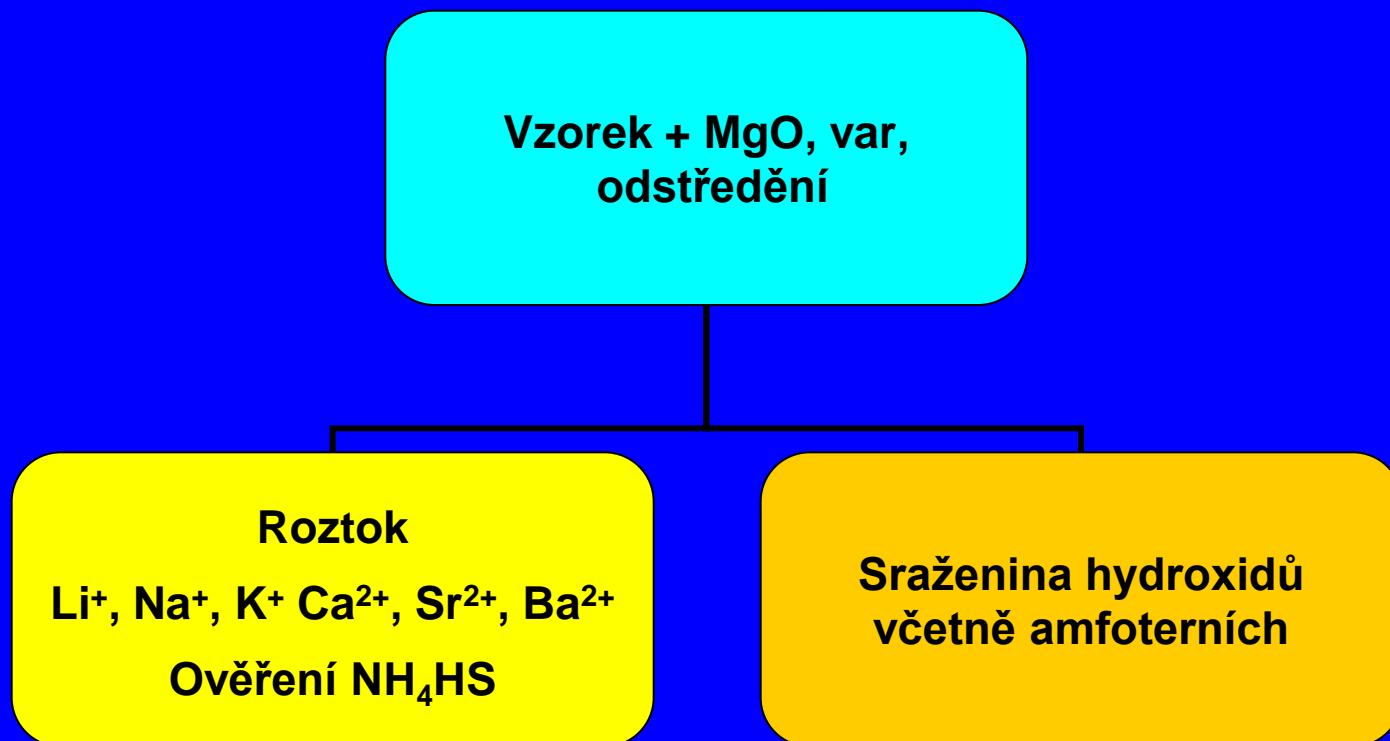
# DĚLENÍ KATIONTŮ + SELEKTIVNÍ REAKCE



# 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

- $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ 
  - Bezbarvé, dobře rozpustné soli; netvoří stabilní komplexy
  - Plamenové zkoušky (ne  $\text{NH}_4^+$ )- zbarvení emisí alkal. kovů
  - Reakce s organickými činidly
- $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ 
  - Sraženiny:  $\text{SO}_4^{2-}$   $\text{CrO}_4^{2-}$   $\text{OH}^-$   $\text{F}^-$   $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$   $\text{CO}_3^{2-}$  rozpustnost:
    - $\text{SO}_4^{2-}$   $\text{CrO}_4^{2-}$  :  $\text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$
    - $\text{OH}^-$   $\text{F}^-$   $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  :  $\text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$
    - $\text{CO}_3^{2-}$  :  $\text{Ca}^{2+} \approx \text{Ba}^{2+} < \text{Sr}^{2+}$

# SELEKTIVNÍ REAKCE ALKALICKÝCH KOVŮ A KOVŮ ALKALICKÝCH ZEMIN

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

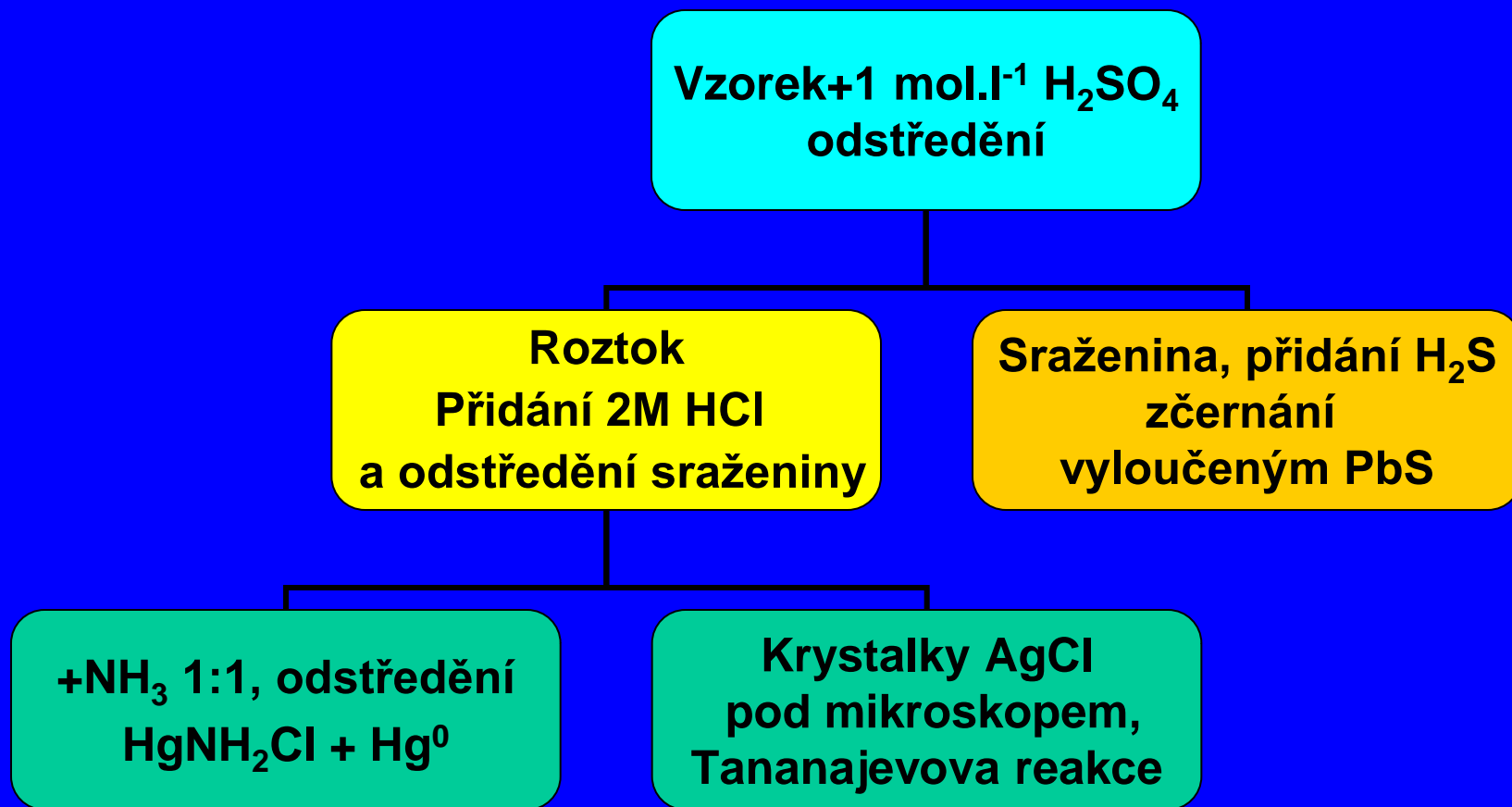
# SELEKTIVNÍ REAKCE ALKALICKÝCH KOVŮ A KOVŮ ALKALICKÝCH ZEMIN

- $\text{Li}^+$  : LiCl je rozpustný v organických rozpouštědlech × chloridy Na, K, Ca a Ba, vhodné pro oddělení pro plamenovou zkoušku
- $\text{Na}^+$  : 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
- $\text{K}^+$  : oranžovo-červená sraženina s dipikrylaminem, (hexanitrodifenylamin), ruší TK,  $\text{NH}_4^+$
- $\text{NH}_4^+$  : 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

- $\text{Mg}^{2+}$  : chrpově modrá sraženina (v NaOH) s Magnezonem (4-nitrobenzen azorezorcin nebo 4-nitrobenzen-1-naftol). Slepý pokus: žlutá → fialová v roztoku (acidobazický indikátor). Modrý chelát – zbarvení při adsorpci na  $\text{Mg}(\text{OH})_2$
- $\text{Ca}^{2+}$  : bílá krystalická sraženina s kyselinou šťavelovou ve slabě kyselém prostředí. Neruší  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , alkalické kovy, ruší TK - odstranění s MgO
- $\text{Sr}^{2+}$  : žlutá sraženina s  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  po oddělení TK , ruší  $\text{Ca}^{2+}$ , na rozdíl od  $\text{Ba}^{2+}$  se nesráží  $\text{Sr}^{2+}$  ve 2 mol.l<sup>-1</sup> kys. octové.
- $\text{Ba}^{2+}$  : sráží se s  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  ve 2 mol.l<sup>-1</sup> HAc, v neutr. / alkal. prostředí, sráží se 1 mol.l<sup>-1</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$

# SELEKTIVNÍ REAKCE KATIONTŮ TVOŘÍCÍCH MÁLO ROZPUSTNÉ CHLORIDY



# SELEKTIVNÍ REAKCE KATIONTŮ TVOŘÍCÍCH MÁLO ROZPUSTNÉ CHLORIDY

- $\text{Hg}_2^{2+}$ :

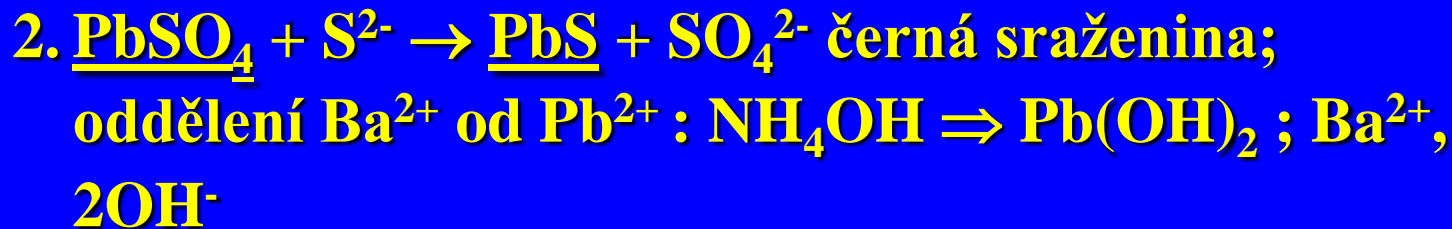
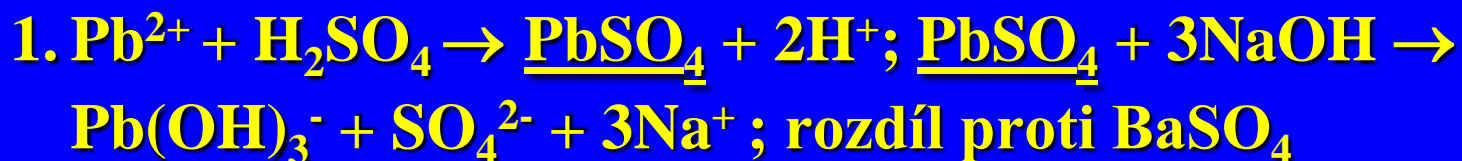
1.  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{NH}_3 \rightarrow \underline{\text{HgNH}_2\text{Cl}} + \text{Hg}^0$  šedě zbar. sraženina
2. Katalytická oxidace  $\text{Al}^0$  ( $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^0$ ), ruší  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{As}^{\text{III}}$

- $\text{Ag}^+$ :

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  $\text{AgCl}$  - 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

- $\text{Pb}^{2+}$ :



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



HgS, CuS černé, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> oranžově červený, SnS hnědý,

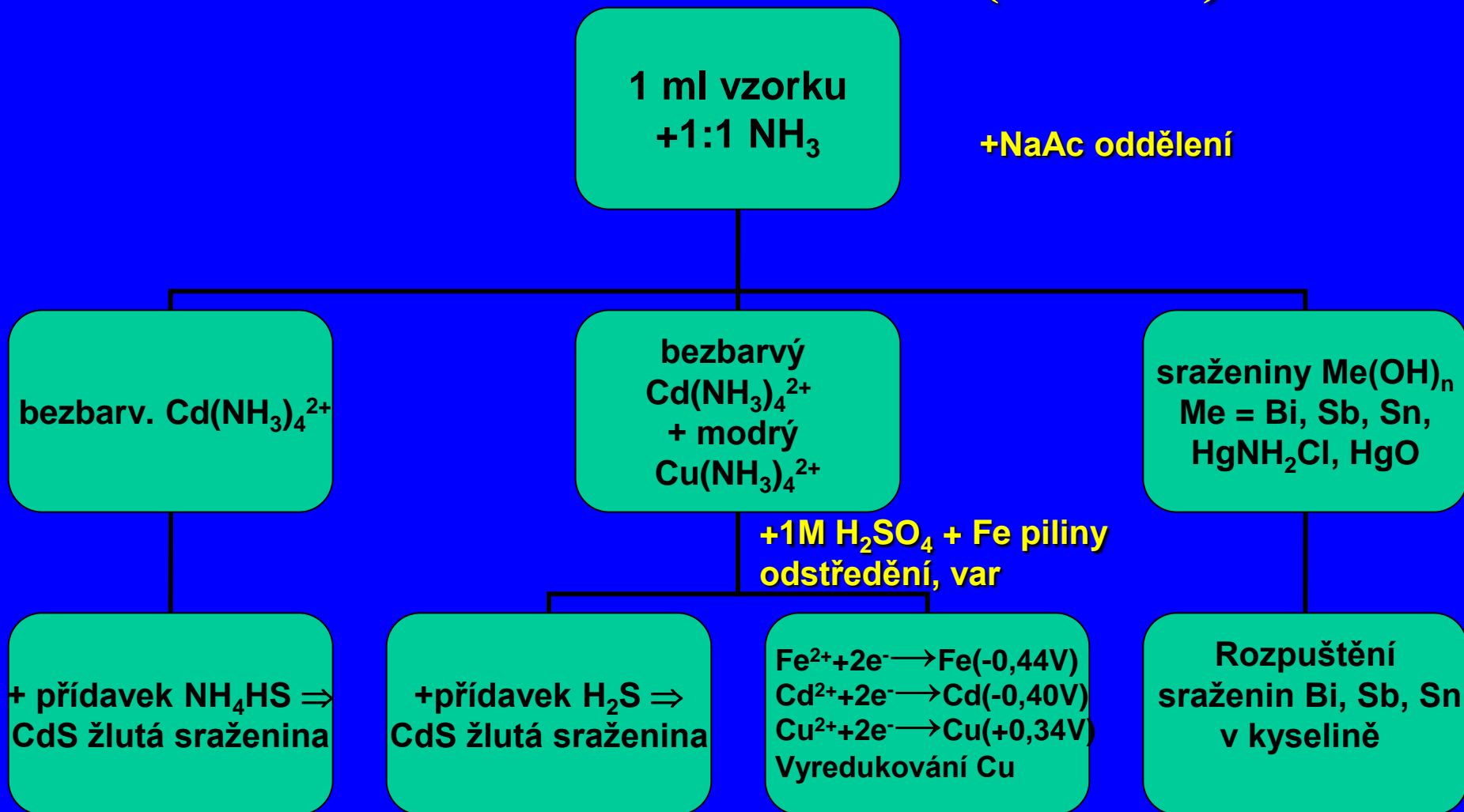
SnS<sub>2</sub> špinavě žlutý, (PbS černý – přítomen díky nedokonalému srážení PbCl<sub>2</sub>), SnS<sub>2</sub> rozpustný v nadbytku NH<sub>4</sub>HS na SnS<sub>3</sub><sup>2-</sup>

## POUŽITÍ AMONIAKÁLNÍHO DĚLENÍ

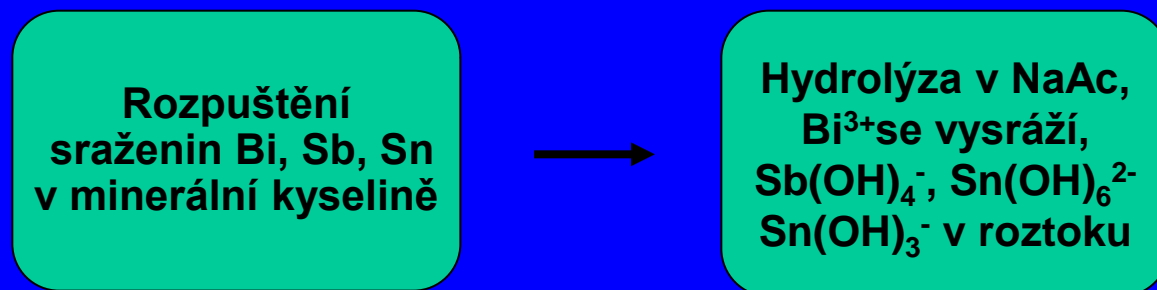




# SELEKTIVNÍ REAKCE KATIONTŮ TVOŘÍCÍCH MÁLO ROZPUSTNÉ SULFIDY V KYSELÉM PROSTŘEDÍ (2M HCl)



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

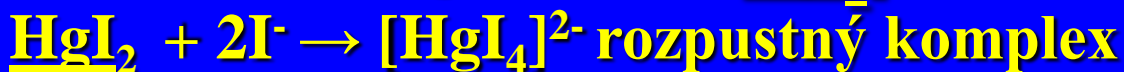


- **Hg<sup>2+</sup>:**



Odstranění rušících Pb<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> přidavkem 2M HCl

2. **Katalytická oxidace hliníku**



Ruší Bi<sup>3+</sup> tvorbou  $\underline{\underline{\text{BiI}_3}} + \text{I}^- \rightarrow [\underline{\underline{\text{BiI}_4}}]^-$  žlutý roztok, řeší se  
přidavkem Cu<sup>2+</sup>, disprop. CuI (bílý), sorpce HgI<sub>2</sub> na CuI  
**BiI<sub>3</sub> se rozpustí**

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

## • $\text{Cu}^{2+}$ :

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  $\text{NH}_3$  a ve zředěných kyselinách, ruší  $\text{Fe}^{3+}$  (berlínská modř)**  
**odstraní se  $\text{NH}_3$**
2. **Reakce s Kupralem (diethyldithiokarbaminan), hnědý chelát 1:2, extrakce do chloroformu, ruší málo rozpustné cheláty, reakce je selektivní v  $\text{NH}_3$  výluhu a při maskování EDTA**

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

- **Cd<sup>2+</sup>:**

1. **Reakce s H<sub>2</sub>S po oddělení TK: Ruší Hg, Ag, Pb, Cu, Bi, Sb, Sn, amoniakální dělení, v roztoku zůstává Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, redukce Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup> pomocí Fe.**

- **Bi<sup>3+</sup>:**

1. **Reakce s thiomocovinou  $\Rightarrow$  žlutý rozpustný komplex (pH<1)  $\{\text{Bi}[\text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2]_3\}^{3+}$ , ruší Sb<sup>3+</sup> eliminuje se oxidací na Sb<sup>V</sup> KMnO<sub>4</sub> a Sb<sup>V</sup> se maskuje F<sup>-</sup>**
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<sup>+</sup>, Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> - odstranění 2M HCl, ruší Hg<sup>2+</sup>, pak důkaz Bi<sup>3+</sup> hydrolyzou na BiOCl**

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

- **Sb<sup>3+</sup>:**
  1. **Sb<sup>3+</sup> se hydrolyticky oddělí pomocí NaAc, redukce Fe v kys. prostředí → černý prášek a H<sub>2</sub>**
  2. **Po oxidaci KMnO<sub>4</sub> na Sb<sup>V</sup> se přidavkem krystalové violeti tvoří iontový asociát {SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>; B<sup>+</sup>} extrakce do benzenu.**
- **Sn<sup>2+</sup>, Sn<sup>V</sup>:**
  1. **Luminiscenční reakce v plameni – modré zbarvení emise SnCl, ruší Cu<sup>2+</sup> - barví plamen, proto se redukuje Fe**

# SKUPINA HYDROXIDŮ A SULFIDŮ SRÁŽEJÍCÍCH SE $\text{NH}_4\text{HS}$

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

Srážejí se s  $\text{NH}_4\text{HS}$  v amoniakálním prostředí po oddělení předchozích skupin

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

# SELEKTIVNÍ REAKCE

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

1 ml 10% NaOH  
+5 kap. vz.  
+1 kap. 5 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  
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,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ,  
 $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_4^-$   
 $\text{CrO}_4^{2-}$

1 kap.  $\text{H}_2\text{O}_2$  1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
Extrakce amylalkohol  
n. cyklohexan  
Modrý peroxid  $\text{CrO}_5$

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

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

# SELEKTIVNÍ REAKCE

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

1 ml 1M  $\text{NH}_3$   
1 kap. vz., odstředění



$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$   
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$   
 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

sraženina

$\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  
 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$   
 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , Co-zásaditá sůl



# SELEKTIVNÍ REAKCE

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

•  $\text{Fe}^{3+}$ :

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  $\text{K}\{\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\}$  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

•  $\text{Fe}^{2+}$ :

1. s 1,10-fenanthrolinem při pH 2-9 vzniká červený chelát
2. s kyanoželezitanem  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  vzniká Turnbullova modř  $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$

# SELEKTIVNÍ REAKCE

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

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