Analytická chemie I
pro dálkové studium

Prof. RNDr. Milan Meloun, DrSc.
Katedra analytické chemie

Slidy k samostudiu
Přednáška a seminář 2

2. KVALITATIVNÍ CHEMICKÁ ANALÝZA

Typy analytických reakcí:

1. **Zkumavkové reakce**.
2. **Kapkové reakce:** při nedostatku vzorku kapkovací technikou na tečkovací desce nebo na filtračním papíře,
3. **Mikroskopické reakce**, prováděné na podložním sklíčku a sledované mikroskopem.

Činidla:

1. **Skupinové činidlo:** charakter skupinových reakcí, reaguje-li činidlo s celou skupinou iontů..
2. **Selektivní činidlo:** selektivně pouze s určitými ionty.
3. **Specifické činidlo** reaguje zcela specificky s jediným iontem, i když se nachází ve směsi s jinými ionty.

Citlivost reakce (důkazuschopnost) záleží na její výraznosti, způsobu provedení a na složení reakční směsi. Vyjadřuje se

Mezí postřehu *P* je nejmenší množství látky v mikrogramech, které lze danou reakcí ještě dokázat.

Mezní zředění *D* je největší zředění roztoku dokazované látky, při němž je reakce ještě pozitivní. Platí $D = \frac{P \cdot 10^{-6}}{V}$ [g/ml; µg; ml], kde V značí objem reakce.

Symbol pD = -log D je u jednotlivých reakcí.

Příklad: Hodnota pD určitého iontu je 4,7. V makrozkumavce je objem 5 ml a pak bude

pD = 4,7;

$D = 2.10^{-5}$ g/ml;

$P = D \cdot 10^6 \cdot V$;

$\boldsymbol{P} = 2.10^{-5} \cdot 10^6 \cdot 5 =$ **100 µg**.

Závěr: Je-li obsah iontu menší než 100 µg/5 ml, je reakce negativní. K důkazu iontu ve vzorku, musíme volit reakci citlivější, schopnou dokázat koncentrace menší než 100 µg/5 ml.

2.1 Kvalitativní analýza kationtů

2.1.1 Skupinové reakce vybraných kationtů

Jsou základem dělení iontů do analytických skupin. Čím více skupinových reakcí, tím dokonaleji určíme složení analyzovaného roztoku.

Pro důkazy kationtů jsou:
kyselina chlorovodíková pro skupinu kationtů, které se srážejí jako nerozpustné chloridy (Ag^{+}, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}),
uhličitan sodný a **amonný** pro kationty těžkých kovů,
sulfid amonný pro kationty těžkých kovů,
zředěná kyselina sírová pro kationty tvořící nerozpustné sírany,
sulfanová voda (=sirovodíková voda - nasycený roztok sulfanu ve vodě) pro skupinu kationtů, jejichž sulfidy jsou nerozpustné v kyselinách,
alkalický hydroxid pro ionty neamfoterních hydroxidů,
amoniak pro skupinu hydroxidů, zásaditých solí a rozpustných amminkomplexů,
kyselina šťavelová (oxalová) pro srážení vápenatých iontů a iontů vzácných zemin.

Analytické třídy kationtů

1. sráží se HCl
   $AgCl\downarrow$, $Hg_2Cl_2\downarrow$, $PbCl_2\downarrow$

2. sráží se H_2S v HCl
a) ($PbS\downarrow$), $Bi_2S_3\downarrow$, $CuS\downarrow$, $CdS\downarrow$
b) $HgS\downarrow$, $As_2S_5\downarrow$, $Sb_2S_5\downarrow$, $SnS_2\downarrow$ působením Na_2S s NaOH
HgS_2^{2-}, AsS_4^{3-}, SbS_4^{3-}, SnS_3^{2-}

3. sráží se H_2S v NH_4OH
a) $Al(OH)_3\downarrow$, $Cr(OH)_3\downarrow$, $ZnS\downarrow$ působením NaOH s Na_2O_2
$[Al(OH)_4]^-$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, CrO_4^{2-}
b) $Fe_2S_3\downarrow$, $MnS\downarrow$, $NiS\downarrow$, $CoS\downarrow$

4. sráží se Na_2CO_3
   $CaCO_3\downarrow$, $SrCO_3\downarrow$, $BaCO_3\downarrow$, $MgCO_3\downarrow$

5. nesráží se (Mg^{2+}), Na^+, K^+, NH_4^+

Reakce zředěné kyseliny chlorovodíkové

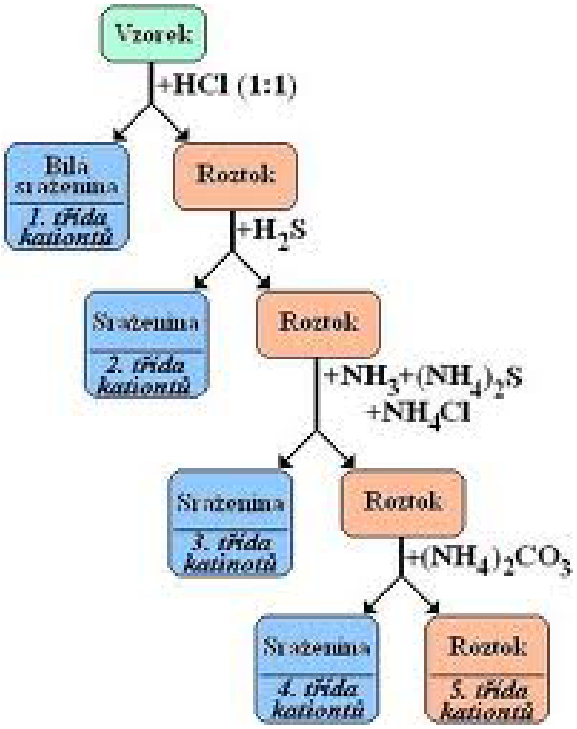
Zředěná HCl (0,1 M) sráží: pouze Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+} a Tl^+ jako bílé chloridy.

AgCl je bílá sraženina, která na světle fialoví až šedne vyloučeným kovovým Ag.

$PbCl_2$ je bílá krystalická sraženina, snadno rozpustná v horké vodě

Hg_2Cl_2 je bílá amorfní sraženina, která působením amoniaku zčerná.

TlCl je bílá sraženina, rozpustná v horké vodě, nerozpustná v amoniaku a na rozdíl od $PbCl_2$ i v thiosíranu.



Reakce sulfanu

Nasycený roztok sulfanu ve vodě (sirovodíková voda) sráží z kyselého prostředí kovové ionty I. a II. analytické skupiny jako nerozpustné sulfidy, které jsou s výjimkou sulfidů rtuti rozpustné v horké zředěné HNO_3 podle

$$3\ MeS + 8\ H^+ + 2\ NO_3^- = 2\ NO + 3\ Me^{2+} + 3\ S + 4\ H_2O$$

Řada sulfidů je černé barvy (Ag_2S, PbS, Hg_2S, HgS, CuS),

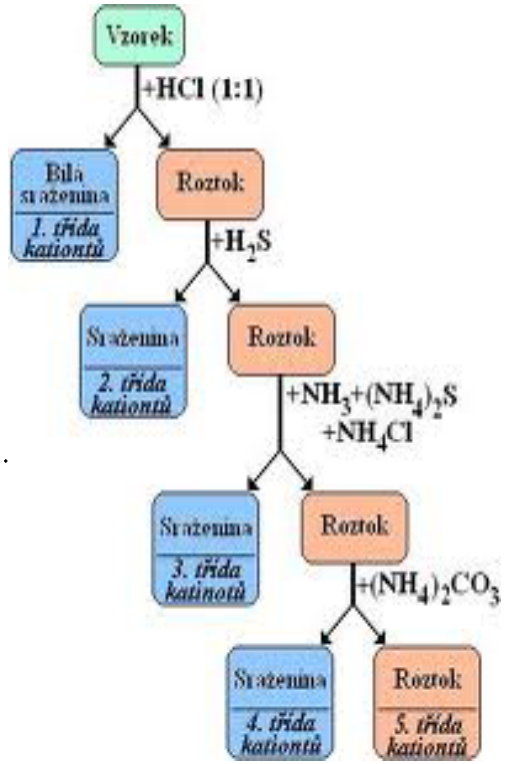
některé mají charakteristické zbarvení: žlutý CdS,

tmavěhnědý Bi_2S_3,

oranžový Sb_2S_3,

žlutý SnS_2).

Ag^+ tvoří černou sraženinu Ag_2S
Pb^{2+} se sráží jako černý PbS jen z mírně kyselého prostředí
Tl^+ tvoří ve slabě kyselém prostředí (octanový pufr) černou sraženinu Tl_2S,
Hg_2^{2+} se vylučuje jako směs $Hg_2S + Hg$.
Hg^{2+} poskytuje působením H_2S v silně kyselých roztocích sraženinu,
Cu^{2+} se sráží jako černá sraženina směsi $CuS + Cu_2S + S$
Bi^{3+} tvoří hnědočernou sraženinu Bi_2S_3,
Ni^{2+} a **Co^{2+}** se srážejí ze slabě kyselého prostředí (pufrovaného) jako černé sulfidy NiS a CoS.
Cd^{2+} se sráží jako žlutý CdS, nerozpustný v polysulfidu amonném $(NH_4)_2S_x$
As^{III} a **As^{V}** tvoří žlutý As_2S_3 (As^{V} se nejdříve redukuje sulfanem na As^{III};
Sb^{III} a **Sb^{V}** se chová podobně jako As^{III} a As^{V}.
Sn^{2+} a **Sn^{IV}** tvoří černohnědý SnS a špinavě žlutý SnS_2 jen z mírně kyselého prostředí.



Srážení 2. a 3. třídy pomocí Na_2S

2. sráží se Na_2S v HCl

a) ($PbS\downarrow$), $Bi_2S_3\downarrow$, $CuS\downarrow$, $CdS\downarrow$

b) $HgS\downarrow$, $As_2S_5\downarrow$, $Sb_2S_5\downarrow$, $SnS_2\downarrow$ působením Na_2S s NaOH

HgS_2^{2-}, AsS_4^{3-}, SbS_4^{3-}, SnS_3^{2-}

3. sráží se Na_2S

a) $Al(OH)_3\downarrow$, $Cr(OH)_3\downarrow$, $ZnS\downarrow$ působením NaOH s Na_2O_2

$[Al(OH)_4]^-$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, CrO_4^{2-}

b) $Fe_2S_3\downarrow$, $MnS\downarrow$, $NiS\downarrow$, $CoS\downarrow$

POZOR!

$$Na_2S + CO_2 + H_2O \rightarrow Na_2CO_3 + H_2S\uparrow$$

Na_2CO_3 sráží kationty 4. analytické třídy.

Reakce sulfidu amonného

Sulfid amonný sráží kationty všech kovů s výjimkou alkalických kovů a kovů alkalických zemin.

Vzhledem k alkalické reakci sráží některé kationty ve formě hydroxidů (Al^{3+}, Cr^{3+}).

Nadbytek činidla převádí sulfidy na rozpustné thiosloučeniny, ze kterých lze okyselením vyloučit příslušné sulfidy.

Sulfid amonný je srážedlem kationtů III. analytické třídy.

Ni^{2+} a **Co^{2+}** poskytují z alkalického prostředí černé sedliny NiS a CoS, nerozpustné ve zředěné HCl,

Mn^{2+} se sráží jako světle růžový MnS, který varem přechází na zelenou modifikaci.

Zn^{2+} tvoří bílou sraženinu ZnS, nerozpustnou v přebytku činidla.

Fe^{2+} tvoří černý FeS, rozpustný v kyselině octové. Na vzduchu oxiduje na rezavě hnědou sraženinu $Fe(OH)_3$.

Fe^{3+} tvoří černý Fe_2S_3, rozpustný v kyselině octové. Pomalu hydrolyzuje na rezavě hnědou sraženinu $Fe(OH)_3$, rozpustnou ve zředěných kyselinách.

Cr^{3+} je svými vlastnostmi snadno hydrolyzujícího iontu podobný iontům Fe^{3+}.

Al^{3+} tvoří bílou sraženinu hydroxidu, rozpustnou ve zředěných kyselinách a alkalických hydroxidech.

Reakce amoniaku

Amoniak sráží některé kationty jako hydroxidy, některé jako zásadité soli.

Některé hydroxidy se v přebytku NH_3 rozpouštějí za tvorby amminkomplexů.

Ag^+ se sráží jako černohnědý Ag_2O, **Pb^{2+}** poskytuje bílou sraženinu zásadité soli, nerozpustné v nadbytku NH_3.

Hg_2^{2+} tvoří v důsledku disproporcionace černou sraženinu směsi elementární rtuti s tzv. bílými precipitáty

Hg^{2+} tvoří bílou sraženinu tzv. bílých precipitátů (více u důkazů Hg^{2+}).

Cu^{2+} reaguje s amoniakem za tvorby zbarveného modrofialového komplexu $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

Bi^{3+} se sráží jako bílá sedlina, nerozpustná v nadbytku srážedla.

Cd^{2+} tvoří bílou sraženinu zásadité soli, rozpustné v nadbytku činidla na bezbarvý komplex $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$.

Fe^{2+} tvoří bílou sraženinu hydroxidu, rozpustnou v nadbytku činidla, v přítomnosti kyslíku se vylučuje rezavý $Fe(OH)_3$.

Fe^{3+} tvoří rezavě hnědou sraženinu hydroxidu, nerozpustnou v přebytku činidla.

Cr^{3+} poskytuje přechodně šedozelenou sraženinu $Cr(OH)_3$,

Al^{3+} poskytuje bílou sraženinu $Al(OH)_3$, nerozpustnou v nadbytku činidla.

Ni^{2+} patří mezi ionty, které tvoří amminkomplexy.

Co^{2+} reaguje zpočátku s amoniakem za vzniku modré sraženiny,

Zn^{2+} tvoří bílou sraženinu hydroxidu, resp. zásadité soli nebo amminsoli, v nadbytku činidla rozpustné na $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$.
Mn^{2+} tvoří přechodně bílou sraženinu zásaditých solí, rozpustnou v nadbytku činidla.

Ca^{2+}, **Sr^{2+}** a **Ba^{2+}** neposkytují s amoniakem ani s alkalickým hydroxidem žádnou sraženinu,

Mg^{2+} může tvořit bílou rosolovitou sraženinu $Mg(OH)_2$.

Reakce alkalického hydroxidu

Vylučuje se řada kationtů ve formě hydroxidů v širokém rozmezí p*H*,

Už v kyselém prostředí se vylučuje $Al(OH)_3$ a $Fe(OH)_3$, v neutrálním prostředí $Pb(OH)_2$, naopak až v zásaditém prostředí $Mg(OH)_2$.

V nadbytku činidla za vzniku příslušných hydroxokomplexů,

Dělíme hydroxidy na **amfoterní** (rozpustné hydroxokomplexy v roztoku o p*H* < 14, **neamfoterní** (nerozpouští se ani v silně alkalickém prostředí).

Ag^+ nejdříve tvoří nestálý hydroxid Ag(OH),

Pb^{2+} reaguje za vzniku bílé amfoterní sraženiny $Pb(OH)_2$,

Hg_2^{2+} poskytuje černou sraženinu obsahující směs Hg, Hg_2O a HgO, nerozpustnou v nadbytku činidla.

Hg^{2+} stejně jako všechny ušlechtilé kovy tvoří nestálý hydroxid, který se dehydratuje na žlutou sraženinu HgO,

Cu^{2+} se sráží v podobě světlemodré sraženiny (varem přecházející na hnědočerný CuO),

Bi^{3+} vytváří bílou sraženinu, která není v nadbytku činidla rozpustná.

Cd^{2+} tvoří bílou sraženinu hydroxidu $Cd(OH)_2$, nerozpustnou v nadbytku činidla, rozpustnou v NH_3.

Sn^{2+} tvoří bílou sraženinu hydroxidu $Sn(OH)_2$, rozpustnou v nadbytku činidla na cínatan $[Sn(OH)_3]^-$,

Sn^{IV} tvoří bílou sraženinu $Sn(OH)_4$, za čerstva rozpustnou v nadbytku činidla.

Sb^{3+} tvoří bílou amorfní sraženinu $Sb(OH)_3$, rozpustnou v nadbytku činidla a kyselinách.

Fe^{2+} se sráží v inertní atmosféře jako bílý $Fe(OH)_2$, na vzduchu rychle oxiduje na rezavě hnědý $Fe(OH)_3$.

Fe^{3+} tvoří s alkalickými hydroxidy rezavě hnědou sraženinu $Fe(OH)_3$,

Cr^{3+} tvoří šedozelenou sraženinu $Cr(OH)_3$, rozpustnou v přebytku činidla na zelený roztok $[Cr(OH)_6]^{3-}$,

Al^{3+} tvoří bezbarvý amorfní hydroxid $Al(OH)_3$, rozpustný v nadbytku činidla na $[Al(OH)_4]^-$.

Ni^{2+} poskytuje světlezelenou sraženinu, nerozpustnou v nadbytku činidla.

Co^{2+} tvoří přechodně modrou sraženinu bazických solí,

Mn^{2+} tvoří slabě růžovou sraženinu $Mn(OH)_2$,

Zn^{2+} tvoří bílou sraženinu $Zn(OH)_2$, rozpustnou v nadbytku činidla na $[Zn(OH)_3]^-$,

Mg^{2+} tvoří bílou sraženinu $Mg(OH)_2$, rozpustnou v roztocích amonných solí.

Ca^{2+}, **Sr^{2+}** a **Ba^{2+}** neposkytují s hydroxidem sraženinu,

Skupinové reakce kationtů s KOH

KOH: $Ag_2O\downarrow$ $Pb(OH)_2\downarrow$ $Hg_2O\downarrow$

$Bi(OH)_3\downarrow$ $Cu(OH)_2\downarrow$ $Cd(OH)_2\downarrow$

$HgO\downarrow$ $Sb(OH)_3\downarrow$ $H_3SbO_4\downarrow$ $Sn(OH)_2\downarrow$ $Sn(OH)_4\downarrow$

$Al(OH)_3\downarrow$ $Cr(OH)_3\downarrow$ $Zn(OH)_2\downarrow$

$Fe(OH)_2\downarrow$ $Fe(OH)_3\downarrow$ $Mn(OH)_2\downarrow$ $Ni(OH)_2\downarrow$ $Co(OH)_2\downarrow$

$Mg(OH)_2\downarrow$

v nadbytku: $[Pb(OH)_3]^{2-}$ $[Sb(OH)_4]^{-}$ $[Sb(OH)_6]^{-}$ $[Sn(OH)_3]^{-}$

$[Sn(OH)_6]^{2-}$ $[Al(OH)_4]^{-}$ $[Cr(OH)_6]^{3-}$ $[Zn(OH)_3]^{-}$

oxidace na vzduchu: $Fe(OH)_3\downarrow$ $Mn(OH)_3\downarrow$ $Co(OH)_3\downarrow$

Reakce uhličitanu sodného

Všechny kationty, kromě alkalických kovů (a částečně také Be^{2+}, Th^{4+} a UO_2^{2+}, které tvoří rozpustné karbonátokomplexy), poskytují nerozpustné sraženiny s roztokem Na_2CO_3.

Za varu se většina kationtů sráží dokonale.

V přebytku činidla se částečně rozpouštějí amfotery, v amoniaku jsou rozpustné kationty tvořící amminkomplexy.

Ag^+ tvoří bílou sraženinu Ag_2CO_3, která je zbarvena oxidem stříbrným žlutě. Povařením se tvoří černohnědý Ag_2O.

Pb^{2+} za studena vytváří bílou sraženinu $PbCO_3$, za tepla zásaditý uhličitan.

Hg_2^{2+} nejdříve tvoří špinavě žlutou sraženinu, která postupně černá vyloučenou rtutí.

Hg^{2+} tvoří červenohnědou sraženinu zásaditých uhličitanů.

Cu^{2+} tvoří zelenomodrou sraženinu zásaditých solí, která varem černá.

Co^{2+} tvoří nahnědlou až načernalou sraženinu zásaditých solí.

Ni^{2+} tvoří nazelenalou sraženinu uhličitanu nikelnatého, rozpustnou v amonných solích.

Mn^{2+} tvoří bílou, postupně hnědnoucí sraženinu uhličitanu.

Fe^{2+} tvoří bílou sraženinu uhličitanu, která se snadno oxiduje a hydrolyzuje na rezavý $Fe(OH)_3$.

Fe^{3+} tvoří hnědou sraženinu, obsahující převážně hydroxid železitý.

Cr^{3+} tvoří šedozelenou sraženinu, v níž převládá $Cr(OH)_3$.

UO_2^{2+} tvoří červenohnědou sraženinu, rozpustnou v nadbytku činidla.

Li^+ tvoří bílou sraženinu, která se sráží pouze z koncentrovanějších roztoků.

Skupinové reakce kationtů s Na_2CO_3

Na_2CO_3:

$Ag_2CO_3\downarrow$ $PbCO_3\downarrow$ $Hg_2CO_3\downarrow$

$Bi_2(CO_3)_3\downarrow$ $CuCO_3\downarrow$ $CdCO_3\downarrow$

$HgCO_3\downarrow$ $Sb(OH)_3\downarrow$ $Sb(OH)_5\downarrow$ $Sn(OH)_2\downarrow$ $Sn(OH)_4\downarrow$

$Al(OH)_3\downarrow$ $Cr(OH)_3\downarrow$ $ZnCO_3\downarrow$

$FeCO_3\downarrow$ $Fe_2(CO_3)_3\downarrow$ $MnCO_3\downarrow$ $NiCO_3\downarrow$ $CoCO_3\downarrow$

$CaCO_3\downarrow$ $SrCO_3\downarrow$ $BaCO_3\downarrow$ $MgCO_3\downarrow$

Na_2CO_3 sráží kationty 1., 2., 3. a 4. analytické třídy.

Kationty 5. analytické třídy zůstávají v roztoku.

Reakce uhličitanu amonného

Reakce uhličitanu amonného jsou podobné reakcím Na_2CO_3.

Přítomnost solí amonných zabraňuje srážení hořečnatých iontů.

Rovněž kationty tvořící rozpustné amminkomplexy mohou částečně zůstávat v roztoku.

Roztok uhličitanu amonného je činidlem k oddělení iontů Na^+, K^+ a Mg^{2+}, které se na rozdíl od ostatních kationtů nesrážejí.

Skupinové reakce kationtů s NH_4OH

NH_4OH: $Ag_2O\downarrow$ $Pb(OH)_2\downarrow$ $Hg_2NH_2Cl\downarrow$

$Bi(OH)_3\downarrow$ $Cu(OH)_2\downarrow$ $Cd(OH)_2\downarrow$

$HgNH_2Cl\downarrow$ $Sb(OH)_3\downarrow$ $H_3SbO_4\downarrow$ $Sn(OH)_2\downarrow$ $Sn(OH)_4\downarrow$

$Al(OH)_3\downarrow$ $Cr(OH)_3\downarrow$ $Zn(OH)_2\downarrow$

$Fe(OH)_2\downarrow$ $Fe(OH)_3\downarrow$ $Mn(OH)_2\downarrow$ $Ni(OH)_2\downarrow$ $Co(OH)_2\downarrow$

v nadbytku: $[Ag(NH_3)_2]^+$

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$

$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$

$[Mn(NH_3)_n]^{2+}$ $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ $[Co(NH_3)_6]^{2+}$

oxidace na vzduchu: $Fe(OH)_3\downarrow$ $Mn(OH)_3\downarrow$ $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

Reakce kyseliny sírové

Zředěný roztok kyseliny sírové sráží ionty **Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}** a **Pb^{2+}**jako bílé sírany.

Rozpustnost $BaSO_4$ je nejmenší, nejrozpustnější je $CaSO_4$, který se sráží jen z koncentrovanějších roztoků.

Na rozdíl od síranů barnatého, strontnatého a vápenatého se rozpouští $PbSO_4$ v alkalických hydroxidech za vzniku hydroxokomplexu, dále v octanu a vínanu amonném za vzniku acetátokomplexu, resp. vínanového komplexu, a s Na_2S tvoří černý sulfid.

Srážením směsi iontů Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+} a Pb^{2+} nasyceným roztokem $CaSO_4$ (sádrová voda) se vylučují $BaSO_4$ a $PbSO_4$ okamžitě, $SrSO_4$ až po čase.

Při vysoké koncentraci iontů Ca^{2+} se vylučuje po delší době (15 minut) také $CaSO_4$.

Reakce octanu sodného

Přídavek octanu sodného ke kyselému roztoku vzorku způsobí vysrážení hydroxidů a zásaditých solí **Bi^{3+}**, **Sb^{III}**, **Sn^{2+}** a **Sn^{IV}**.

Při vyšších koncentracích mohou rušit ionty Ag^{+}, Pb^{2+} a Hg_2^{2+}, které předem vysrážíme přídavkem chloridu sodného.

Rozpustné komplexy acetátosolí poskytují **Cr^{3+}** (modrofialový), **Fe^{3+}** (hnědočervený) a **Al^{3+}** (bezbarvý).

Reakce kyanidu draselného

Při reakci kyanidu draselného se uplatňují jak komplexotvorná schopnost kyanidového ligandu, tak i alkalická reakce roztoku v důsledku hydrolýzy kyanidového iontu ve smyslu protolytické reakce $CN^- + H_2O = HCN + OH^-$

Ag^+ tvoří bílou sraženinu AgCN, rozpustnou v přebytku činidla na bezbarvý komplexní iont $[Ag(CN)_2]^-$.

Pb^{2+} tvoří bílou sraženinu zásadité soli, v nadbytku činidla částečně rozpustnou na $[Pb(OH)_3]^-$.

Hg_2^{2+} tvoří nestálý kyanid rtuťný, který se rozkládá na šedou sraženinu elementární rtuti a rozpustný kyanid rtuťnatý.

Hg^{2+} viditelně nereaguje. Vzniká nedisociovaný, ale rozpustný $Hg[Hg(CN)_4]$.

Cu^{2+} tvoří nestálou žlutozelenou sraženinu kyanidu měďnatého

Bi^{3+} tvoří bílou sraženinu zásaditých solí.

Cd^{2+} tvoří bílou sraženinu, rozpustnou v nadbytku činidla na bezbarvý roztok kyanokademnatanu $[Cd(CN)_4]^{2-}$, **Fe^{2+}** tvoří světle hnědou sraženinu $Fe(CN)_2$, rozpustnou v přebytku činidla na $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

Fe^{3+} tvoří rezavě hnědou sraženinu $Fe(OH)_3$, nerozpustnou ve zředěném roztoku činidla.

Cr^{3+} tvoří špinavě zelenou sraženinu $Cr(OH)_3$, částečně rozpustnou v přebytku činidla na žlutý $[Cr(CN)_6]^{3-}$.

Al^{3+} tvoří bílou sraženinu $Al(OH)_3$, nerozpustnou ve zředěném roztoku činidla.

Co^{2+} tvoří nahnědlou sraženinu $Co(CN)_2$, rozpustnou v přebytku činidla na hnědý roztok komplexního iontu $[Co(CN)_6]^{3-}$.

Ni^{2+} tvoří světle zelenou sraženinu $Ni(CN)_2$, v přebytku činidla rozpustnou na nažloutlý komplexní iont $[Ni(CN)_4]^{2-}$, který se bromnanem nebo chlornanem rozkládá za vzniku černé sraženiny $Ni(OH)_3$.

Mn^{2+} tvoří nahnědlou sraženinu $Mn(CN)_2$,

Zn^{2+} tvoří bílou sraženinu, rozpustnou v nadbytku činidla na bezbarvý kyanozinečnatan $[Zn(CN)_4]^{2-}$,

Reakce alkalických fosforečnanů

Většina kationtů vytváří ve vodě nerozpustné fosforečnany, pouze alkalické kovy se ve formě fosforečnanů nesrážejí (s výjimkou Li_3PO_4, který je málo rozpustný).

Většina fosforečnanů je rozpustná ve zředěných minerálních kyselinách.

Ve zředěné kyselině octové (p*H* 3) jsou nerozpustné fosforečnany iontů Hg_2^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{IV}, Sb^{3+}, Fe^{3+} a Al^{3+}.

Ve zředěné kyselině chlorovodíkové jsou špatně rozpustné fosforečnany Bi^{3+}, Sn^{2+} a Sn^{IV}.

V koncentrovaném amoniaku se rozpouštějí fosforečnany kationtů, které tvoří snadno amminkomplexy. Patří sem ionty Ag^{+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} a Mn^{2+}.

V koncentrovaných roztocích alkalických hydroxidů se rozpouštějí fosforečnany amfoterních hydroxidů, např. Pb^{2+}, Sn^{2+}, Sn^{IV}, Sb^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+} a Zn^{2+}.

V koncentrovaném roztoku činidla jsou fosforečnany Fe^{3+} a Al^{3+} rozpustné na příslušné fosfátokomplexy.

V amoniakálním roztoku fosforečnanu amonného jsou rozpustné pouze kationty I. skupiny periodického systému (Na^+, K^+, atd.) s výjimkou Li^+.

Ag^+ žlutou sraženinu Ag_3PO_4, rozpustnou v kyselině octové i amoniaku.

Hg_2^{2+} bílou sraženinu, která působením amoniaku zčerná.

Cu^{2+} modrozelenou sraženinu $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$, rozpustnou v kyselinách i koncentrovaném amoniaku. Vlivem zředěného amoniaku nebo srážením v přítomnosti amonných iontů přechází na světlemodrou sraženinu $NH_4CuPO_4 \cdot xH_2O$.

Fe^{2+} bílou sraženinu $Fe_3(PO_4)_2$, přecházející na modrozelenou barvu.

Fe^{3+} žlutavou sraženinu $FePO_4$, rozpustnou v minerálních kyselinách, nerozpustnou v kyselině octové; působením alkalických hydroxidů přechází na $Fe(OH)_3$.

Cr^{3+} zelenou sraženinu $CrPO_4$, rozpustnou v kyselinách i hydroxidech.

Co^{2+} modrofialovou sraženinu $Co_3(PO_4)_2 \cdot 7H_2O$, rozpustnou v amoniaku (roztok časem hnědne). V přítomnosti amonných solí vzniká růžová sraženina $NH_4CoPO_4 \cdot xH_2O$.

Ni^{2+} žlutozelenou sraženinu $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 7H_2O$, rozpustnou v kyselině octové, nebo krystalickou sraženinu $NH_4NiPO_4 \cdot xH_2O$ (v přítomnosti amonných solí).

Skupinové reakce kationtů s Na_2HPO_4

Na_2HPO_4:

$Ag_3PO_4\downarrow$ $PbHPO_4\downarrow$ $Hg_2HPO_4\downarrow$

$BiPO_4\downarrow$ $Cu_3(PO_4)_2\downarrow$ $Cd_3(PO_4)_2\downarrow$

$Hg_3(PO_4)_2\downarrow$ $SbPO_4\downarrow$ $Sb_3(PO_4)_5\downarrow$ $Sn_3(PO_4)_2\downarrow$ $Sn_3(PO_4)_4\downarrow$

$AlPO_4\downarrow$ $CrPO_4\downarrow$ $Zn_3(PO_4)_2\downarrow$

$Fe_3(PO_4)_2\downarrow$ $FePO_4\downarrow$ $Mn_3(PO_4)_2\downarrow$ $Ni_3(PO_4)_2\downarrow$ $Co_3(PO_4)_2\downarrow$

$CaHPO_4\downarrow$ $SrHPO_4\downarrow$ $BaHPO_4\downarrow$ $Mg_3(PO_4)_2\downarrow$

Bílé sraženiny fosforečnanů se od sebe liší

různou rozpustností ve

zřeď. CH_3COOH, zřeď. HCl, zřeď. HNO_3, konc. NH_4OH a NaOH.

Reakce chromanu draselného

Chroman poskytuje charakteristické sraženiny, rozpustné ve zředěných minerálních kyselinách.

Okyselením roztoku dojde v přítomnosti oxidovatelných kationtů (např. Sn^{2+}, Sb^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}) nebo aniontů (např. SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, $H_2AsO_3^-$) k redukci žlutého chromanu na zelený roztok chromité soli.

Ag^+ poskytuje červenohnědou sraženinu Ag_2CrO_4, snadno rozpustnou v kyselině dusičné i v amoniaku.

Pb^{2+} poskytuje žlutou sraženinu, rozpustnou v HNO_3 a v alkalických hydroxidech, nerozpustnou v kyselině octové a amoniaku.

Tl^+ poskytuje žlutou sraženinu Tl_2CrO_4, nerozpustnou ve zředěných kyselinách za studena, za tepla rozpustnou.

Hg_2^{2+} poskytuje červenohnědou amorfní sraženinu, nerozpustnou ve velmi zředěné HNO_3, která povařením zčervená v důsledku tvorby Hg_2CrO_4, s amoniakem zčerná.

Hg^{2+} poskytuje červenohnědou sraženinu $HgCrO_4$, která po přídavku amoniaku zbělá.

Cu^{2+} poskytuje žlutohnědou sraženinu, rozpustnou ve zředěných kyselinách a v amoniaku.

Bi^{3+} poskytuje oranžověžlutou sraženinu $(BiO)_2CrO_4$, nerozpustnou v alkalických hydroxidech a amoniaku, rozpustnou v kyselinách.

Cd^{2+} poskytuje žlutavou sraženinu, rozpustnou ve zředěných kyselinách a amoniaku.

Sn^{2+} poskytuje žlutavou sraženinu, zvolna redukující chroman na zelený roztok Cr^{3+}.

Sn^{IV} poskytuje žlutavou sraženinu, rozpustnou v alkalických hydroxidech.

Sb^{3+} poskytuje hnědožlutou sraženinu, ve větších koncentracích redukující chroman na zelený roztok Cr^{3+}.

Fe^{2+} poskytuje žlutohnědou sraženinu, v kyselém prostředí redukující chroman na zelený Cr^{3+}.

Fe^{3+} poskytuje hnědou sraženinu, rozpustnou ve zředěných kyselinách, nerozpustnou v amoniaku a alkalických hydroxidech.

Cr^{3+} poskytuje žlutou hnědnoucí sraženinu, rozpustnou v kyselině, v alkalických hydroxidech zelená a rozpouští se.

Al^{3+} poskytuje žlutou rosolovitou sraženinu, rozpustnou v kyselině octové a alkalických hydroxidech.

Co^{2+} poskytuje červenohnědou sraženinu zásaditého chromanu, rozpustnou v amoniaku.

Ni^{2+} poskytuje čokoládově hnědou sraženinu, snadno rozpustnou v kyselinách i v amoniaku.

Mn^{2+} poskytuje hnědou sraženinu oxidů manganu.

Zn^{2+} poskytuje žlutou sraženinu zásaditého chromanu, rozpustnou ve zředěných kyselinách, amoniaku a alkalických hydroxidech.

Ba^{2+} poskytuje žlutou sraženinu, snadno rozpustnou v minerálních kyselinách, špatně v kyselině octové.

Sr^{2+} poskytuje světle žlutou sraženinu, která vzniká nejlépe v amoniakálním prostředí. Je snadno rozpustná v kyselině octové.

Ionty alkalických kovů, NH_4^+ a Ca^{2+} se nesrážejí.

Skupinové reakce kationtů s K_2CrO_4 a $(COONH_4)_2$

K_2CrO_4: $Ag_2CrO_4\downarrow$ $PbCrO_4\downarrow$ $Hg_2CrO_4\downarrow$

$(BiO)_2CrO_4\downarrow$ ($CuCrO_4\downarrow$) ($CdCrO_4\downarrow$)

$HgCrO_4\downarrow$

($ZnCrO_4\downarrow$)

($NiCrO_4\downarrow$) $CoCrO_4 \cdot Co(OH)_2\downarrow$

$BaCrO_4\downarrow$ $SrCrO_4\downarrow$

$(COONH_4)_2$ či $(COOH)_2$: $Ca(COO)_2\downarrow$ $Hg_2(COO)_2\downarrow$

$Sr(COO)_2\downarrow$ $Ba(COO)_2\downarrow$

Reakce jodidu draselného

Většina jodidů je ve vodě rozpustná.

Redukční vlastnosti: slabá oxidovadla oxidují jodid na elementární jod, který zbarvuje vyloučený jod žlutě a škrobový maz modře až fialově.

Ag^+ poskytuje žlutou sraženinu AgI, nerozpustnou ve zředěných kyselinách a amoniaku. Rozpouští se v alkalickém thiosíranu nebo kyanidu na příslušné komplexy.

Pb^{2+} poskytuje žlutou sraženinu, rozpustnou v koncentrovaném roztoku činidla na komplexní tetrajodoolovnatan $[PbI_4]^{2-}$. Sraženina PbI_2 se snadno rozpouští v horké vodě a po ochlazení se vylučuje zpět v podobě charakteristických lesklých šupinek, nazývaných *zlatý déšť*.

Hg_2^{2+} poskytuje žlutozelenou sraženinu Hg_2I_2, rozkládající se za vylučování šedé elementární rtuti. V přebytku činidla se sraženina rozpouští na bezbarvý tetrajodortuťnatan:

$Hg_2I_2 + 2\ I^- = [HgI_4]^{2-} + Hg$

Hg^{2+} poskytuje červenooranžovou sraženinu HgI_2. Ta se v přebytku činidla rozpouští na bezbarvý tetrajodortuťnatan, který je podstatou Nesslerova činidla používaného k dokazování amoniaku a amonných solí.

Cu^{2+} poskytuje bílou sraženinu CuI, zbarvenou vyloučeným jodem v důsledku reakce:

$2\ Cu^{2+} + 4\ I^- = 2\ CuI + I_2$

Uvedená reakce je základem jodometrického stanovení iontů Cu^{2+}.

Bi^{3+} poskytuje černohnědou sraženinu BiI_3, hydrolyzující na červený oxidojodid BiOI. V přebytku činidla se rozpouští oba produkty na intenzívně žlutý roztok komplexního tetrajodobismutitanu $[BiI_4]^-$.

Sb^{3+} sráží ze slabě kyselého prostředí žlutou sraženinu SbI_3, rozpustnou ve zředěné HCl.

Sb^V oxiduje v prostředí HCl jodid na jod.

Fe^{3+} oxiduje v kyselém prostředí jodid na jod.

Reakce šťavelanového (oxalátového) iontu

Šťavelan sráží v neutrálním nebo slabě zásaditém prostředí řadu kationtů. Sraženiny jsou v nadbytku činidla rozpustné, tvoří se oxalátové komplexy.

Šťavelan amonný je skupinovým činidlem především pro ionty kovů alkalických zemin, s nimiž tvoří bílé krystalické sraženiny typu $MC_2O_4 \cdot xH_2O$, rozpustné v kyselinách. ¨

Kyselina šťavelová je činidlo selektivní pro důkaz iontů Ca^{2+}, Sr^{2+}, Hg_2^{2+} a iontů vzácných zemin. ¨

Méně rozpustné sraženiny poskytují ještě stříbrné, olovnaté, bismutité a měďnaté ionty, které se v nadbytku kyseliny šťavelové velmi neochotně rozpouštějí.

Ca^{2+} tvoří bílou, jemně práškovou sraženinu $CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$, srážející se ihned z neutrálních i amoniakálních roztoků. **Sr^{2+}** tvoří s kyselinou šťavelovou a rozpustnými šťavelany v neutrálním nebo amoniakálním prostředí po chvíli bílou krystalickou sraženinu šťavelanu strontnatého $SrC_2O_4 \cdot 5H_2O$.

Ba^{2+} tvoří se šťavelanem amonným bílý krystalický šťavelan barnatý $BaC_2O_4 \cdot H_2O$.

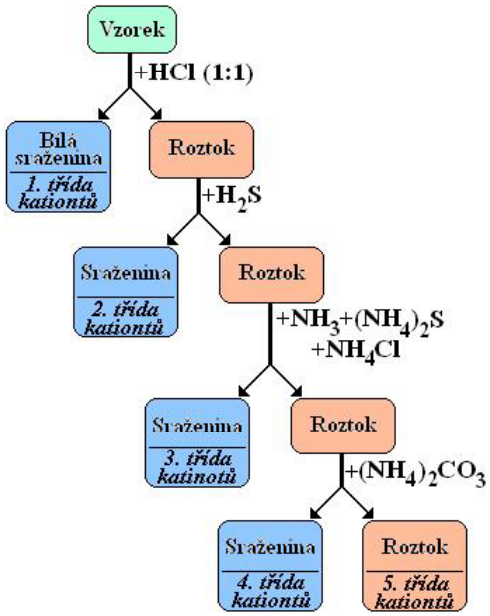
Hg_2^{2+} tvoří s kyselinou šťavelovou bílý práškovitý šťavelan rtuťný.

2.1.2 Rozdělení kationtů do analytických tříd

Na počátku 19. století **Fresenius** rozdělil kationty do pěti analytických tříd.

Freseniův klasický „sirovodíkový“ postup (starší označení sulfanu) byl postupem času zdokonalován, zejména byla hledána náhrada za toxický a zapáchající sulfan.

I. třída: ionty, které se srážejí **zředěnou kyselinou chlorovodíkovou** za vzniku bílých chloridů, tj. **Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}** a **Tl^+**. Sraženinu po odfiltrování lze selektivně rozpouštět v horké vodě (rozpustí se $PbCl_2$ a TlCl) a amoniaku (rozpustí se AgCl).



Selektivní a specifické reakce 1. třídy

$2Ag^+ + K_2CrO_4 \rightarrow Ag_2CrO_4\downarrow + 2K^+$

$Ag_2CrO_4\downarrow + 4NH_4OH \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2] + CrO_4^{2-} + 4H_2O$

$Ag^+ + KI \rightarrow AgI\downarrow + K^+$

$Pb^{2+} + K_2CrO_4 \rightarrow PbCrO_4\downarrow + 2K^+$

$PbCrO_4\downarrow + 3NaOH \rightarrow [Pb(OH)_3]^- + CrO_4^{2-} + 3Na^+$

$Pb^{2+} + 2KI \rightarrow PbI_2\downarrow + 2K^+$

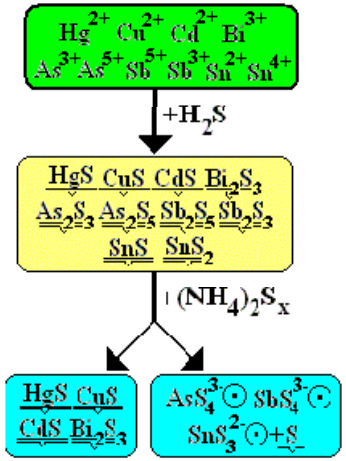
$Hg_2^{2+} + 2HCl \rightarrow Hg_2Cl_2\downarrow + 2H^+$

$Hg_2Cl_2\downarrow + NH_3 \rightarrow HgNH_2Cl\downarrow + Hg\downarrow + HCl$

II. třída: ionty **Hg^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Bi^{3+}, Cd^{2+}** a **As^{III}, As^{V}, Sb^{III}, Sb^{V}, Sn^{II}, Sn^{IV}**, které se sráží v kyselém prostředí **plynným sulfanem** nebo nasyceným vodným roztokem jako sulfidy. As^{V}, Sb^{V} a Sn^{IV} se přitom redukují. Sraženinu sulfidů lze rozpustit v kyselině dusičné, kromě HgS, a v lučavce královské. Tato třída se dělí na dvě další třídy, tzv. podskupinu mědi a podskupinu arsenu:

II.A třída: ionty **Pb^{2+}, Cu^{2+}, Bi^{3+}, Hg^{2+}** a **Cd^{2+}**. Jejich sulfidy jsou nerozpustné v **polysulfidu amonném** $(NH_4)_2S_x$.

II.B třída: ionty **As^{III}, As^{V}, Sb^{III}, Sb^{V}, Sn^{II}, Sn^{IV}** a jejich sulfidy se **rozpouštějí polysulfidem amonným** $(NH_4)_2S_x$ na thiosoli AsS_4^{3-}, SbS_4^{3-} a SnS_3^{2-}. Po okyselení roztoku thiosolí kyselinou chlorovodíkovou se opět vyloučí As_2S_5, Sb_2S_5 a SnS_2.



Selektivní a specifické reakce 2. třídy

$Bi^{3+} + nSC(NH_2)_2 \rightarrow Bi[SC(NH_2)_2]_n^{3+}$ (v HNO_3)

$2Cu^{2+} + K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow Cu_2[Fe(CN)_6]\downarrow + 4K^+$ (v CH_3COOH)

$Cd^{2+} + Na_2S \rightarrow CdS\downarrow + 2Na^+$ (nerozpustný v Na_2S s NaOH)
(KCN maskuje Cu^{2+} jako $[Cu(CN)_4]^{3-}$)

$Hg^{2+} + 2KI \rightarrow HgI_2\downarrow + 2K^+$ $HgI_2\downarrow + 2KI \rightarrow K_2[HgI_4]$

$Sb^{3+} + Na_2S_2O_3 \rightarrow Sb_2S_3 \cdot Sb_2O_3\downarrow + \ldots$ (za varu)

$Sn^{2+} + 2HgCl_2 \rightarrow Sn^{4+} + Hg_2Cl_2\downarrow + 2Cl^-$

$Hg_2Cl_2\downarrow + Sn^{2+} \rightarrow 2Hg\downarrow + Sn^{4+} + 2Cl^-$

III. třída: se sráží amoniakálním roztokem **sulfidu amonného**, přičemž vznikají **sulfidy Fe^{3+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}** a **hydroxidy Al^{3+}** a **Cr^{3+}**. Lze je rozpustit v kyselině chlorovodíkové (s výjimkou CoS a NiS), resp. dusičné. Třída se dělí na dvě části (tzv. podskupinu železa a podskupinu zinku):

III.A třída: kationty **Fe^{3+}, Cr^{3+}** a **Al^{3+}**, které se sráží amoniakem v přítomnosti amonných solí za tvorby nerozpustných hydroxidů. Sraženinu lze rozpustit zředěnou HCl. K dělení lze využít oxidovatelnosti Cr^{3+} na Cr^{VI} a rozpustnosti Al^{3+} v silně alkalickém prostředí.

III.B třída: kationty **Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}** a **Fe^{2+}**, které se srážejí sulfidem amonným jako sulfidy a s amoniakem tvoří rozpustné amminkomplexy.

Selektivní a specifické reakce 3. třídy

Al^{3+} + aluminon + $(NH_4)_2CO_3 \rightarrow Al(OH)_3 \cdot$aluminon$\downarrow$ + …

$2Cr^{3+} + 4NaOH + 3Na_2O_2 \rightarrow 2CrO_4^{2-} + 10Na^+ + H_2O$ (za varu)

$Zn^{2+} + K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow K_2Zn[Fe(CN)_6]\downarrow + 2K^+$ (v CH_3COOH)

$Fe^{3+} + 4HCl \rightarrow [FeCl_4]^- + 4H^+$

$Fe^{3+} + 6KSCN \rightarrow [Fe(SCN)_6]^{3-} + 6K^+$

$2Mn^{2+} + 5NaBiO_3 + 3H_2O \rightarrow 2MnO_4^- + 5NaBiO_2 + 6H^+$ (v HNO_3)

$Ni^{2+} + 2(HONCCH_3)_2 \rightarrow [Ni(ONCCH_3CH_3CNOH)_2]\downarrow + 2H^+$

$Co^{2+} + 4KSCN(s) \rightarrow [Co(SCN)_4]^{2-} + 4K^+$

IV. třída: kationty **Ca^{2+}, Sr^{2+}** a **Ba^{2+}**, které se sráží roztokem **uhličitanu amonného** ve formě bílých uhličitanů, které lze po odfiltrování rozpustit kyselinou chlorovodíkovou.

V. třída: ionty **Na^{+}, K^{+}, NH_4^{+}, Mg^{2+}** a **Li^{+}**, které se nesráží žádným z uvedených činidel.

Selektivní a specifické reakce 4. třídy

$Ca^{2+} + (COOH)_2 \rightarrow (COO)_2Ca\downarrow + 2H^+$

$Sr^{2+} + H_2SO_4 \rightarrow SrSO_4\downarrow + 2H^+$ (sráží se zvolna)

$Sr^{2+} + K_2CrO_4 \rightarrow SrCrO_4\downarrow + 2K^+$

(rozpustný ve zřeď. CH_3COOH)

$Ba^{2+} + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2H^+$ (sráží se ihned)

$Ba^{2+} + K_2CrO_4 \rightarrow BaCrO_4\downarrow + 2K^+$

(nerozpustný ve zřeď. CH_3COOH)

H_2SO_4 a K_2CrO_4 nesráží Ca^{2+}

$(COOH)_2$ zvolna sráží Sr^{2+}, ale nesráží Ba^{2+}

Selektivní a specifické reakce 5. třídy

$Mg^{2+} + Na_2HPO_4 + NH_4^+ + 6H_2O \rightarrow$

$\rightarrow MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O\downarrow + 2Na^+ + H^+$

$Na^+ + 3(UO_2)Zn(CH_3COO)_4 + 9H_2O \rightarrow$

$\rightarrow Na(UO_2)_3Zn(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O\downarrow + 2Zn^{2+} + 3CH_3COO^-$

$K^+ + HClO_4 \rightarrow KClO_4\downarrow + H^+$

$nNH_4^+ + nK_2[HgI_4] \rightarrow [HgI_2HgINH_2]_n\downarrow + \ldots$ (v NaOH)

2.1.3 Selektivní reakce kationtů

Odstranit vliv rušícího iontu **maskováním** neboli **stíněním**, tj. převedení na málo disociovanou, ale pokud možno rozpustnou sloučeninu, která již neposkytuje pozitivní reakce na daný iont.

Převedení do komplexu, někdy má obdobný charakter i změna p*H*. Doporučovaným činidlem je kyanid, který převádí řadu těžkých kovů na velmi stabilní komplexy.

K maskování trojmocných a čtyřmocných kationtů: alkalický fluorid tvoří stabilní komplexy s Fe^{3+}, Al^{3+}, Sn^{IV}, Ti^{IV}, aj.

Podobně organická činidla, např. vínan, citronan, kyselinu ethylendiamintetraoctovou (EDTA) nebo kyselinu fosforečnou (stínění Fe^{3+} a Al^{3+}).

Odmaskování kationtů z komplexů lze dosáhnout změnou p*H* (amminkomplexy, komplexy aniontů těkavých kyselin) nebo činidlem tvořícím s ligandem ještě stabilnější komplex.

I. třída: Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}, Tl^+

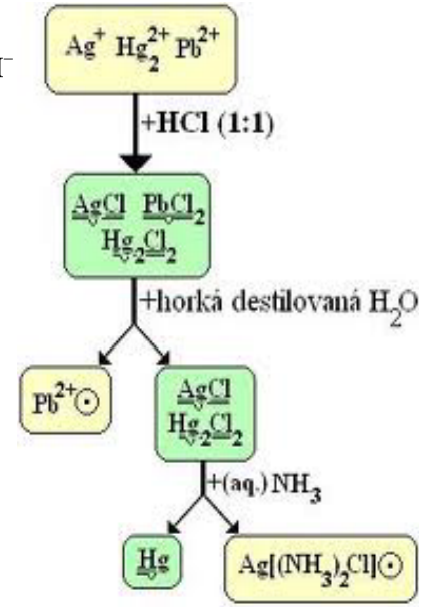
Dělení: Po vysrážení směsi chloridů, filtraci a promytí sraženiny následuje obvykle dělení. Promytím sraženiny horkou vodou přejde do roztoku $PbCl_2$ a TlCl, na filtru zůstávají AgCl a Hg_2Cl_2.

Reakce iontu Pb^{2+}

Roztok chromanu $PbCrO_4 + 3\ OH^- = [Pb(OH)_3]^- + CrO_4^{2-}$
Roztok jodidu
Roztok sulfanu nebo sulfidu amonného
Roztok zředěné kyseliny sírové

Reakce iontu Ag^+

Kovové stříbro
Rozpustné stříbrné soli jsou dusičnan, chloristan, fluorid, síran (omezeně) a komplexní ionty $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Ag(CN)_2]^-$, $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ a $[Ag(SCN)_2]^-$.
Zředěná kyselina chlorovodíková $[Ag(NH_3)_2]^+ + 2\ H^+ = Ag^+ + 2\ NH_4^+$
Roztok alkalického bromidu
Roztok alkalického jodidu $AgI + 2\ CN^- = [Ag(CN)_2]^- + I^-$ $AgI + 2\ SCN^- = [Ag(SCN)_2]^- + I^-$ $AgI + 2\ S_2O_3^{2-} = [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + I^-$
Roztok chromanu
Sulfan nebo **roztok sulfidu amonného**



Reakce iontu Tl^+

Nerozpustné thalné soli jsou chlorid, bromid, jodid, sulfid, chroman a azid.
Thalium **barví plamen smaragdově zeleně**.
Kyselina chlorovodíková
Chlorid thalný
Jodid draselný
Thiomočovina
Zinek

Reakce iontů Hg_2^{2+} a Hg^{2+}

Kovová rtuť
Ze **rtuťnatých** solí
Zředěná kyselina chlorovodíková $Hg_2Cl_2 + 2\ Cl^- = [HgCl_4]^{2-} + Hg$
Amoniak $Hg_2Cl_2 = Hg + HgCl_2$ $HgCl_2 + 2\ NH_3 = Hg(NH_3)_2Cl_2$ $Hg(NH_3)_2Cl_2 = Hg(NH_2)Cl + NH_4Cl$ $2\ Hg(NH_2)Cl + H_2O = Hg_2NCl(H_2O) + NH_4Cl$
Roztok jodidu
Sulfan nebo **sulfid amonný** tvoří s Hg_2^{2+}
Roztok chloridu cínatého $2\ Hg^{2+} + [SnCl_4]^{2-} + 4\ Cl^- = Hg_2Cl_2 + [SnCl_6]^{2-}$ $Hg_2Cl_2 + [SnCl_4]^{2-} = 2\ Hg + [SnCl_6]^{2-}$

II. třída: Hg^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Bi^{3+}, Cd^{2+}, As^{III}, As^{V}, Sb^{III}, Sb^{V}, Sn^{II}, Sn^{IV}

Dělení: Sulfidy II. třídy, vysrážené plynným sulfanem, rozdělíme na dvě podskupiny jejich rozpouštěním v roztoku polysulfidu amonného $(NH_4)_2S_x$. Na filtru zůstanou kationty II.A třídy, tvořící sulfidy nerozpustné v polysulfidu amonném. Do roztoku přejdou kationty II.B třídy ve formě příslušných thiosolí.

II.A třída: Hg^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Bi^{3+}, Cd^{2+}

Dělení: Směs sulfidů rozpustíme ve zředěné HNO_3, HgS je nutné rozpouštět v lučavce královské. Z filtrátu lze Pb^{2+} vysrážet zředěnou H_2SO_4, poté je možno vyloučit amoniakem bílou sraženinu $Bi(OH)_3$, přičemž Cu^{2+} a Cd^{2+} přejdou na rozpustné amminkomplexy. Po přídavku KCN k filtrátu lze Cd^{2+} vysrážet sulfanem jako CdS, Cu^{2+} se redukuje a zůstává v roztoku jako kyanokomplex měďný.

Reakce iontu Cu^{2+}

Kovová měď Iont Cu^{+} Iont Cu^{2+}

Amoniak $Cu^{2+} + 4\ NH_3 = [Cu(NH_3)_4]^{2+}$ který se působením roztoku KCN odbarví v důsledku reakce: $2\ [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 10\ CN^- = 2\ [Cu(CN)_4]^{3-} + (CN)_2 + 8\ NH_3$

Roztok hexakyanoželeznatanu draselného Hatchettovy hnědi: $2\ Cu^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} = Cu_2[Fe(CN)_6]$

Vodný roztok jodidu nebo bromidu draselného $2\ Cu^{2+} + 4\ I^- = 2\ CuI + I_2$ $2\ Cu^{2+} + 4\ Br^- = 2\ CuBr + Br_2$

Kupral (vodný roztok diethyldithiokarbaminanu sodného $(C_2H_5)_2NCSSNa$)

Kupron (benzoinoxim)

Reakce iontu Bi^{3+}

Bezbarvé ionty Bi^{3+} jsou stálé v silně kyselém prostředí.

Sulfan

Thiomočovina $Bi^{3+} + 3\ CS(NH_2)_2 = [Bi(H_2NCSNH_2)_3]^{3+}$

Roztok alkalického jodidu $Bi^{3+} + 3\ I^- = BiI_3$ $BiI_3 + H_2O = BiOI + 2\ HI$

Alkalický cínatan $2\ Bi^{3+} + 3\ [Sn(OH)_3]^- + 9\ OH^- = 2\ Bi + 3\ [Sn(OH)_6]^{2-}$

Reakce iontu Cd^{2+}

Kovové kadmium je snadno rozpustné v zředěné HNO_3, zvolna ve zředěné HCl a H_2SO_4.

Ionty Cd^{2+} jsou bezbarvé, snadno tvoří amminkomplexy $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ a halogenkomplexy $[CdX_4]^{2-}$. Hydroxid $Cd(OH)_2$ není amfoterní.

Sulfan sráží ze slabě kyselých roztoků žlutý CdS, rušící ionty lze maskovat kyanidem. CdS se rozpuští za tepla ve zředěných minerálních kyselinách, nerozpouští se v $(NH_4)_2S$.

Ferroin (*tris*-fenanthrolinoželeznatý iont - viz kapitola o organických činidlech) tvoří s $[CdI_4]^{2-}$ červenou sraženinu $[Fe(fen)_3]CdI_4$, extrahovatelnou do chloroformu. Ruší Hg^{2+}.

Šťavelan sodný tavený s odparkem vzorku redukuje Cd^{2+} na elementární Cd. Na stěnách zkumavky vznikne lesklé zrcátko kadmia lemované hnědým oxidem CdO.

II.B třída: As^{III}, As^{V}, Sb^{III}, Sb^{V}, Sn^{II}, Sn^{IV}

Dělení: Z roztoku sulfosolí arsenu, antimonu a cínu se po okyselení HCl vyloučí sraženina směsi As_2S_5 + Sb_2S_5 + SnS_2 + S. V koncentrované HCl se nerozpouští As_2S_5 a S. Z roztoku Sb^{V} a Sn^{IV} lze kovovým železem vyredukovat elementární Sb, Sn^{IV} přechází za těchto podmínek pouze na Sn^{2+}.

Reakce iontů As^{III} a As^{V}

As^{III} má amfoterní povahu. As^{V} tvoří iont AsO_4^{3-},

Sulfan

Síran měďnatý

Dichroman

Jod $H_2AsO_3^- + I_2 + H_2O = AsO_4^{3-} + 2\,I^- + 4\,H^+$

Jodid $AsO_4^{3-} + 2\,HI = AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O$

Soluce hořečnatá

Soluce molybdenová

Dusičnan stříbrný

Oddělit As^{III} od As^{V} lze pomocí

Marshova-Liebigova zkouška:

Hliník

Reakce iontů Sb^{III} a Sb^{V}

Antimonitý iont má amfoterní povahu, snadno **hydrolyzuje**,

Sulfan

Redukce na elementární antimon

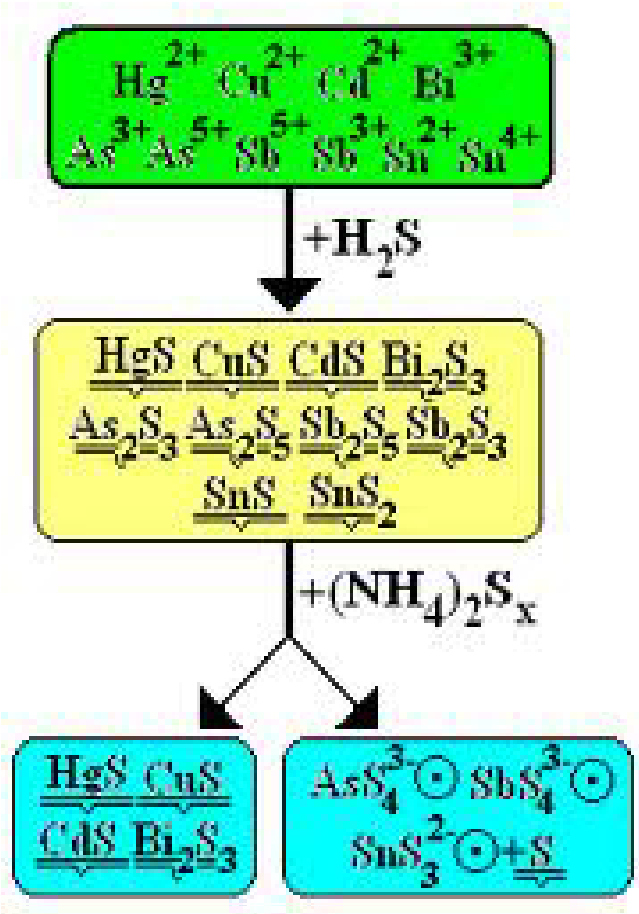
Thiomočovina a **thiokyanatan amonný**

Reakce iontů Sn^{II} a Sn^{IV}

Kovový cín **cínaté** sole

Zinek

Sn^{IV}



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

Dělení: Sraženinu sulfidů a hydroxidů kationtů III. třídy lze rozpustit v kyselině chlorovodíkové, s výjimkou CoS a NiS, které se rozpouští v kyselině dusičné.

III.A třída: Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}

Dělení: Sraženinu hydroxidů Fe^{3+}, Cr^{3+} a Al^{3+} lze rozpustit zředěnou HCl. $Fe^{3+} + 3\ OH^- = Fe(OH)_3$ $2\ Cr^{3+} + 10\ OH^- + 3\ H_2O_2 = 2\ CrO_4^{2-} + 8\ H_2O$ $Al^{3+} + 4\ OH^- = [Al(OH)_4]^-$ $[Al(OH)_4]^- + NH_4^+ = Al(OH)_3 + NH_3 + H_2O$

Reakce iontů Cr^{3+}

Kovový chrom Vodné roztoky chromitých iontů

Roztok alkalického hydroxidu

Amoniak

Sulfid amonný

Peroxidem vodíku

Reakce iontů Fe^{2+} a Fe^{3+}

Kovové železo Hydratované železité ionty $[Fe(H_2O)_x]^{3+}$

Důkazy iontu Fe^{2+}:

Hexakyanoželezitan (ferrikyanid) draselný

Hexakyanoželeznatan (ferrokyanid) draselný

1,10-fenanthrolin a **2,2'-bipyridyl**

Důkazy iontu Fe^{3+}:

Thiokyanatan (rhodanid) draselný nebo amonný

Hexakyanoželeznatan draselný $K\{Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]\} + 3\ OH^- = Fe(OH)_3 + [Fe^{II}(CN)_6]^{4-} + K^+$

Hexakyanoželezitan draselný

Sulfid amonný $Fe_2S_3 + 6\ H_2O = 2\ Fe(OH)_3 + 3\ H_2S$

Urotropin (hexamethylentetramin) $(CH_2)_6N_4 + 6\ H_2O = 6\ CH_2O + 4\ NH_3$ $4\ Fe^{3+} + 3\ (CH_2)_6N_4 + 30\ H_2O = 4\ Fe(OH)_3 + 18\ CH_2O + 12\ NH_4^+$

Octan sodný

Kyseliny salicylová a **sulfosalicylová**

Reakce iontu Al^{3+}

Kovový hliník Bezbarvý iont $[Al(H_2O)_6]^{3+}$

Alizarin a alizarinsulfonan

Fosforečnan sodný

III.B třída: Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}

Dělení: Sulfidy kationtů III.B třídy lze snadno rozpustit za tepla v koncentrované HNO_3.

Reakce iontu Mn^{2+}

Ionty $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ oxidaci na purpurový manganistan.

Oxid olovičitý, **jodistan draselný** nebo **peroxodisíran amonný** $2\ Mn^{2+} + 5\ PbO_2 + 4\ H^+ = 2\ MnO_4^- + 5\ Pb^{2+} + 2\ H_2O$ $2\ Mn^{2+} + 5\ IO_4^- + 3\ H_2O = 2\ MnO_4^- + 5\ IO_3^- + 6\ H^+$ $2\ Mn^{2+} + 5\ S_2O_8^{2-} + 8\ H_2O = 2\ MnO_4^- + 10\ SO_4^{2-} + 16\ H^+$

Sulfid amonný $MnS + H_2O + O_2 = MnO(OH)_2 + S$

Alkalický hydroxid

Hydrogenfosforečnan amonný

Reakce iontu Ni^{2+}

Kovový nikl Nikelnaté ionty

Diacetyldioxim (dimethylglyoxim, Čugajevovo činidlo)

Amoniak

Kyanid draselný

Reakce iontu Co^{2+}

Kobaltnatý iont

Chlorokobaltnatan kobaltnatý $Co[CoCl_4]$ –

Sulfid amonný

Amoniak

Thiokyanatan amonný

Dusitan draselný (nikoli sodný)

$Co^{2+} + NO_2^- + 2\ H^+ = Co^{3+} + NO + H_2O$

$Co^{3+} + 6\ NO_2^- = [Co(NO_2)_6]^{3-}$ *Köninckovo činidlo*

$3\ K^+ + [Co(NO_2)_6]^{3-} = \mathbf{K_3[Co(NO_2)_6]}$ *Fischerova sůl*

1-nitroso-2-naftol

Reakce iontu Zn^{2+}

Kovový zinek Vodné roztoky obsahují iont $[Zn(H_2O)_x]^{2+}$.

Sulfan

Hexakyanoželeznatan

IV. třída: Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}

Ionty charakteristicky barví plamen,
Dělení: Izolovanou sraženinu uhličitanů iontů IV. třídy rozpustíme na filtru zředěnou kyselinou octovou.

Reakce iontu Ba^{2+}

Barví plamen zeleně.
Uhličitan amonný
Kyselina sírová
Chroman nebo **dichroman** draselný

Reakce iontu Sr^{2+}

Barví plamen karmínově červeně.
Zředěná kyselina sírová
Uhličitan amonný nebo **alkalický**

Reakce iontu Ca^{2+}

Barví plamen cihlově červeně.
Uhličitan amonný
Fluorid draselný
Síran draselný
Šťavelan (oxalát) amonný

V. třída: Na^+, K^+, NH_4^+, Mg^{2+}

Kationty V. třídy se po oddělení předchozích tříd dokazují vedle sebe bez dalšího dělení.

Reakce iontu NH_4^+

Iont NH_4^+ má řadu reakcí společných s K^+. Amonné

Alkalický hydroxid

Nesslerovo činidlo (tetrajodortuťnatan draselný v silně alkalickém prostředí) $NH_4^+ + 2\ [HgI_4]^{2-} + 4\ OH^- = Hg_2NI{\cdot}H_2O + 7\ I^- + 3\ H_2O$

Hexanitrokobaltitan sodný (Köninckovo činidlo)

Reakce iontu Na^+

Barví plamen žlutooranžově.

Hexahydroxoantimoničnan draselný $K[Sb(OH)_6]$

Octan uranylozinečnatý

sodík

Reakce iontu K^+

Barví plamen růžovofialově.

Hexanitrokobaltitan sodný

Kyselina chloristá

draslík

Reakce iontu Li^+

Lithný iont

Barví plamen karmínově červeně.

Fosforečnan sodný

K **oddělení Li^+**

lithium

Reakce iontu Mg^{2+}

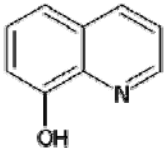
Ionty Mg^{2+}

Magneson (4-nitrobenzen-azo-resorcinol)

Titanová žluť

8-hydroxychinolin (oxin)

Hydrogenfosforečnan sodný $Mg^{2+} + NH_4^+ + HPO_4^{2-} = NH_4MgPO_4 + H^+$



2.2 Kvalitativní analýza aniontů

Dělení aniontů je málo dokonalé. Dělí se do tří tříd podle reakce s $BaCl_2$ a $AgNO_3$.

Při předběžných zkouškách:

pH roztoku: Indikátorovým papírkem zjistíme přibližnou hodnotu p*H* zkoumaného roztoku.

Kyselé roztoky¨

Alkalické roztoky

Zbarvení roztoku: Neobsahuje-li vzorek barevné kationty, můžeme podle zbarvení roztoku usuzovat na přítomnost určitých aniontů.

Zjištění přítomnosti těkavých kyselin: Přítomnost aniontů těkavých kyselin zjišťujeme pomocí zředěné kyseliny sírové a zahřátím reakční směsi.

Zjištění přítomnosti redukovadel: přítomnost redukovadel (analogicky i oxidovadel) roztokem jodu nebo roztokem $KMnO_4$.

Zjištění přítomnosti oxidovadel: přítomnost oxidovadel reakcí s roztokem jodidu draselného

Skupinové srážecí reakce:

I. skupina se sráží barnatou solí: ionty F^-, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, CO_3^{2-}, $B(OH)_4^-$, PO_4^{3-} a CrO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, IO_3^-, AsO_4^{3-} a SiO_3^{2-}. Na základě rozdílné rozpustnosti sraženin barnatých solí v kyselinách octové a dusičné je dělíme:

I.A podskupina anionty barnaté soli jsou rozpustné ve zředěné kyselině octové, tj. CO_3^{2-}, $B(OH)_4^-$, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, SiO_3^{2-}.

I.B podskupina anionty barnaté soli jsou nerozpustné ve zředěné kyselině octové i ve zředěné kyselině dusičné. Jsou to SO_4^{2-}, IO_3^-.

I.C podskupina anionty barnatých solí rozpouštějí ve zředěné HNO_3, avšak jsou nerozpustné ve zředěné CH_3COOH. Jsou to F^-, CrO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$

II. skupina zahrnuje anionty, které tvoří ve vodě nerozpustné stříbrné soli, nerozpustné zároveň ve zředěné HNO_3. Jsou to např. Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ a $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Na základě rozdílné rozpustnosti stříbrných solí v amoniaku ji dělíme na tři podskupiny:

II.A podskupina anionty stříbrné jsou rozpustné ve zředěném amoniaku, tj. Cl^-, CN^-, $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

II.B podskupina ionty I^- a $[Fe(CN)_6]^{4-}$ stříbrné nejsou rozpustné ani v koncentrovaném NH_3.

II.C podskupina Br^- a SCN^- stříbrné se v koncentrovaném amoniaku rozpouštějí.

III. skupina anionty, které se nesrážejí ani jedním z obou činidel. Jsou to NO_3^-, NO_2^- ClO_3^-, ClO_4^-, CH_3COO^-.

2.2.1 Selektivní reakce aniontů

Reakce iontu SO_4^{2-}

Kyselina sírová, Hydrogensírany Sírany ve vodě rozpustné látky. Z nerozpustných mají analytický význam sírany olovnatý, barnatý, strontnatý a vápenatý.
Chlorid barnatý
Octan olovnatý

Reakce iontů SO_3^{2-}

Vodné roztoky siřičitanů hydráty $SO_2 \cdot nH_2O$, hydrogensiřičitan HSO_3^-, disiřičitan $S_2O_5^{2-}$ a siřičitan SO_3^{2-}
Manganistan draselný $5\ SO_3^{2-} + 2\ MnO_4^- + 6\ H^+ = 5\ SO_4^{2-} + 2\ Mn^{2+} + 3\ H_2O$
Chlorid barnatý
Roztok jodu, zbarvený škrobovým mazem, $I_2 + SO_3^{2-} + H_2O = SO_4^{2-} + 2\ I^- + 2\ H^+$
Nitroprussid sodný $Na_2[Fe(CN)_5NO]$
Votočkovo činidlo (směs fuchsinu a malachitové zeleně)

Reakce iontů S^{2-}

Sulfan
Zředěné minerální kyseliny
4-aminodimethylanilin

Reakce iontů CO_3^{2-}

Slabá kyselina uhličitá
Kyselina sírová
barytová voda (nasycený roztok hydroxidu barnatého)
uhličitanu sodného obarveného fenolftaleinem se působením CO_2 odbarvuje, stejně zředěný červenohnědý koloidní roztok **hexakyanoželeznatanu uranylu**.
Hexakyanoželeznatan uranylu $4\ CO_3^{2-} + (UO_2)_2[Fe(CN)_6] = 2\ [UO_2(CO_3)_2]^{2-} + [Fe(CN)_6]^{4-}$

Reakce iontů CrO_4^{2-}

Okyselením $2\ CrO_4^{2-} + 2\ H^+ = H_2O + Cr_2O_7^{2-}$
Octan barnatý
Dusičnan stříbrný
Jodid draselný
Peroxid vodíku $Cr_2O_7^{2-} + 4\ H_2O_2 + 2\ H^+ = 2\ CrO_5 + 5\ H_2O$
Kyselina chromotropová (1,8-dihydroxynaftalen-3,6-disulfonová kyselina)

Reakce iontů PO_4^{3-}

Soluce hořečnatá (roztok $MgCl_2$ v amonném pufru)
Soluce molybdenová (roztok molybdenanu amonného v HNO_3) $PO_4^{3-} + 3\ NH_4^+ + 12\ MoO_4^{2-} + 24\ H^+ = (NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}] + 12\ H_2O$
Dusičnan stříbrný

Reakce iontu SiO_4^{4-}

Kyselina fluorovodíková $SiO_2 + 4\ HF = SiF_4 + 2\ H_2O$
Alkalickým tavením
Molybdenan amonný

Reakce iontu $B(OH)_4^-$

vlivem **kyseliny fluorovodíkové**, se kterou tvoří boritany těkavý BF_3: $B(OH)_3 + 3\ HF = BF_3 + 3\ H_2O$
Methylesterová zkouška
Kurkumový papírek (reagenční papírek napojený alkoholickým extraktem rostliny kurkuma)

Reakce iontu Cl^-

Chlor
Dusičnan stříbrný
Chromylchloridová zkouška $Cr_2O_7^{2-} + 4\ Cl^- + 6\ H^+ = 2\ CrO_2Cl_2 + 3\ H_2O$ $CrO_2Cl_2 + 4\ OH^- = CrO_4^{2-} + 2\ Cl^- + 2\ H_2O$

Reakce iontu Br^-

Elementární brom
Dusičnan stříbrný
Chlorová voda $Cl_2 + 2\ Br^- = Br_2 + 2\ Cl^-$ $5\ Cl_2 + Br_2 + 6\ H_2O = 10\ Cl^- + 2\ BrO_3^- + 12\ H^+$

Reakce iontu I^-

Elementární jod
Dusičnan stříbrný
Octan olovnatý
Dusičnan rtuťnatý
Chlorová voda $5\ Cl_2 + I_2 + 6\ H_2O = 10\ Cl^- + 2\ IO_3^- + 12\ H^+$

Reakce iontu F^-

Kyselina fluorovodíková
Chlorid vápenatý
Koncentrovaná kyselina sírová $CaF_2 + H_2SO_4 = 2\ HF + CaSO_4$ $4\ HF + SiO_2 = SiF_4 + 2\ H_2O$

Reakce iontu NO_2^-

Dusitany

Síran železnatý $Fe^{2+} + NO_2^- + 2\ H^+ = Fe^{3+} + NO + H_2O$ $Fe^{2+} + 2\ NO = [Fe(NO)_2]^{2+}$

Manganistan draselný $2\ MnO_4^- + 5\ NO_2^- + 6\ H^+ = 5\ NO_3^- + 2\ Mn^{2+} + 3\ H_2O$

Jodid draselný $2\ NO_2^- + 2\ I^- + 4\ H^+ = I_2 + 2\ NO + 2\ H_2O$

Močovina $2\ HNO_2 + CO(NH_2)_2 = CO_2 + 2\ N_2 + 3\ H_2O$ $NO_2^- + NH_4^+ = N_2 + 2\ H_2O$ $HNO_2 + N_3^- + H^+ = N_2 + N_2O + H_2O$

Griessova reakce

Reakce iontu NO_3^-

Kyselina dusičná

Síran železnatý $3\ Fe^{2+} + NO_3^- + 4\ H^+ = 3\ Fe^{3+} + NO + 2\ H_2O$ $Fe^{2+} + 2\ NO = [Fe(NO)_2]^{2+}$

Roztok difenylaminu