

ANALYTICKÁ CHEMIE

Analytická chemie je část chemie, která se zabývá zjišťováním složení a struktury látek anorganických i organických, přírodních i uměle připravených. Rozděluje se proto na:

- kvalitativní a kvantitativní analýzu (rozbor),
- analýzu anorganických a organických sloučenin.

Využívá poznatků obecné, anorganické i organické chemie a fyzikální chemie a je z tohoto hlediska praktickou aplikací získaných teoretických vědomostí z oblasti chemie.

KVALITATIVNÍ ANALÝZA – úvod

Odpovídá na otázku –**Z ČEHO, Z KTERÝCH PRVKŮ** se sledovaná látka skládá ?

Kvalitativní rozbor je založen na znalosti fyzikálních vlastností látek (rozpuštělnost v různých rozpouštědlech, hustota) a jejich změnách při chemických reakcích. Proto pevné látky velmi často převádíme do roztoků (ionizujeme) a pomocí vhodných činidel zjišťujeme z kterých aniontů a kationtů se daná látka skládá. Dokazování provádíme zpravidla ve vodných roztocích a proto hovoříme často o *analýze „na mokré cestě“*.

Každá chemická reakce používána v kvalitativní analytické chemii se označuje jako **reakce analytická**. Od takové reakce požadujeme, aby

- **byla snadno pozorovatelná,**
- **byla snadno proveditelná,**
- **byla dostatečně citlivá,***
- **byla charakteristická pro danou látku nebo skupinu látek (ion nebo skupinu iontů),**
- **byl znám reakční mechanismus reakce,**
- **byl definován produkt reakce,**
- **byly přesně vymezeny reakční podmínky** (např. teplota, pH prostředí, koncentrace), za kterých reakce definovaný průběh.

Reakce používané v kvantitativní analýze **musí navíc probíhat kvantitativně**.

* *reakce je tím citlivější, čím nižší koncentrace reagujících látek postačuje k jejímu pozitivnímu a pozorovatelnému průběhu.*

V analytické chemii obecně používáme reakce anorganické i organické (méně) a všechny **typy chemických reakcí**, tj. reakce

- **neutralizační,**
- **redoxní,**
- **srážecí,**
- **založené na vzniku komplexních nebo málo disociovaných sloučenin Hg^{2+} .**

Analytické reakce lze dále rozdělit

- z hlediska provedení na **zkumavkové** (v malých nebo větších zkumavkách) a **kapkové** (na filtračním papíře, hodinovém skličku, porcelánové nebo skleněné desce apod.)
- z hlediska množství látek, které reagují s daným činidlem na reakce
 - **skupinové** – činidlo reaguje s určitou skupinou látek (iontů) na sloučeniny velmi podobných vlastností,
 - **selektivní** – činidlem dokážeme určitou skupinu látek (iontů) uvnitř skupiny,
 - **specifické** – činidlem dokážeme za určitých přesně stanovených podmínek jednu látku (ion).

Činidla v analytické chemii kvalitativní

Činidlem rozumíme roztok látky (zřídka pevnou látku), která ze zkoumanou látkou (iontem) dává charakteristickou reakci a její průběh lze snadno pozorovat. Jedná se o látky anorganické i organické. Rozlišujeme činidla

- skupinová – pro reakce skupinové kationtů, např. roztok Na_2CO_3 , Na_2HPO_4 , $(NH_4)_2S$, $NaOH$
pro reakce skupinové aniontů, např. roztok $AgNO_3$ nebo $BaCl_2$
- selektivní – pro reakce selektivní kationtů, např. KI , NH_4OH , H_2SO_4 ,
pro reakce selektivní aniontů, např. KI , $KMnO_4$, I_2 .
- specifická – pro důkaz jedné látky (iontu), např. alizarin pro důkaz hliníku, rhodanid draselný nebo ferrokyanid draselný pro důkaz Fe^{3+} , škrobový maz pro důkaz jodu, Ba^{2+} nebo Pb^{2+} ionty pro důkaz síranových iontů apod.

Příprava jednotlivých činidel a jejich koncentrace jsou uvedeny v příslušné literatuře. Většinou se používají zředěný roztok HCl (1 : 3), NH₄OH (1 : 1), 10%ní (NH₄)₂CO₃, NaOH nebo KOH o konc. 2 mol/dm³, zř. H₂SO₄ v poměru 1 : 3, koncentrovaný roztok Na₂CO₃, 0,5 molární roztok kys. šťavelové nebo šťavelanu amonného, roztoky BaCl₂, KI, AgNO₃ o konc. 0,1 mol/dm³, 0,02 molární roztok KMnO₄ nebo zř. roztoky Na₂HPO₄·12H₂O, K₂CrO₄ nebo octanu olovnatého. Kromě uvedených roztoků se používají často roztoky jodu, sirovodíková voda, nebo roztok sulfidu amonného, dále škrobový maz a roztoky dalších specifických činidel.

Základní postup při kvalitativní analýze

Zkoumanou látku rozdělíme na 2 části. První část použijeme k vlastní analýze, druhou část k ověření výsledků.

Postupujeme podle určitých zásad tak, že provedeme

1. popis vzorku – všímáme si vzhledu, zbarvení, zápachu a jiných charakteristik, podle kterých by bylo možné předběžně určit látku.
2. orientační zkoušky – zkoušky v plameni, zředěnými i koncentrovanými kyselinami a zkoušky rozpustnosti.
3. převedení vzorku do roztoku – organickou látku mineralizujeme (převádíme na anorganické složky rozpustné ve vodě), anorganickou rozpustíme ve vodě přímo nebo po předchozí úpravě reakcemi s kyselinou nebo zásadou, případně žíháním s uhličitánem.
4. skupinové, selektivní a specifické reakce kationtů nebo aniontů,
5. ověření výsledků na původním vzorku (2. část analyzované látky).

Závěr: výsledkem kvalitativního rozboru je znalost složení a zastoupení jednotlivých složek ve zkoumané látce

Vzhledem k tomu, že většina důkazových reakcí kationtů i aniontů je spojena se vznikem málo rozpustných nebo nerozpustných sloučenin (tvoří sraženiny) a zároveň pro lepší orientaci ve vlastnostech anorganických sloučenin je níže připojen přehled jejich rozpustnosti.

Přehled rozpustnosti důležitějších anorganických solí.

Ve vodě rozpustná je většina solí amonných a solí kovů alkalických zemin.

Chloridy jsou vesměs snadno rozpustné ve vodě. Nerozpustné jsou pouze: AgCl, Hg₂Cl₂, Cu₂Cl₂, AuCl, PtCl₂. Ve studené vodě se špatně rozpouštějí PbCl₂ a TiCl₃, snadno však v horké vodě. Nerozpustné jsou také BiOCl, SbOCl, Sn(OH)Cl.

Sírany jsou většinou rozpustné ve vodě. Nerozpustné jsou: BaSO₄, PbSO₄. Málo rozpustné jsou: SrSO₄, Hg₂SO₄, Ag₂SO₄.

Sulfidy jsou většinou ve vodě nerozpustné. Rozpustné jsou pouze sulfidy kovů alkalických a kovů alkalických zemin.

Hydroxidy většiny kovů jsou ve vodě nerozpustné. Velmi dobře se rozpouštějí hydroxidy kovů alkalických (louhy), poněkud méně jsou rozpustné hydroxidy kovů alkalických zemin. V nadbytku louhu se rozpouštějí: Pb(OH)₂, Sb(OH)₃, Sn(OH)₂, Sn(OH)₄, Zn(OH)₂, Al(OH)₃, Cr(OH)₃. V amoniaku jsou rozpustné Ag₂O, Cu(OH)₂, Cd(OH)₂, Co(OH)₂, Ni(OH)₂, Mn(OH)₂, Zn(OH)₂.

Uhličitany jsou vesměs nerozpustné ve vodě, rozpouštějí se jen uhličitany alkalických kovů. Všechny se snadno rozpouštějí ve zředěných kyselinách. Hydrogenuhličitany (kyselé uhličitany) alkalických zemin jsou ve vodě rozpustné, ale jsou nestálé.

Jodidy jsou ve vodě rozpustné, kromě: AgI, Hg₂I₂, TlI, Cu₂I₂, PbI₂, HgI₂, BiI₃, AuI₃ a PdI₂.

Dusičnany, chlorečnany a chloristany jsou ve vodě dobře rozpustné, málo se rozpouští KClO₄.

Fosforečnany a arseničnany jsou vesměs nerozpustné ve vodě kromě solí alkalických kovů a solí amonných. Z nich soli lithné jsou málo rozpustné, zvláště za tepla. Všechny jsou rozpustné ve zředěných minerálních kyselinách. Výjimkou je fosforečnan a arseničnan zirkoničitý, které jsou nerozpustné ve zředěné kyselině chlorovodíkové.

Křemičitany jsou ve vodě nerozpustné kromě křemičitanů kovů alkalických, které tvoří koloidní roztoky, snadno vylučují gel kyseliny křemičité již působením vzdušného kyslíčnicku uhličitého nebo kyselin.

Fluoridy jsou ve vodě převážně nerozpustné s výjimkou fluoridů kovů alkalických, dále AgF a HgF₂.

Chromany rozpustné ve vodě jsou: soli alkalických kovů, dále chroman vápenatý, hořečnatý, měďnatý, manganatý, zinečnatý a železitý. Ostatní chromany jsou ve vodě nerozpustné.

Zásadité soli jsou pravidelně nerozpustné ve vodě. Snadno se rozpouštějí ve zředěných kyselinách.

KVALITATIVNÍ ANALÝZA ANORGANICKÝCH LÁTEK

V současnosti je kvalitativní analýza anorganických sloučenin založena na převedení těchto sloučenin do vodného roztoku, kdy dochází k disociaci sloučeniny na ionty. Vzniklé ionty (kationty, anionty) pak dokazujeme v roztoku analytickými reakcemi. Pokud analyzované látky ve vodě rozpustné nejsou, převádí se na jiné sloučeniny reakcí s kyselinami, hydroxidy příp. jinými sloučeninami, které již ve vodě rozpustné jsou.

Vzhledem k tomu, že dnes pracujeme s roztoky, hovoříme často o *analýze na mokré cestě*. Dřívější metody kvalitativní analýzy často pracovaly s pevným vzorkem (průbou), a proto se hovořilo o *analýze na suché cestě*. Mezi základní operace tohoto postupu patřilo např. zahřívání, příp. žihání vzorku v skleněné baničce a zjišťování produktů rozkladu, žihání vzorku na dřevěném uhlí, žihání vzorku v plameni (barvení plamene) a další.

Důkazy kationtů

Důkazy kationtů se provádějí skupinovými, selektivními a specifickými činidly. Analyzovaný vzorek se nejdříve rozdělí reakcí se sulfidem amonným (NH₄)₂S na skupinu nerozpustných sulfidů a hydroxidů těžkých kovů a skupinu rozpustných sulfidů. Po filtraci se filtrát vysráží uhličitane amonným. Vzniklé nerozpustné uhličitany se oddělí další filtrací (*schéma postupu 1*).

K dělení základního vzorku (průby) lze použít také nejdříve roztoky amoniaku NH₄OH a uhličitane amonného (NH₄)₂CO₃. Sraženina vzniklých nerozpustných uhličitánů se odfiltruje a použije k další analýze. K filtrátu přidáme sulfid amonný (NH₄)₂S, vzniklou sraženinu sulfidů odfiltrujeme a obě části (sraženinu i filtrát) použijeme k dokazování jednotlivých složek (*schéma postupu 2*).

Schematicky obě dělení znázorníme takto:

Schéma postupu 1

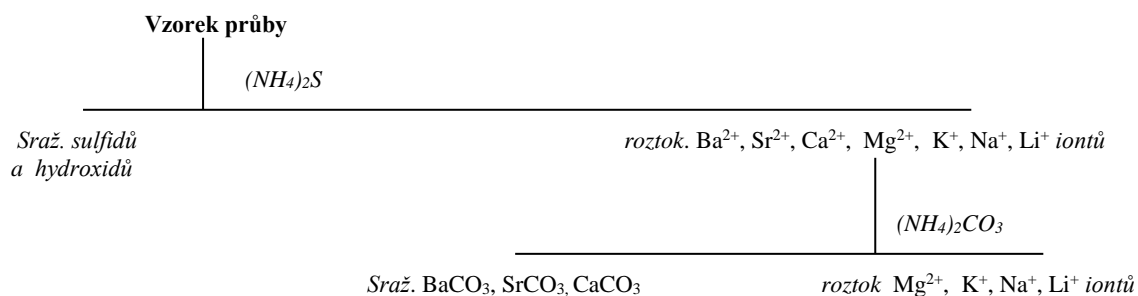
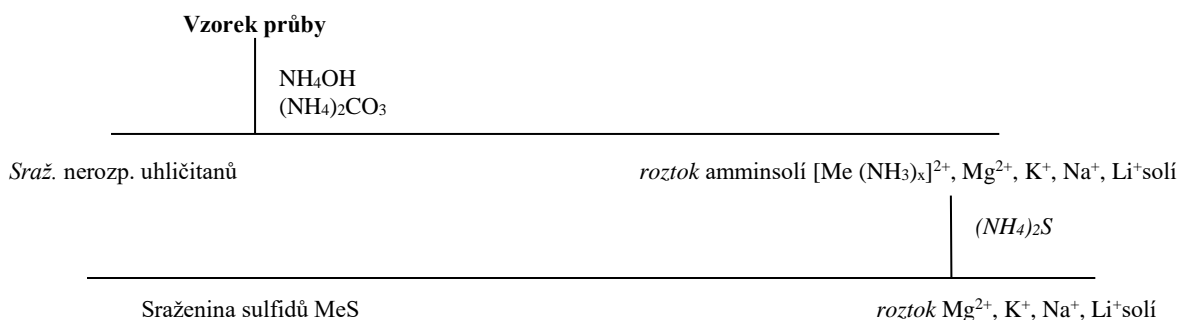


Schéma postupu 2



Výše uvedeným způsobem získáme skupiny iontů Mg²⁺, K⁺, Na⁺ a Li⁺, skupinu sraženin uhličitánů BaCO₃, SrCO₃, CaCO₃, případně některých dalších a skupinu sraženin sulfidů a hydroxidů. Všechny sraženiny se dají reakcí s zř. kyselinou dusičnou opatrně převést do roztoku a dále analyzovat.

Vedle uvedených skupin lze z průby oddělit jiné skupiny *skupina nerozp. chloridů* AgCl, (Hg₂Cl₂), PbCl₂; vzniká reakcí průby se zř. kys. chlorovodíkovou,

- *skupina nerozp. síranů* BaSO₄, SrSO₄, CaSO₄, PbSO₄; vzniká reakcí průby (filtrátu po nerozp. chloridech) s zř. kys. sírovou (1 : 3),
- skupina iontů, která zůstane v roztoku po oddělení nerozpustných chloridů a síranů – Hg²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, Al³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺. Tato skupina prvků se někdy označuje jako *hlavní skupina kationtů*.

Využitím dalších skupinových činidel, zejména ve skupině hlavních prvků, dále selektivních reakcí v jednotlivých skupinách a specifických reakcí pro jednotlivé ionty usuzujeme na přítomnost a dokazujeme jednotlivé ionty.

Kromě již zmíněných *činidel skupinových* – roztoky sulfidu amonného (NH₄)₂S, amoniaku NH₄OH (1 : 1), uhličitanu amonného (NH₄)₂CO₃ (10%ní roztok), kyseliny chlorovodíkové HCl a kyseliny sírové H₂SO₄ – používáme ještě další skupinová činidla. Jsou to zejména uhličitan sodný Na₂CO₃ (10%ní roztok), sirovodíková voda (nasyč. roztok H₂S), hydroxyd sodný NaOH (2 M roztok), chroman draselný K₂CrO₄ (0,1 M roztok), hydrogenfosforečnan sodný Na₂HPO₄ (0,1 M roztok) a jodid draselný KI (0,1 M roztok), někdy ještě octan sodný CH₃COONa (1 M roztok).

Jako *selektivní činidla* používáme v rámci dané skupiny často skupinová činidla. Tak např. ve skupině nerozpustných hydroxidů mohou být selektivním činidlem hydroxid sodný NaOH, který rozdělí skupinu na ionty, jejichž hydroxidy jsou či nejsou rozpustné v nadbytku hydroxidu. Podobně můžeme chápat hydroxid amonný NH₄OH. Podobně kys. chlorovodíková HCl může být selektivním činidlem pro skupinu sulfidů, jejímž působením se některé sulfidy rozpouštějí, jiné nikoli.

Jako příklady *specifických činidel* mohou posloužit např. kys. salicylová nebo rhodanid (thiokyanatan) amonný NH₄CNS pro důkaz iontů Fe³⁺, alizarin pro důkaz iontů Al³⁺, chroman draselný K₂CrO₄ pro důkaz iontů Ag⁺ nebo dimethylglyoxim v amoniak. prostředí pro důkaz iontů Ni²⁺.

Vzhledem k tomu, že jako činidla používáme látky obsahující amonný kationt NH₄⁺, je třeba každou průbu zkoušet na přítomnost tohoto iontu (viz níže - specifické reakce kationtů)

Pro shrnutí si uvedeme schematicky

Přehled postupu analýzy kationtů (podle Okáče)

Postup 1 Zkouška na ionty amonné NH ₄ ⁺	Postu 2 Zkouška na ionty amonné NH ₄ ⁺
1. Oddělení iontů Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺ , Na ⁺ , Li ⁺ sulfidem amonným v samostatném vzorku a rozdělení uhličitanem amonným na dvě skupiny: a) roztok iontů Mg ²⁺ , K ⁺ , Na ⁺ , Li ⁺ b) sraženina iontů Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺ , 2. a) Oddělení skupiny nerozpustných chloridů AgCl, PbCl ₂ , (Hg ₂ Cl ₂ , TlCl) zřed. kys. chlorovodíkovou, b) vysrážení nerozp. síranů BaSO ₄ , SrSO ₄ , CaSO ₄ , PbSO ₄ zřed. kys. sírovou. 3. a) skupinové reakce kationtů b) selektivní reakce kationtů po oddělení skupin. 4. Ověření výsledků.	1. Oddělení Mg ²⁺ , K ⁺ , Na ⁺ , Li ⁺ iontů v samostatném vzorku uhličitanem a sulfidem amonným. 2. a) Oddělení skupiny nerozpustných chloridů AgCl, PbCl ₂ , (Hg ₂ Cl ₂ , TlCl) zřed. kys. chlorovodíkovou, b) oddělení skupiny nerozp. síranů BaSO ₄ , SrSO ₄ , CaSO ₄ , PbSO ₄ zřed. kys. sírovou. 3. a) skupinové reakce kationtů b) selektivní reakce kationtů po oddělení skupin. 4. Ověření výsledků.

Některé selektivní a specifické reakce kationtů

Ag⁺: + OH⁻ → tmavě hnědá sraž, Ag₂O, nerozp. v nadbytku alkal. hydroxidu, rozp. v amoniaku (roztok NH₃),
+ Cl⁻ → AgCl ↓, v neutr. prostředí bílá, dobře rozp. ve zř. NH₃ na bezb. roztok [Ag(NH₃)₂]Cl,
+ Br⁻ → AgBr ↓, nažloutlá, málo rozp. ve zř. NH₃,
+ I⁻ → AgI ↓, žlutá, nerozp. ve zř. NH₃, rozp. v konc. NH₃.

Pb²⁺: + OH⁻ → Pb(OH)₂ ↓, bílá, rozp. v nadb. konc. NaOH, nerozp. v amoniaku NH₃,
+ Cl⁻ (roztok NaCl) → PbCl₂ ↓, bílá, rozp. v horké vodě,
+ I⁻ → PbI₂ ↓, žlutá, slabě rozp. v horké vodě (zkoušíme slabou sraž. PbI₂),
+ CO₃²⁻ → PbCO₃ ↓, bílá, rozp. v zř. HNO₃ (ne v HCl nebo H₂SO₄).

Cu²⁺: - roztoky jsou světle modré – není specifický znak,
+ OH⁻ → Cu(OH)₂ ↓, modrá, nerozp. v nadb. NaOH, rozp. v amoniaku NH₃ za vzniku tmavomodrého tetraamminměďnatého iontu [Cu(NH₃)₄]²⁺,
+ KI → Cu₂I₂ ↓ + I₂ (žlutohnědá sraž. Cu₂I₂, I₂ po zředění na světle žlutý roztok prokážeme škrobovým mazem, vzniká modrý roztok),
+ K₄[Fe(CN)₆] → Cu₂[Fe(CN)₆] červenohnědá sraž. komplexní soli zv. *hačetova hněd*, je rozpustná v amoniaku na modrý roztok.

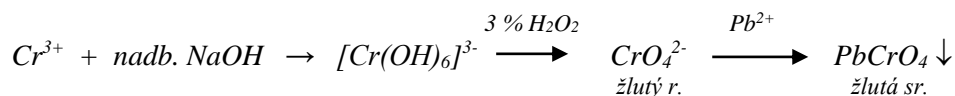
Cd²⁺: + OH⁻ → Cd(OH)₂ ↓, bílá, nerozp. v nadb. OH⁻, rozp. v amoniaku na [Cd(NH₃)₄]²⁺ sůl,
+ H₂S nebo + (NH₄)₂S → CdS ↓, sytě žlutá sraž.

Al³⁺: + OH⁻ → Al(OH)₃ ↓, bílá, rozp. v nadb. NaOH na [Al(OH)₄]⁻, nerozp. v amoniaku,
+ alizarin (1% alkohol. roztok) → cihlově červená sraž.,
Provedení na filtr. papíře: kapka roztoku Al³⁺ soli + kapka rozt. alizarinu + páry amoniaku.
Vznikne *fialová* skvrna, která nad párami kys. octové se zbarví *cihlově červeně*, (pozn.: zkoušíme v párách NH₃ vždy nad roztokem v lahvičce),
+ (NH₄)₂S → Al₂S₃, který hydrolyzuje na bílou sraž. Al(OH)₃ ↓.

Cr³⁺: - čerstvě připravené roztoky jsou zelené, později mění barvu na fialovou (ve zředěných roztocích není zbarvení patrné),
+ OH⁻ → šedozeleň sraž. Cr(OH)₃, je rozp. v nadb. alkal. hydroxidu na světle zelený chromitan [Cr(OH)₆]³⁻, rozp. v konc. amoniaku,
+ (NH₄)₂S → Cr₂S₃, který hydrolyzuje na Cr(OH)₃ ↓, špinavě zelená sraž.

oxidace na chromany :

Cr³⁺ + nadb. NaOH (vzniká sraž. se rozpustí na zelený chromitan), + 1-2 kapky 3 % H₂O₂ (možno mírně zahřát) vzniká žlutý roztok + Pb²⁺ vzniká žlutá sraženina PbCrO₄.



Fe²⁺: - čerstvě připravené roztoky jsou světle zelené, později mění barvu na rezavě hnědou,
+ OH⁻ → Fe(OH)₂ ↓ - zelená sraž. na vzduchu se oxyd. na hnědou sraž. Fe(OH)₃, v nadb. OH⁻ nerozp.,
+ NH₄OH → slabá sraž. bílého Fe(OH)₂, časem roztok nebo sraž. hnědne, vylučuje se hnědý nerozp. Fe(OH)₃,
+ K₃[Fe(CN)₆] → modrá sraž. berlinské modři (velmi citlivá reakce),
+ dimethylglyoxim (v amoniakálním prostředí) vzniká červený roztok, (citlivá reakce, podobnou reakci dávají ionty Ni²⁺, Cu²⁺, Co²⁺).

Fe³⁺: + OH⁻ → hnědá sraž. Fe(OH)₃, nerozp. v nadb. OH⁻ (rozdíl od Al³⁺ a Cr³⁺),
+ amoniak → vzniká hnědá sraž. Fe(OH)₃, nerozp. v nadb. amoniaku,
+ K₄[Fe(CN)₆] → modrá sraž. berlinské modři,
+ SCN⁻ (rhodanid draselný nebo amonný) → intenzivně červené zbarvené roztoky rhodanidu železitého [Fe(SCN)₆Fe] (citlivá reakce),
+ I⁻ (KI) → vylučuje se volný jod I₂, který lze po zředění dest. vodou dokázat škrobovým mazem (roztok zmodrá)



+ kyselina salicylová → fialové roztoky (intenzita zbarvení stoupá s konc. roztoku).

Co²⁺: - roztoky rozpustných solí jsou podle koncentrace růžové až červenofialové,
 + OH⁻ → modrá sraž. zásaditých solí, dalším přidáním hydroxidu zružoví (vznik Co(OH)₂). Ten se na vzduchu pomalu, rychleji účinkem ox. č. (H₂O₂, Br₂ voda) oxiduje na hnědý Co(OH)₃,

$$Co^{2+} + OH^- \rightarrow \text{sraž. modré zás. soli} \rightarrow \text{růžová sraž. } Co(OH)_2 \xrightarrow{\text{ox. č.}} \text{hnědá sraž. } Co(OH)_3$$

 + roztok nebo pevný KNO₂ → po chvíli žlutá sraž. kompl. soli K₃[Co(NO₂)₆],

$$Co^{2+} + 7NO_2^- + 2H^+ + 3K^+ \longrightarrow K_3[Co(NO_2)_6] \downarrow + NO + H_2O$$

Ni²⁺: - vodné roztoky rozpustných solí jsou zelené až zelenomodré,
 + OH⁻ → zelená ↓ Ni(OH)₂, nerozp. v nadbytku hydroxidu, je rozp. v amoniaku na fialově modré roztoky [Ni(NH₃)₆]²⁺ solí,
 + K₃[Fe(CN)₆] → žlutá sraž. kompl. soli,
 + dimethylglyoxim (v amoniakálním prostředí) → objemná, červená, krystalická sraž., nerozp. v amoniaku. Reakce je známá jako *Čugajevova reakce*, je velmi citlivá),
Provedení: vzorek + roztok činidla (dimethylglyoxim) + po kapkách zř. amoniak až je jeho zápach ze zkumavky zřetelně rozeznatelný.

Mn²⁺: + OH⁻, amoniak → bílá až narůžovělá ↓ Mn(OH)₂, na vzduchu hnědne a mění se na ↓ Mn(OH)₃

$$2Mn(OH)_2 + O + H_2O \leftrightarrow 2Mn(OH)_3 \downarrow$$

 + (NH₄)₂S → narůžovělá sraž. MnS,
 + KIO₄ → v kys. prostředí a po zahřátí se bezb. roztok Mn²⁺ iontů zbarví fialově; oxidací vznikají ionty MnO₄⁻ (citlivá reakce).

Zn²⁺: + H₂S nebo (NH₄)₂S → bílá sraž. ZnS,
 + OH⁻ nebo amoniak → bílá sraž. Zn(OH)₂, rozp. v nadbytku hydroxidu,

$$Zn(OH)_2 \downarrow + 2OH^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}/aq/$$

$$Zn(OH)_2 \downarrow + 4NH_3 \rightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+}/aq/ + 2OH^-$$

Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺: + OH⁻ → bílé sraž. hydroxidů Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂, nerozp. v nadb. OH⁻, rozp. v HCl,
 + SO₄²⁻ → bílé sraž. síranů CaSO₄, SrSO₄, BaSO₄, jejich rozpuštěnost ve vodě zleva doprava klesá, což se projeví intenzitou a sytostí sraženin,
 + (NH₄)₂(COO)₂ (šťavelan amonný) → bílé sraž. šťavelanů Ca(COO)₂, Sr(COO)₂, Ba(COO)₂, jejich rozpuštěnost ve vodě zleva doprava stoupá, což se projeví intenzitou a sytostí sraženin.

Poznámka: není-li rozdíl v intenzitě a sytosti vzniklých sraženin zřejmý, vzorky iontů zředit vodou (1:1, 1:2, 1:3 atd.) až je rozdíl patrný.

Plamenové zkoušky – provedení: očištěný Pt drátek tj. několikrát ponořený do konc. HCl a vyžeháný tak, aby nebarvil plamen, ponoříme do roztoku zkoumané látky a opatrně vsuneme do nesvítivého plamene Bunsenova kahanu. Podle zbarvení plamene usuzujeme na přítomnost daných kationtů.

Zbarvení plamene: ionty Ca ²⁺ - cihlově červeně	}	orientační zkouška
ionty Sr ²⁺ - červeně		
ionty Ba ²⁺ - zeleně		

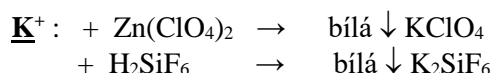
Poznámka: negativní výsledek orientační zkoušky není důkazem, že látka dané ionty neobsahuje.

Kovy alkalické (Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺) a ion amonný NH₄⁺ - jejich soli jsou až na některé výjimky rozpustné ve vodě, proto se běžnými sražecími reakcemi nedají zjistit. Od ostatních kationtů se proto ze vzorku oddělí reakcí s uhličitánem sodným nebo amonným (po předchozí zkoušce na ionty NH₄⁺). Vzniklé sraženiny nerozpustných uhličitánů se odfiltrují a ionty alkalických kovů je možné dokazovat ve filtrátu. Zbylé sraženiny na filtru rozpustíme v HCl a po neutralizaci lze postupovat dál v důkazu ostatních kationtů.

Některé reakce:

NH₄⁺: + tetrajodortuřnatan draselný K₂[HgI₄] (Nesslerovo činidlo) → vznik červenohnědého roztoku nebo sraženiny (u konc. roztoků), reakce je velmi citlivá.

(Provedení: ke zkoumanému *kapalnému* vzorku přidáme 1-2 kapku činidla. *Pevnou* látku lze po smíchání se sodou zahřívát. Uvolněný amoniak se projeví zápachem a zjistíme jej čichem nebo Nesslerovým činidlem na skleněné tyčince).



Zbarvení plamene: (orientační zkouška)

ionty K^+ : - barví plamen světle *fialově* (je nutno sledovat přes modré kobaltové sklo !!!)

ionty Na^+ : - barví plamen sytě *žlutě*,

ionty Li^+ : - barví plamen intenzivně *karmínově*,

ionty Rb^+ , Cs^+ : - soli rubidné barví plamen *fialově*, soli cesné *modře*.

- ve vodě jsou špatně rozpustné *chloristany*, *chloroplaticity*, *fluorokřemičitany* a *fluoroboritany* alkalických kovů.

Poznámka: Přehled reakcí kationtů – tabulka – viz příloha

Důkazy aniontů

Několik úvodních poznámek k důkazu aniontů.

Důkazy aniontů jsou založené především na rozdílných rozpustnostech solí barnatých a stříbrných (někdy olovnatých a vápenatých) ve vodě, v kys. dusičné, příp. v kys. octové. Kromě toho se často využívá u některých aniontů jejich redoxních vlastností. Skupinovými činidly jsou hlavně 0,05 molární roztok $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ nebo BaCl_2 a 0,1 molární roztok AgNO_3 . Pro zjišťování redoxních vlastností aniontů používáme 0,1 molární roztok KMnO_4 , zř. roztok jodu a 0,1 molární roztok KI .

1. Před vlastní analýzou se provádí v roztoku průby vždy **orientační zkoušky** na :

a) **důkaz aniontů těkavých kyselin:**

Provedení: vzorek + 1 ml zř. kyselinou sírovou (1 M) H_2SO_4 – všímáme si uvolňovaných plynů :

- za studena i za tepla:

CO_3^{2-} : CO_2 (perlení, s kapkou $\text{Ba}(\text{OH})_2$ na tyčince bílá sraženina),

SO_3^{2-} : SO_2 – charakteristický ostrý dráždivý zápach,

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: SO_2 a roztok se kalí světle žlutě uvolněnou sírou,“

S^{2-} : H_2S - charakteristický zápach po zkažených vejcích,

NO_2^- : NO_2 - charakteristický dráždivý zápach, hnědý plyn.

b) **důkaz aniontů s oxidačními nebo redukčními schopnostmi.** Zjišťujeme je

α) reakcí s roztokem 0,1 M KMnO_4 v kys. prostředí

β) roztokem jodu v kys. prostř. zř. HCl ,

γ) roztokem KI ($c = 0,1 \text{ M}$).

Provedení přehledně:

ad α) **vzorek + kapka zř. H_2SO_4 + po kapkách 0,1 M KMnO_4** – odbarvuje-li se vzorek, mohou být přítomné ionty s redukčními schopnostmi – SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, S^{2-} , Br^- , I^- , NO_2^- ,

ad β) **vzorek + kapka zř. roztoku jodu + kapička škrobového mazu.** Nevzniká-li modré zbarvení roztoku mohou být přítomné aniony s redukčními schopnostmi: SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, S^{2-} ,

ad γ) **vzorek + kapka škrobového mazu + kapka 0,1 M r. KI + zrníčko NaHCO_3 .** Zbarví-li se roztok modře, mohou být přítomné aniony s oxidačními schopnostmi – CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, NO_2^-

Poznámka: negativní výsledek orientační zkoušky není rozhodující pro jednoznačné určení nepřítomnosti daného iontu.

2. Základní reakce aniontů se skupinovými činidly – roztoky AgNO_3 a BaCl_2 (nebo $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)

Základními reakcemi jsou myšleny skupinové a selektivní reakce aniontů s ionty Ag^+ (činidlo je 0,1 M roztok AgNO_3) a s ionty Ba^{2+} (činidlem je 0,05 M roztok $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ nebo BaCl_2). Vzniklé sraženiny se liší svoji rozpustností ve vodě, zř. HNO_3 , příp. kys. octové.

Shrnutí výsledků reakcí aniontů se skupinovými činidly (bod 2). přehledně:

I. **soli Ag^+ nerozpustné** ve zř. HNO_3 : Cl^- , Br^- , I^- , CNS^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, S^{2-} ,

II. **soli Ba^{2+} nerozpustné** ve H_2O :

a) PO_4^{3-} , BO_2^- , SiO_3^{2-} , CO_3^{2-}

b) SO_4^{2-} - *nerozp. také v zř. HNO_3*

c) CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - *nerozp. také v zř. kys. octové (HAc),*

Soli Ag^+ výše uvedených iontů jsou málo rozpustné ve vodě, snadno se rozpouští ve zř. kys. dusičné.

III. Ostatní anionty – NO_3^- , NO_2^- - jsou rozpustné ve vodě.

3. Překážkou při stanovení anionů je přítomnost těžkých kovů. Proto je odstraňujeme

- vařením s roztokem Na_2CO_3 a vzniklé sraženiny uhličitanů odfiltrujeme (filtrát dále analyzujeme),
- promytím iontoměničem (katexem).

4. Roztoky pro zkoumání anionů **musí** být přesně neutrální, proto zásadité roztoky po vysrážení kationů těžkých kovů sodou opatrně neutralizujeme zř. HNO_3 . **Proto** nutno předem zkoumat vzorek na přítomnost iontů NO_3^- !!).

Některé selektivní a specifické reakce aniontů

SO_4^{2-} : + Ba^{2+} \longrightarrow bílá sraženina BaSO_4 **nerozp.** v kyselinách (HCl , H_2SO_4),

+ Sr^{2+} nebo Ca^{2+} \longrightarrow bílé sraženiny SrSO_4 nebo CaSO_4 .

Z porovnání intenzity vzniklých sraženin je patrné, že rozpustnost výše uvedených síranů stoupá (roste) v řadě **$\text{BaSO}_4 \longrightarrow \text{SrSO}_4 \longrightarrow \text{CaSO}_4$** (nejvíce rozpustný). Je to obrácená posloupnost než u šřavelanů.

+ $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \longrightarrow$ bílá sraž. PbSO_4 rozp. v konc. NaOH za vzniku olovnatanu sodného $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$ a v konc. H_2SO_4 za vzniku $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$,

SO_3^{2-} : + zř. $\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{SO}_2 \uparrow$, bezb. plyn štiplavého zápachu,

+ nitroprusid sodný $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}]$ (roztok) \longrightarrow roztok červeného zbarvení

Provedení: nas. roztok $\text{ZnSO}_4 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \longrightarrow \text{Zn}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow$, přidáme nas. r. nitroprusidu sodného. Bílá sraž. se zbarví červeně.

+ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \longrightarrow \text{SrSO}_3 \downarrow$, bílá (rozdíl od $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), nerozp. v HAc ,

+ roztok $\text{I}_2 \longrightarrow$ roztok se odbarvuje, neutrální roztok se mění na kyselý
 $\text{SO}_3^{2-} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+$

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: + zř. $\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{SO}_2 \uparrow + \text{S} \downarrow$ (žlutý zákal) – rozdíl od SO_3^{2-}

+ $\text{AgNO}_3 \longrightarrow \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (bílá \downarrow , tmavne, černá) $\longrightarrow \text{Ag}_2\text{S}$ (černá \downarrow) – rozdíl od SO_3^{2-}

+ roztok $\text{I}_2 \longrightarrow$ roztok se odbarvuje, neutrální roztok nemění svoje pH (rozdíl od SO_3^{2-}),

+ $\text{FeCl}_3 \longrightarrow$ fialový zbarvení, které po chvíli zmizí.

CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: + $\text{AgNO}_3 \longrightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4$ (červenohnědá \downarrow), rozp. v HCl , HNO_3 , NH_3

+ 3 % H_2O_2 a slabě se okyselí kys. sírovou \longrightarrow modrý nestálý roztok

+ octan olovnatý \longrightarrow žlutá sraž. chromanu olovnatého, rozp. ve zř. kyselinách a v NaOH .

PO_4^{3-} : + $\text{Fe}^{3+} \longrightarrow \text{FePO}_4 \downarrow$, nažloutlá, po přidání kapky NaOH se sraž. prohloubí,

+ molybdenan amonný v prostředí kys. dusičné \longrightarrow žlutá sraž. (někdy i po chvíli – podle koncentrací PO_4^{3-} iontů) fosfomolybdenanu amonného $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$,

$\text{PO}_4^{3-} + 12\text{MoO}_4^{2-} + 3\text{NH}_4^+ + 24\text{H}^+ \longrightarrow (\text{NH}_4)[\text{P}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})] + 12\text{H}_2\text{O}$

+ soluce hořečnatá (roztok $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) \longrightarrow bílá sraž. fosforečnanu hořečnatu-amonného $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (sražení lze urychlit třením stěn zkumavky skleněnou tyčinkou).

BO_2^- : + Ba^{2+} (jen z konc. roztoků) $\longrightarrow \text{Ba}(\text{BO}_2)_2 \downarrow$ bílá sraž.

+ Ag^+ (jen z konc. roztoků) $\longrightarrow \text{AgBO}_2 \downarrow$ nažloutlá sraž.

SiO_3^{2-} : + zř. HCl (po kapkách) \longrightarrow rosolovitý gel kys. křemičité.

CO_3^{2-} : + zř. H_2SO_4 nebo $\text{HCl} \longrightarrow \text{CO}_2 \uparrow$, bezbarvý plyn ve formě bublinek, kapka roztoku $\text{Ba}(\text{OH})_2$ na skleněné tyčince se barví bíle vysráženým BaCO_3 .

Cl^- : + konc. H_2SO_4 (za tepla) $\longrightarrow \text{HCl} \uparrow$, štiplavý plyn, kapka roztoku NH_3 na skleněné tyčince uvolňuje bílé páry NH_4Cl ,

+ $\text{Ag}^+ \longrightarrow \text{AgCl} \downarrow$, bílá sraž., rozp. ve zř. amoniaku, na vzduchu černá.

Br⁻: + konc. H₂SO₄ (za tepla) → HBr↑, štiplavý plyn a hnědé páry Br₂,
 + konc. H₂SO₄ + MnO₂ (za tepla) → hnědé páry Br₂,
 + chlorová voda → vylučuje se brom (nažloutlý roztok), který lze vytřepat do sirouhlíku nebo chloroformu.

I⁻: + konc. H₂SO₄ → fialové páry jodu,
 + chlorová voda nebo 10% roztok chloraminu → vylučuje se jod (nažloutlý až hnědý roztok), který lze vytřepat do sirouhlíku nebo chloroformu (fialová vrstva). Jod se dá rovněž dokázat škrobovým mazem (barví se modře).

SCN⁻: + FeCl₃ → červeně zbarvený roztok thiokyanatanu železitého Fe(SCN)₃,
 + CuSO₄ → v neutr. prostř. a v přítomnosti pyridinu vzniká smaragdově zelená až černá sraž. měďnaté soli Cu(SCN)₂,
 + NaNO₂ → vzniká červený roztok, jehož zbarvení po povaření mizí.

[Fe(CN)₆]⁴⁻: + Ag⁺ → Ag₄[Fe(CN)₆]↓, bílá sraž., špatně rozp. v amoniaku, po promytí přidání rozt. FeCl₃ bílá sraženina zmodrá (rozdíl od AgCl),
 + Fe³⁺ → modrá sraž. berlinské modři,
 + Cu²⁺ → hnědá sraž., špatně rozp. v zřed. HAc.

[Fe(CN)₆]³⁻: + AgNO₃ → sraž. Ag₃[Fe(CN)₆], snadno rozp. v amoniaku NH₃ (rozdíl od [Fe(CN)₆]⁴⁻)
 + Fe²⁺ → modrá sraž. berlinské modři,
 + FeCl₃ → hnědočervené zbarvení roztoku,
 + KI v kys.prostř. → uvolňuje se jod I₂, který lze vytřepat do chloroformu nebo dokázat škrobovým mazem (rozdíl od [Fe(CN)₆]⁴⁻).

S²⁻: + zř. HCl nebo H₂SO₄ → uvolňuje se H₂S, plyn charakteristického zápachu,
 + octan olovnatý (možno použít indik. papírek) → černá sraženina PbS,
 + roztok jodu → roztok se odbarvuje, vzniká bílý zákal vyloučené síry (jodid neoxiduje na jod, sulfid se oxiduje na síru),
 + nitroprusid sodný → v zás. prostředí červenofialové zbarvení roztoku, které při okyselení mizí,
 Jinak viz. Tabulka kationů – reakce kovových kationů s H₂S (kys. prostředí) a s (NH₄)₂S (zás. prostř.).

NO₂⁻: + kapka KMnO₄ → v H⁺ vzniká fialový roztok se odbarví,
 + kapka KI (H⁺) → vylučuje se jod, roztok se barví žlutohnědě, důkaz škrobovým mazem
 + KSCN (H⁺) → červený roztok,
 + soli Co²⁺ a K⁺ (HAc) → žlutá sraž. Fischerovy soli K₃[Co(NO₂)₆],
 + difenylamin v konc. kys. sírové → intenzivně modrý roztok (**velmi citlivá reakce**), (viz NO₂⁻),
 + [Fe(CN)₆]⁴⁻ → v prostř. (HAc) vzniká intenzivně žlutý roztok,
 + soli amonné (za tepla) → uvolňuje se plynný dusík N₂ ve formě hojných bublinek.

NO₃⁻: + soli Fe²⁺ → oxidují se na soli Fe³⁺ (probíhá z konc. roztoků nebo pevného vzorku).
 Provedení: zkoumaný dusičnan se rozpustí v malém množství vody, přidá se konc. roztok FeSO₄ a opatrně podvrství v nakloněné zkumavce konc. kys. sírovou. Za přítomnosti dusičnanů se vytvoří na styčné ploše temně hnědý prstenec (neprotřepávat !!). Podobně reagují i ionty NO₂⁻,
 + difenylamin v konc. kys. sírové → intenzivně modrý roztok.
 Provedení: k roztoku činidla přidáme kapku zkoumaného roztoku. Vznikne intenzivně modře zbarvený roztok.

C₂O₄²⁻ (šřavelany, oxaláty):
 + KMnO₄ v H⁺ prostř. → odbarvování roztoku (někdy až po chvíli nebo možno zahřát),
 + CaCl₂ → CaC₂O₄, bílá sraž. snadno rozp. minerálních kyselinách, nerozp. v kys. octové.

Poznámka: Přehled reakcí aniontů – tabulka – viz příloha

Laboratorní úlohy pro kvalitativní analýzu kationtů a aniontů

Úloha č. 1. Typy analytických reakcí

Účelem úlohy je demonstrace základních typů reakcí používaných v analytické chemii.

Provádíme ve zkumavkách s množstvím roztoku asi 1 ml.

Postup:

Proveďte zadané reakce, popište charakteristické pozorované změny, zařaďte je, zapište rovnicemi:

- k roztoku kys. chlorovodíkové přidáme kapku methylované a po kapkách roztok NaOH až proběhne barevná změna.
- K roztoku NaOH přidáme fenolftalein a po kapkách přidáváme zředěnou kyselinu sírovou do barevné změny roztoku.
- Do roztoku chloridu barnatého přidáváme po kapkách zředěnou kyselinu sírovou.
- K roztoku dusičnanu olovnatého přidáváme po kapkách roztok KI. Vzniklou sraženinu zahřejeme (změna), poté ochladíme po studenou vodou (změna).
- K malému množství vody přidáme bezvodý síran měďnatý.
- Vysrážíme chlorid stříbrný AgCl reakcí roztoků dusičnanu stříbrného AgNO₃ a chloridu sodného NaCl. K malému množství sraženiny přidáváme za stálého protřepávání zředěný amoniak. Podobné reakce lze provést s sraženinami AgBr a AgI, které připravíme obdobně jako AgCl. Pozorujte zároveň změny rozpustnosti halogenidů stříbrných v NH₃.
- K roztoku modré skalice (možno využít produkt z úlohy e)) přidáme malé množství konc. amoniaku (barevná změna).
- Roztok peroxidu vodíku (asi 3 %-ní) okyselíme mírně zř. kys. sírovou a přidáváme po kapkách asi 0,01 molární roztok KMnO₄ až do výrazné změny zbarvení.
- Do dvou zkumavek dáme roztok síranu železnatého, okyselíme mírně zř. kys. sírovou a po malých dávkách přidáváme
do 1. zk.) roztok dichromanu draselného K₂Cr₂O₇, do 2.zk.) roztok asi 0,01 molárního KMnO₄
až proběhnou charakteristické barevné změny.
- K roztoku jodidu draselného ve vodě, okyseleného kyselinou sírovou, přidáme malé množství peroxidu vodíku (asi 1%-ní) až se roztok zbarví vyloučeným jodem. Objem rozdělíme do dvou zkumavek.
1. zk.) roztok v první zkumavce zalkalizujeme NaOH, přidáme 2 –3 kapky škrobového mazu a přidáváme po kapkách roztok thiosíranu sodného Na₂S₂O₃.
2. zk.) roztok v druhé zkumavce mírně okyselíme kyselinou chlorovodíkovou, přidáme 2 –3 kapky škrobového mazu a přidáváme po kapkách roztok siřičitanu sodného Na₂SO₃.
- Do roztoku modré skalice ponoříme čistý železný hřebík. Po chvíli (asi 30 minut) pozorujeme změnu.

Poznámka: Počet a typy reakcí určí vyučující

Do protokolu uveďte:

- typ reakce (např. acidobázická, redoxní apod.),
- vyčíslenou stechiometrickou i iontovou rovnicí,
- slovní znění iontové rovnice.

Úloha č. 2.: Sestavení tabulky reakcí kationtů

Úkol: proveďte postupně reakce určených kationtů se stanovenými činidly. Z výsledků pozorování sestavte tabulku. Barevně znázorněte příslušná políčka, příp. poznamenejte rozpustnost v kyselině, v nadbytku činidla apod. Rovnicemi zapište libovolných 10 reakcí tak, aby byly zastoupeny alespoň dvě z každého typu reakcí. Bližší informace viz učebnice.

Určované kationty: stříbrné, olovnaté, měďnaté, kademnaté, hlinité, chromité, železité, železnaté, kobaltnaté, nikelnaté, manganaté, zinečnaté, barnaté, strontnaté, vápenaté.

Činidla: roztok kys. chlorovodíkové (1:1), roztok kys. sírové (1:3), roztok sirovodíku, siřičitanu amonného, 0,1 M NaOH, amoniak (1:1), 10 %-ní roztok hydrogenufosforečnanu sodného Na₂HPO₄, 10 %-ní roztok KI, uhličitanu sodného a chromanu draselného.

Poznámka: reakce provádíme ve zkumavkách tak, že k 1 ml vzorku (anion) přidáváme po malých dávkách činidlo až proběhne reakce (vizuální změna – vznik sraženiny, změna barvy, rozpuštění sraženiny apod.)

Do protokolu uveďte:

- stručný postup práce
- iontové rovnice 10 libovolných reakcí tak, aby byly zastoupeny alespoň dvě z každého typu reakcí

Nutnou a nedílnou součástí protokolu je vypracovaná tabulka reakcí kationtů.

Úloha č. 3: Sestavení tabulky reakcí aniontů

Úkol: proveďte postupně reakce určených aniontů se stanovenými činidly. Ze zjištěných pozorování sestavte tabulku. Barevně znázorněte příslušná políčka, příp. poznamenejte rozpustnost v kyselině, v nadbytku činidla apod. Rovnicemi запиšte libovolných 10 reakcí tak, aby byly zastoupeny alespoň dvě z každého typu reakcí. Bližší informace viz učebnice.

Určované anionty: *sírany, chromany, siřičitany, thiosírany (sírnatany), fosforečnany, boritany, křemičitany, uhličitany, chloridy, bromidy, jodidy, hexakynoželesnatany, hexakynoželeszitany, sulfidy, rhodanidy (thiokanatany) CNS, dusitany, šťavelany (organické)*

Činidla: 10%-ní roztoky BaCl₂, AgNO₃, KI, velmi zřed. roztok KMnO₄, roztok jodu v KI, dále asi 10%-ní roztoky kyseliny chlorovodíkové, sírové a dusičné, roztok amoniaku v poměru 1 : 1, 10%-ní roztok NaOH, 2 M roztok kys. octové (HAc).

Postup: K cca 1 ml roztoku vzorku (zkoumaného aniontu) přidáváme po malých dávkách činidlo až proběhne reakce (vizuální změna – vznik sraženiny, změna barvy, rozpuštění sraženiny apod.)

Pozorování zaznamenáme do předem připravené provizorní tabulky v sešitě.

Do protokolu uvedeme:

1. stručný postup práce
2. iontové rovnice 10 libovolných reakcí tak, aby byly zastoupeny alespoň dvě z každého typu reakcí

Nutnou a nedílnou součástí protokolu je vypracována tabulka reakcí aniontů.

Důkaz neznámých vzorků

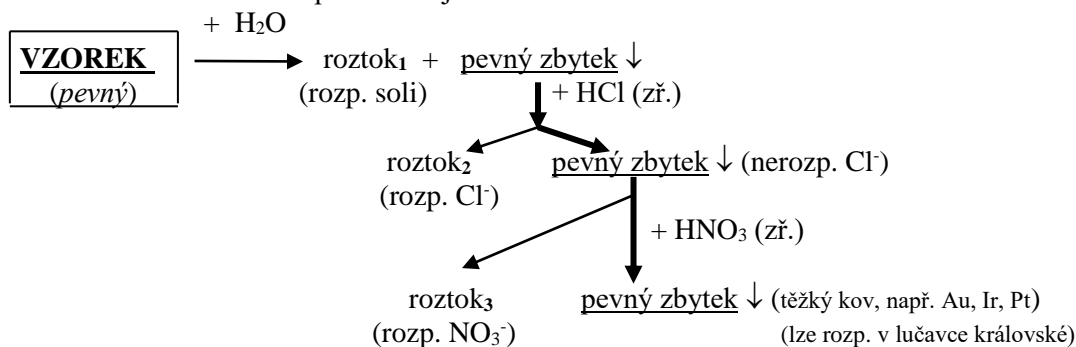
1. Důkaz neznámých kationtů

Několik obecných poznámek pro postup při důkazu kationtů v neznámém vzorku.

Je-li analyzovaný vzorek pevný, musíme jej nejdříve převést do roztoku. Lze to provést rozpouštěním

- a) ve vodě,
- b) ve zřed. kys. chlorovodíkové,
- c) ve zřed. kys. dusičné.

Roztoky vzniklé při jednotlivých reakcích je nutno vždy odfiltrovat. Jednotlivé ionty lze zjišťovat v dílčích filtrátech. Postup znázorňuje níže uvedené schéma:



roztok₁ obsahuje rozpustné soli NH₄⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, dále rozpustné chloridy a dusičnany Mg²⁺, kovů alkalických zemin a těžkých kovů (jsou-li ve vzorku přítomné),

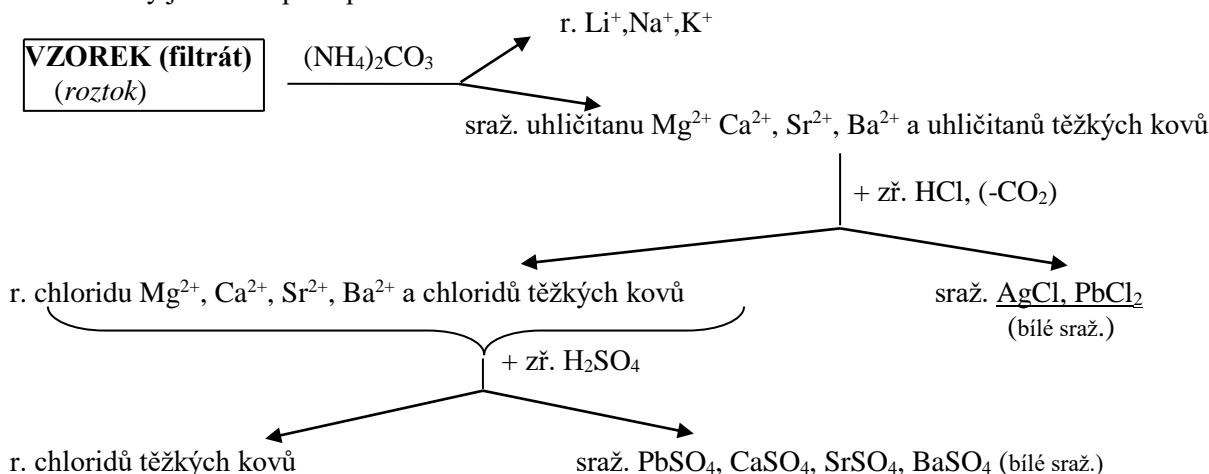
roztok₂ obsahuje rozpustné chloridy těžkých kovů a chlorid Mg²⁺,

roztok₃ obsahuje rozpustné dusičnany těžkých kovů.

Kapalný vzorek, obsahující možné kationy obecně analyzujeme takto:

1. zkoušíme na přítomnost NH₄⁺ iontů, (většina činidel jsou amonné soli)
2. reakcí vzorku s (NH₄)₂CO₃ oddělíme ionty Mg²⁺, ionty kovů alkalických zemin a ionty těžkých kovů od skupiny kovů alkalických (Li⁺, Na⁺, K⁺); vznikají sraž. uhličitany Mg²⁺, kovů alkalických zemin a těžkých kovů – po odfiltrování se rozpustí zř. HCl),
3. reakcí vzorku s ionty Cl⁻ (zř. HCl) oddělíme ionty Ag⁺ a Pb²⁺ (jako sraženiny AgCl a PbCl₂) a reakcí vzorku s ionty SO₄²⁻ (zř. H₂SO₄) oddělíme ionty Pb²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ (jako sraž. síranů),
4. v jednotlivých roztocích (filtrátech) dokazujeme jednotlivé kationy skupinovými, selektivními, příp. specifickými činidly.

Schematicky je možné postup znázornit takto:



2. Důkaz neznámých aniontů.

Několik obecných poznámek pro postup při důkazu aniontů v neznámém vzorku.

Poznámka 1: Anionty dokazujeme v roztoku, proto z neznámého vzorku (průba) je nutno odstranit kationty těžkých kovů a kovů alkalických zemin. Toho lze docílit **sražením**, tj. přidáním ke zkoumanému roztoku **1 M roztok sody** (uhličitan sodný) až je roztok alkalický a dokud vzniká sraženina. Roztok po zahřátí a povaření (asi 5 – 10 min) přefiltrujeme, filtrát promyjeme malým množstvím vody. Je-li vzniklý roztok zásaditý, neutralizujeme jej zřed. kys. dusičnou. Neutrální roztok můžeme dále použít k důkazu aniontů.

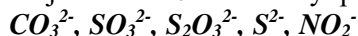
Protože úprava vzorku se provádí sodou a pak HNO₃ je nutné původní roztok zkoušet na přítomnost uhličitanů (např. zř. kyselinou HCl nebo HNO₃) a dusičnanů (difenylaminem). Často ještě zkoušíme na přítomnost iontů SO₄²⁻ přidáním roztoku BaCl₂ nebo Ba(NO₃)₂.

Poznámka 2: důkazové aniontů reakce provádíme ve zkumavkách tak, že k 1 ml vzorku (anion) přidáváme po malých dávkách činidlo až proběhne reakce (vizuální změna – vznik sraženiny, změna barvy, rozpuštění sraženiny apod.)

Poznámka 3: Před vlastním stanovením aniontů (po odstranění těžkých kovů) provádíme **orientační zkoušky** :

1. reakce na anionty těkavých kyselin

- přidáme k původnímu roztoku zř. HCl (možno i mírně zahřát). Uvolněné kyseliny se rozkládají a uvolněné plyny lze pozorovat jako unikající bublinky plynu (CO₂, NO₂) nebo čichem (SO₂, H₂S)
Z běžnějších aniontů mohou být pak přítomny

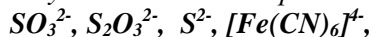


2. reakce aniontů s redoxními schopnostmi

a) malé množství roztoku ve zkumavce *okyselíme a přidáme po kapkách zř. KMnO₄*. Když se fialový roztok odbarvuje mohou být přítomné *anionty s redukčními schopnostmi*

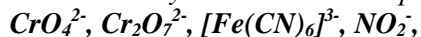


b) k malému množství roztoku ve zkumavce *přidáme kapku zřed. roztoku jodu**, *okyselíme kapkou zř. HCl a přidáme kapku škrobového mazu*. Když se roztok nezbarví modře mohou být přítomné *anionty s redukčními schopnostmi*



*roztoku jodu – je roztok jodu v jodidu draselném tzv. Lugolův roztok, (jod je slabším oxidačním čin. než KMnO₄).

c) k malému množství roztoku ve zkumavce *přidáme kapku zřed. roztoku jodidu draselného, zrnko pevného NaHCO₃ a přidáme kapku škrobového mazu*. Zbarví-li se roztok modře, mohou být přítomné *anionty s oxidačními schopnostmi*



Pozor: Negativní výsledek této orientační zkoušky není rozhodující !!!

Postup při určování neznámých vzorků obsahujících jeden kation nebo anion

1. Žáci obdrží od vyučujícího neznámý vzorek (roztok kationtu nebo aniontu ve zkumavce).
2. Orientačními zkouškami, skupinovými a specifickými reakcemi prokáží přítomnost daného iontu.
3. Pozorování zapíše schématicky a doplní odpovídajícími zápisy chemických rovnic.
4. Výsledek zjištění oznámí vyučujícímu (včetně čísla vzorku)

Do protokolu uveďte:

1. schématický zápis orientačních, skupinových i specifických reakcí,
2. iontový zápis některých základních reakcí, charakteristických pro daný iont,
3. jednoznačný výsledek zjištěného iontu.

Poznámka: Kvantitativnímu stanovení anorganických sloučenin je věnována samostatná kapitola. (viz dále).

ANALÝZA ORGANICKÝCH LÁTEK

KVALITATIVNÍ ANALÝZA ORGANICKÝCH LÁTEK

Analýza organických látek se zabývá metodami stanovení složení a struktury organických látek.

Při kvalitativní analýze organických látek (vzhledem k odlišné povaze organických sloučenin) postupujeme jinými metodami než při kvantitativní analýze anorganických sloučenin. V nejjednodušším případě postačuje *ověření totožnosti (identifikace)* analyzované látky stanovením fyzikálních konstant (např. těkavosti, bodu varu, bodu tání (viz níže), indexu lomu apod.) nebo provedením *orientačních zkoušek* a porovnáním zjištěných údajů s údaji v literatuře.

Mezi nejběžnější orientační zkoušky patří zjištění rozpustnosti

- ve vodě,
- v alkalickém hydroxidu nebo kyselině chlorovodíkové,
- v organických rozpouštědlech (ether).

Jiné orientační zkoušky vedou ke zjišťování základních funkčních skupin. Jsou to reakce např.

- s bromovou vodou,
- barevné reakce s FeCl_3 ,
- Fehlingova reakce, reakce s Nesslerovým činidlem ($\text{K}_2[\text{HgI}_4]$) nebo reakce s roztokem jodu v KI,
- ke zjišťování některých aniontů organických kyselin.

V případě rozboru neznámé látky je třeba provést *komplexní analýzu*, využívající kromě metod chemické analýzy i moderní fyzikální a fyzikálně chemické metody (metody strukturní analýzy) za účelem zjištění nejen kvalitativního a kvantitativního složení látky, ale zejména vnitřní struktury látky.

Důkaz a stanovení organogenních prvků patří do skupiny metod *elementární analýzy*. Ty jsou založeny na *mineralizaci* organické sloučeniny. Prvky se převádí na minerální (anorganické) sloučeniny, které se dále dokazují a stanoví metodami známými z anorganické analýzy. Výsledkem elementární analýzy je *empirický (stechiometrický) vzorec*.

Stanovením fyzikálních konstant se zabývají metody *molekulární analýzy*. Zjištěné hodnoty konstant velmi jasně vypovídají nejen o totožnosti ale i o čistotě zkoumané látky. Vedle stanovení bodu varu, bodu tání, indexu lomu nebo rozpustnosti je významné zejména stanovení *relativní molekulové hmotnosti* M_r látky, která umožňuje stanovení *molekulového (sumárního) vzorce* sloučeniny (molekulový vzorec je n-násobkem vzorce empirického).

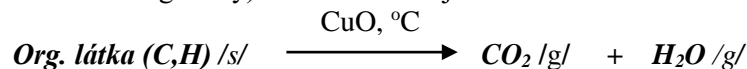
Metody strukturní analýzy se zabývají zjišťováním přítomností základních funkčních skupin a u složitých organických sloučenin ještě uspořádáním základního uhlíkatého řetězce molekuly. Přítomnost funkčních skupin prokazujeme skupinovými a klasifikačními reakcemi (chemické děje). Vnitřní stavbu molekuly zjišťujeme složitými fyzikálními a fyzikálně chemickými metodami.

V dalším se omezíme pouze na možné způsoby důkazu a stanovení organogenních prvků, dále na důkazy některých aniontů organických kyselin a na jednoduché stanovení bodu tání pevných organických sloučenin.

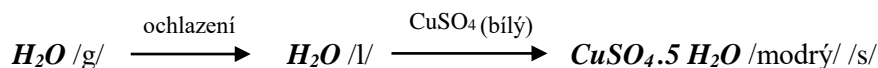
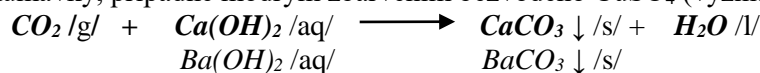
Důkaz organogenních prvků

1. Důkaz uhlíku a vodíku

Princip: Oba prvky dokazujeme současně. Neznámou organickou látku zahříváme za přítomnosti oxidu měďnatého CuO (mineralizace org. látky). Uhlík se oxiduje na CO₂ a vodík na H₂O.



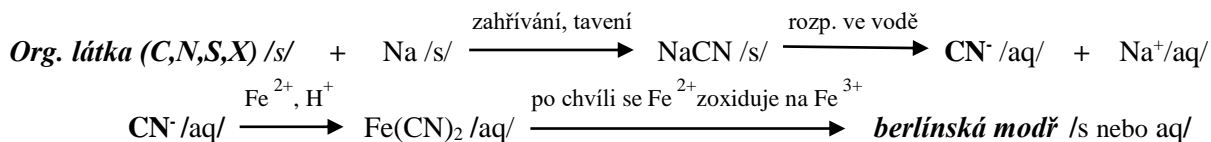
Vzniklý CO₂ dokážeme po zavedení zplodin do vápenné nebo barytové vody jako příslušný nerozpustný uhličitan (bílá sraž. CaCO₃ nebo BaCO₃). Přítomnost vzniklé vody se projeví orosením na stěnách zkumavky, případně modrým zbarvením bezvodého CuSO₄ (vyžíhaná modrá skalice)



2. Důkaz dusíku, síry a halogenů (Lassaigneova zkouška)

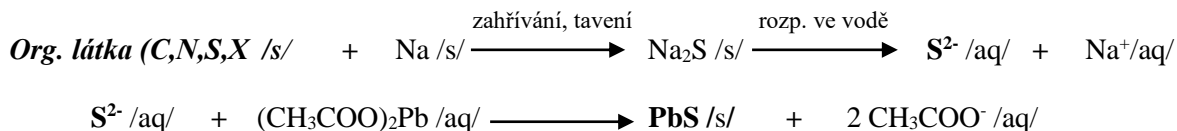
Princip: Důkaz uvedených prvků je založen na redukci uvedených prvků kovovým sodíkem a dále na reakci vzniklých produktů s běžnými činidly pro důkaz anorganických aniontů.

• **Dusík** se redukuje na ion CN⁻ (uhlík je v org. l. vždy přítomen). Za přítomnosti iontů Fe²⁺ a v H⁺ prostředí vzniká po chvíli modrá sraženina nebo modrý roztok (*berlínská modř*).

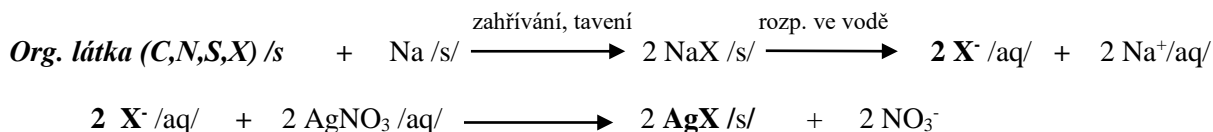


Poznámka: obsahuje-li zkoumaná látka síru, musíme sulfidové aniony před důkazem kyanidů odstranit jako nerozpustný sulfid, např. přidáním roztoku octanu olovnatého (CH₃COO)₂Pb.

• **Síra** se zredukuje na sulfid S²⁻. Po okyselení kys. octovou a přidání několika kapek roztoku octanu olovnatého (CH₃COO)₂Pb vznikne černá sraženina PbS.



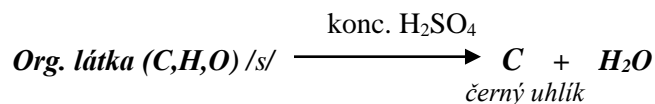
• **Halogen** (chlor, brom, jod) se redukuje na halogenid X⁻, který po okyselení kyselinou dusičnou a po přidání několika kapek roztoku AgNO₃ dává bílou sraženinu halogenidu stříbrného AgX.



Jiné provedení pro důkaz dusíku, síry a halogenů (u látek obsahujících větší množství prvků)

• Důkaz uhlíku

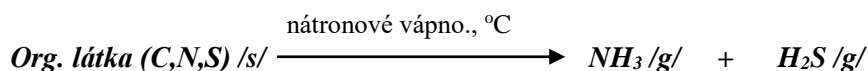
Princip: organická sloučenina obsahující prvky uhlík, vodík, kyslík při reakci s konc. kyselinou sírovou H₂SO₄ po chvíli zčerná. Konc. H₂SO₄ je silně hygroskopická a váže na sebe vodu z prvků chemicky vázaných. Zbývá uhlík je černý.



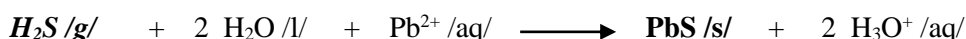
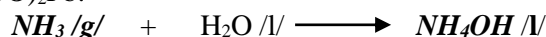
• **Důkaz dusíku, síry a halogenů**

a) **důkaz dusíku, síry**

Princip: organickou látku zahříváme s natronovým vápnem (směs CaO a NaOH). Dusík se uvolňuje jako amoniak, síra jako sirovodík. Obě látky lze dále prokázat běžnými indikátory.

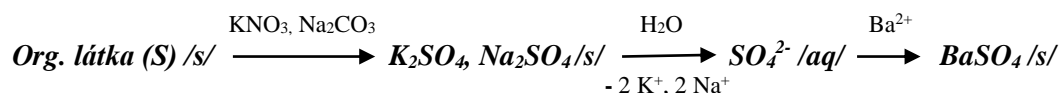


Amoniak NH_3 lze prokázat např. čichem, ovlhčeným fenolftaleinovým papírkem, pH papírkem, Nesslerovým činidlem apod.. Sirovodík se projeví zčernáním ovlhčeným indikačního papírku s $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$.



b) **důkaz síry (jako síran)**

Princip: Síru můžeme dokázat rovněž převedením (oxidací) na síran tavením org. látky se směsí KNO_3 a Na_2CO_3 . Vzniklý síran dokážeme jako síran barnatý BaSO_4 .



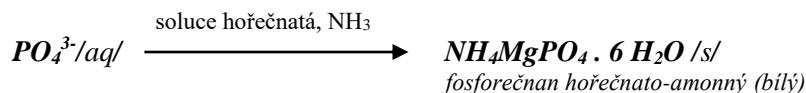
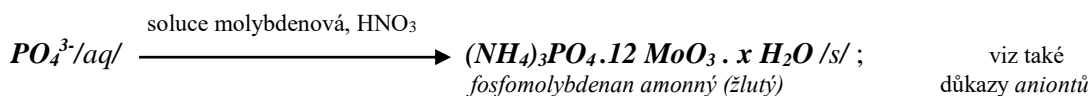
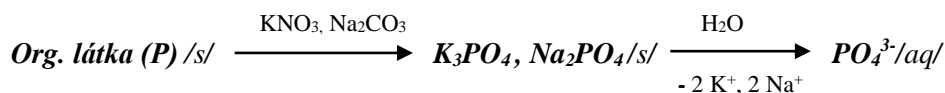
c) **Důkaz halogenů (chloru, bromu, jodu) - Beilsteinova reakce**

Princip: Mineralizace se provádí oxidem měďnatým CuO , který za tepla (žháním) tvoří těkavý halogenid měďnatý. Tímto halogenidem se barví plamen zeleně až modře.

Poznámka: Je-li důkaz negativní, je to jednoznačný důkaz nepřítomnosti uvedených halogenů. Je-li výsledek pozitivní, je třeba halogen prokázat ještě jinou zkouškou, neboť zbarvení plamene mohou způsobit jiné látky.

3. **Důkaz fosforu**

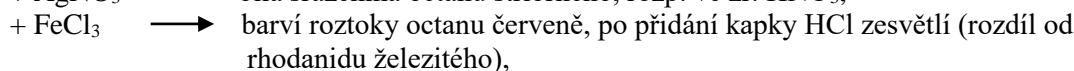
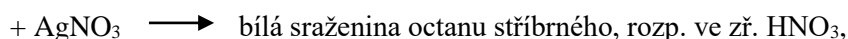
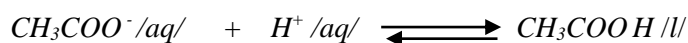
Princip: Mineralizaci provedeme podobně jako při prokazování síry oxidací směsí KNO_3 a Na_2CO_3 za tepla. Vzniklý fosforečnan prokážeme reakcí se solucí molybdenovou (v prostředí kys. dusičné) nebo se solucí hořečnatou (v amoniakálním prostředí).



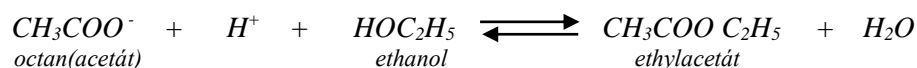
Důkazy některých aniontů organických kyselin

Zde jsou uvedeny pouze nejběžnější aniony organických kyselin a jejich solí.

octany (acetáty) CH_3COO^- – kyselina octová je slabou kyselinou. Uvolňuje se z roztoků alkalických octanů působením silnější kyseliny sírové



+ alkohol (ethanol) \longrightarrow reaguje v kyselém prostředí kys. sírové s pevným octanem za vzniku esteru, který se projeví charakteristickou příjemnou ovocnou vůní.

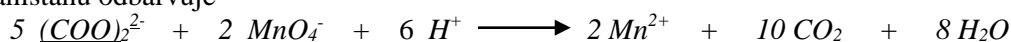


šřavelany (oxaláty) $(\text{COO})_2^{2-}$ – jsou soli dvojsytné kyseliny šřavelové (jinak *oxalové*, soli se nazývají *oxaláty*.)

- + $\text{Ba}^{2+} \longrightarrow \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, šřavelan barnatý, bílá sraž., nerozpustná v kys. octové,
- + $\text{Sr}^{2+} \longrightarrow \text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, šřavelan strontnatý, bílá sraž., nerozpustná v kys. octové,
- + $\text{Ca}^{2+} \longrightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, šřavelan vápenatý, bílá sraž., nerozpustná v kys. octové,

Z porovnání intenzity vzniklých sraženin je patrné, že rozpuštěnost výše uvedených sloučenin klesá v řadě $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (nejméně rozpustný). Je to obrácená posloupnost než u síranů.

+ manganistan draselný $\text{KMnO}_4 \longrightarrow$ v prostř. zř. H_2SO_4 a za tepla se fialový roztok manganistanu odbarvuje



vinany (tartaráty) $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)^{2-}$ – jsou soli středně silné, dvojsytné kyseliny vinné (acidum tartaricum) $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$.

- + zahříváním pevných solí unikají husté, čadivé hořící dýmy,
- + $\text{Ba}^{2+} \longrightarrow$ vzniká vinan barnatý, nerozpustný ve vodě, dobře rozpustný v kys. octové,
- + $\text{AgNO}_3 \longrightarrow$ vzniká vinan stříbrný, bílá sraž., rozp. v amoniaku,
- + K^+ soli \longrightarrow v prostředí kys. octové vzniká bílý krystalický hydrogenvinan draselný. Vylučování z roztoku lze urychlit třením skleněnou tyčinkou o stěnu zkumavky,
- + $\text{Cu}(\text{OH})_2 \longrightarrow$ v alkalickém roztoku vznikají intenzivně modré roztoky (Fehling. r.)

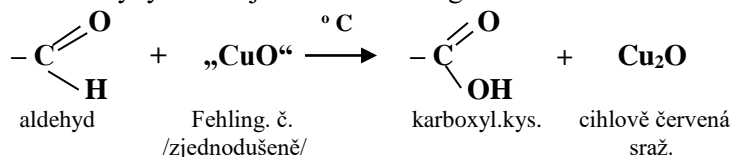
Důkazy některých funkčních skupin a násobných vazeb

1. důkaz hydroxylové skupiny

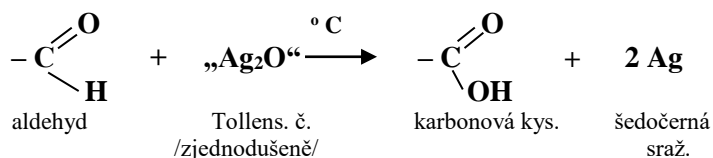
- reakce s $\text{PCl}_3 \longrightarrow$ reakce je silně endotermická, uniká bílý dým směsi HCl a vody,
- oxidace alkoholů \longrightarrow podle povahy alkoholu vznikají rozdílné oxidační produkty (aldehydy, ketony), které se dále dokazují,
- reakce fenolů \longrightarrow s ionty Fe^{3+} vznikají charakteristicky zbarvené roztoky komplexních solí (zbarvení je závislé na povaze fenolu).

2. důkaz karbonylové skupiny

- Fehlingova reakce \longrightarrow alifatické aldehydy redukuje za varu Fehlingovo činidlo na cihlově červený Cu_2O ,



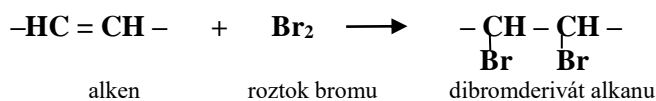
- Legalova reakce \longrightarrow karbonylové sloučeniny typu $\text{R} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{R}'$ a $\text{R} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{R}'$ dávají v zásaditém prostředí při reakci s *nitroprusidem sodným* červené až červenofialové roztoky.
- Tollensova reakce \longrightarrow alifatické a aromatické aldehydy reagují snadno s amoniakálním roztokem oxidu stříbrného (Tollensovo činidlo) na příslušné kyseliny. Z roztoku se vyredukuje šedočerné koloidní stříbro nebo lesklé stříbrné zrcátko.



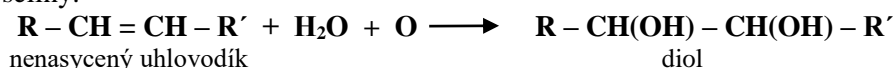
3. důkaz násobných vazeb

Důkaz dvojných vazeb

- reakce s bromem \longrightarrow červenohnědý roztok bromu v roztoku tetrachlormethanu nebo ve vodě (bromová voda) se odbarví v důsledku adice bromu na dvojnou vazbu.



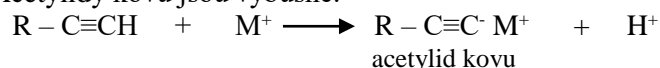
- reakce s roztokem manganistanu draselného \longrightarrow žř. roztok se odbarví v důsledku adice vody a kyslíku na dvojnou vazbu. Vznikají tzv. dioly. Ty se další oxidací štěpí na kyseliny.



Poznámka: Atomární kyslík v reakci je z manganistanu

Důkaz trojných vazeb

- důkaz lze provádět obecně podobně jako u dvojných vazeb
- sloučeniny typu $\text{R--C}\equiv\text{CH}$ reagují s amoniakálním roztokem hydroxidu měďného nebo stříbrného za vzniku krystalických, barevných a ve vodě nerozpustných *acetylidů*. Acetylidy kovů jsou výbušné.



Poznámka: podrobnější a další důkazové reakce organických skupin viz Adamkovič, Šramko, Liška: Analytická chemie pro 4. ročník gymnázií

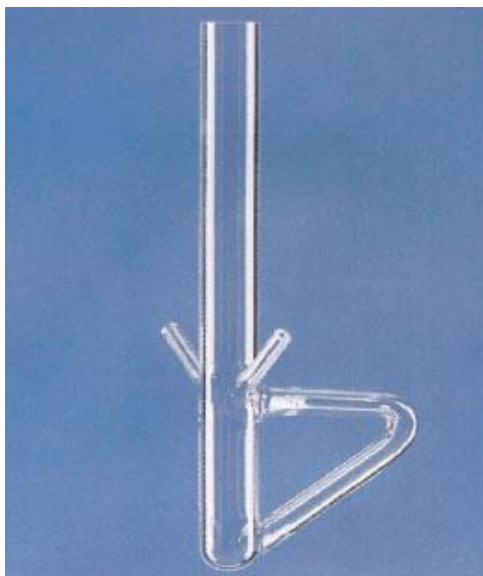
Stanovení bodu tání pevných organických sloučenin.

Určení bodu tání neznámé organické sloučeniny patří mezi často používané identifikační metody. Získané hodnoty slouží jednak k samotné identifikaci zkoumané sloučeniny, případně k posouzení její čistoty (v případě připravené nebo vyrobené látky). Naměřené teploty tání porovnáváme s hodnotami tabulkovými. Odpovídají-li získané hodnoty hodnotám tabulkovým, lze (po provedení ostatních identifikačních zkoušek) považovat zkoumanou látku za sloučeninu uvedenou v tabulkách nebo látku dostatečně čistou.

Přístroje používané k měření bodu tání pevných látek se nazývají **bodotávky**. Mezi nejjednodušší zařízení tohoto typu běžně používané v školní laboratorní praxi patří skleněný tzv. Thielův bodotávek /viz obr. 1/. Modernější uspořádání představuje zařízení na obr. 2.

Vlastní měření se skleněným bodotávkem se provádí tak, že do jeho dolní rovné části vložíme teploměr s připevněnou kapilárou naplněnou zkoumanou látkou /obr. 3/. Bodotávek před vlastním měřením naplníme buď vodou (pro látky s bodem tání do 100°C) nebo olejem* (pro látky s bodem tání nad 100°C – do 280°C) nebo roztavený parafin (pro látky s vyšším bodem tání). Bodotávek opatrně zahříváme, pozorujeme okamžik, kdy látka v kapiláře začne tát a zaznamenáme odpovídající teplotu. První stanovení je orientační, další měření provádíme vždy po ochlazení náplně na teplotu místnosti tak, aby teplota rostla asi 2 °C za minutu.

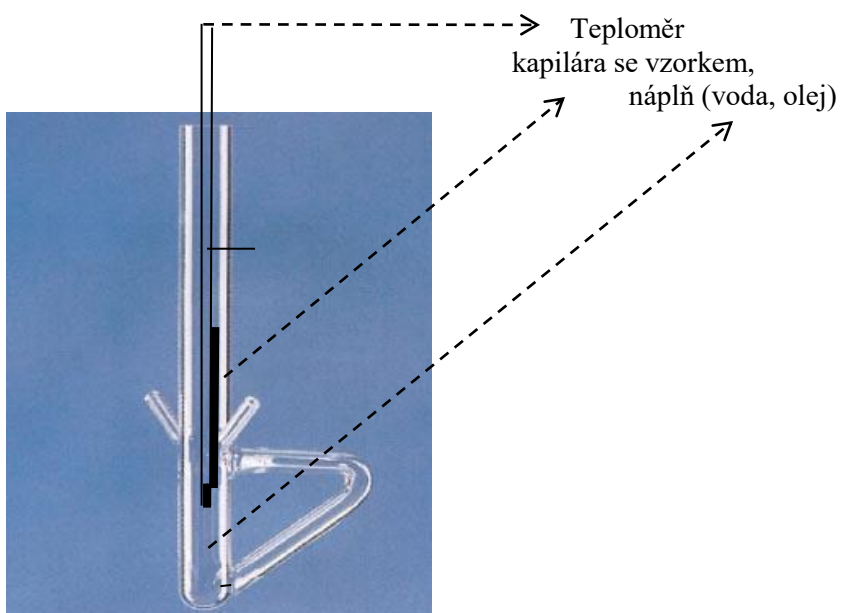
* Poznámka: používáme nejlépe speciální silikonový olej, určený do přístrojů pro měření bodu tání a bodu varu (bod vznícení 300°C). Někdy se používá i konc. kyselina sírová.



Obr. 1. Bodotávek podle Thieleho

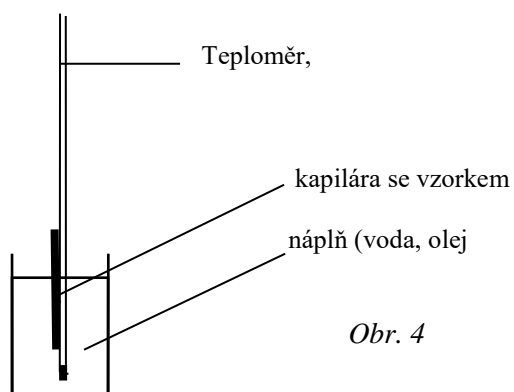


Obr. 2. Bodotávek SMP 11



Obr. 3. Bodotávek podle Thieleho při vlastním měření (uspořádání)

Jednodušší uspořádání aparatury pro měření bodu tání je znázorněno na obr. 4. Teploměr s kapilárou je ponořen do náplně v kádince.



Obr. 4

KVANTITATIVNÍ ANALÝZA ORGANICKÝCH LÁTEK

Kvantitativní stanovení organogenních prvků provádíme po mineralizaci organických sloučenin (podobně jako v kvantitativní analýze) stanovením příslušných minerálních látek (CO_2 , NH_3) nebo vzniklých aniontů. Bez dalších podrobností je dále uvedeno přehledně a principiálně:

- *stanovení uhlíku a vodíku* – po převedení na CO_2 a H_2O se CO_2 váže na hydroxid alkalického kovu (vzniká uhličitan) a voda na $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. Z rozdílu hmotnosti před a po reakci se vypočítá obsah stanovené složky (uhlíku a vodíku).

- *stanovení dusíku* – dusík vázaný v organické látce se převádí na volný plynný dusík N_2 a měří se jeho objem. Ze zjištěných hodnot vypočteme obsah dusíku v organické látce (metoda Dumasova).
Nebo

- dusík vázaný v organické látce se převádí na soli amonné, které stanovíme volumetricky (metoda Kjeldahlova).

- *stanovení síry* – po mineralizaci stanovíme gravimetricky jako síranový nebo sulfidový anion.
- *stanovení halogenů* – po mineralizaci a převedení na halogenid stanovíme jako halogenid stříbrný nebo odměrnou metodou (argentometricky, merkurometricky).
- *stanovení fosforu* – po mineralizaci jako fosforečnan solucí molybdenovou nebo hořečnatou (jako difosforečnan hořečnatý).

Výše uvedená stanovení jsou mj. časově náročná a vyžadují často speciální aparatury a složitější laboratorní vybavení.