

Anorganická kvalitativní semimikroanalýza

Laboratorní příručka

1. POKYNY PRO PRÁCI V LABORATOŘI.....	2
2. OBECNÉ OPERACE KVALITATIVNÍ SEMIMIKROANALÝZY –.....	3
REAKCE NA MOKRÉ CESTĚ.....	3
2.1 REAKCE VE ZKUMAVKÁCH	3
2.2 KAPKOVÉ REAKCE	4
2.3 DŮKAZY PLYNNÝCH ZPLODIN.....	5
2.4 ODPAŘOVÁNÍ, ODKUŘOVÁNÍ	5
2.5 EXTRAKCE.....	5
3. LABORATORNÍ PROTOKOL	5
3.1 VZOR LABORATORNÍHO ZÁZNAMU	6
3.2 VZOR PROTOKOLU I.....	6
3.3 VZOR PROTOKOLU II.....	6
LABORATOŘ Z KVALITATIVNÍ ANALÝZY	6
4. KLASIFIKACE IONTŮ V ANALYTICKÉ CHEMII	8
4.1 SULFANOVÝ ZPŮSOB DĚLENÍ KATIONTŮ	8
4.2 KLASIFIKACE ANIONTŮ	9
5. SKUPINOVÉ REAKCE	9
5.1 SKUPINOVÉ REAKCE KATIONTŮ	9
5.1.1 Reakce s kyselinou chlorovodíkovou.....	9
5.1.2 Reakce se sulfanem v kyselém prostředí	10
5.1.3 Reakce s amoniakem.....	10
5.1.4 Reakce s alkalickým hydroxidem	11
5.1.6 Reakce s alkalickým uhličitánem	13
5.1.7 Reakce s alkalickým fosforečnanem.....	13
5.1.8 Reakce s jodidem draselným.....	14
5.1.9 Reakce s chromanem draselným	14
5.2 SKUPINOVÉ REAKCE ANIONTŮ.....	15
5.2.1 Reakce s chloridem nebo dusičnanem barnatým	15
5.2.2 Srážecí reakce s dusičnanem stříbrným	15
6. SYSTEMATICKÝ POSTUP PŘI ANALÝZE	16
6.1 PŘEDBĚŽNÉ ZKOUŠKY.....	16
6.2 SYSTEMATICKÝ POSTUP DŮKAZU KATIONTŮ	17
6.2.1 Důkazy prvků Ia třídy	17
6.2.2 Důkazy prvků Ib třídy	18
6.2.3 Důkazy prvků II. třídy	19
6.2.4 Důkazy kationtů III. třídy.....	20
6.2.5 Důkazy kationtů IV. třídy	22
6.2.6 Důkazy kationtů V. třídy	23
6.3 SYSTEMATICKÝ POSTUP DŮKAZŮ ANIONTŮ	24
6.3.1 Schéma důkazů aniontů	24
6.3.2 Důkazy aniontů I. třídy	27
6.3.3 Důkazy aniontů II. třídy	29
6.3.4 Důkazy aniontů III. třídy.....	31
7. NĚKTERÉ ROVNICE KVALITATIVNÍ ANALÝZY K ZAPAMATOVÁNÍ.....	32

1. Pokyny pro práci v laboratoři

Základem úspěšného provedení kvalitativní analýzy je dokonalé seznámení se s průběhem jednotlivých reakcí používaných k dělení a důkazu iontů. To předpokládá řádnou domácí přípravu po teoretické stránce a důsledné provádění všech reakcí (skupinových i selektivních) při rozboru vzorků. Při analýze jednoduchých vzorků není hlavním úkolem určit jejich složení. To bývá obvykle velmi snadné. Mnohem důležitější je, aby student bedlivě sledoval průběh reakcí, srovnával je s popisem v příručce a zapisoval si výsledky provedených zkoušek. Při analýze složitých vzorků pak pracovník využívá znalostí získaných při zkoušení vzorků jednoduchých. Musí přitom samozřejmě dodržovat příslušný postup, což neznamená, že by měl pracovat mechanicky. Vždy je naprosto nezbytné, aby student věděl, proč postupuje určitým způsobem, jak probíhá reakce, kterou používá k dělení nebo důkazu, a rovněž je důležité, aby dovedl napsat chemické rovnice příslušných reakcí. Bezmyšlenkovitým, třeba přesným, dodržováním návodů v příručce se student nikdy nenaučí správně chemicky myslet a nezíská základy k další samostatné a tvořivé experimentální práci.

Velmi prospěšné je připravit si při domácím studiu schéma dělení a důkazů, poznamenat si nejdůležitější body. V příručce je pak možné si vyhledat některé detaily nebo popis složitějších důkazů.

Důležitou pomůckou při hodnocení výsledků některých důkazů jsou srovnávací (slepé) pokusy. Srovnávací pokusy používáme jednak při kontrole čistoty činidla, jednak při takových reakcích, kdy o pozitivním průběhu důkazu rozhoduje malý rozdíl ve fyzikálních vlastnostech reakčních produktů (např. zbarvení sedimentu), které zvláště začátečník těžko rozlišuje.

Další významnou podmínkou správného provedení kvalitativního rozboru je čistá, přesná a systematická práce v laboratoři. Každý pracovník musí dbát na to, aby neznečistil zkoumaný roztok nebo činidla tím, že by používal špatně vymytého chemického nádobí a náčiní (zkumavky, pipetky, sklíčka apod.), nebo nechával lahve s činidly otevřené, popř. zaměňoval zátky v lahvích s činidly. Naprosto nepřipustné je dávat chemikálie nebo jejich roztoky do neoznačených lahví nebo do lahví určených pro jiné látky.

Pokyny uvedené v návodech o množství vzorku použitého k analýze, o objemech přidávaných činidel, o době zahřívání atd., je třeba dodržovat. Zejména je důležité přesvědčovat se při srážení o tom, že bylo provedeno dokonale. Provádíme to přidávkou malého nadbytku srážedla po usazení zprvu vzniklé sraženiny. Velký nadbytek srážedla je někdy na závadu, protože může způsobit opětné rozpouštění sraženiny. Je proto důležité zjišťovat, zda bylo skutečně dosaženo žádaného pH roztoku indikátorovými papírky.

Požadavek čisté a systematické práce je ovšem možné splnit jen tehdy, udržuje-li pracovník celé svoje pracovní místo v pořádku, vrací lahve s činidly ihned po použití zpět na určené místo a nechává na pracovním stole jen nádobí a náčiní potřebné právě k práci.

Konečně je třeba upozornit na to, že každý pracovník v laboratoři je povinen dodržovat všechny bezpečnostní předpisy a pracovat tak, aby neohrožoval zdraví své a svých spolupracovníků a nepoškozoval zařízení laboratoře. To se týká zejména zahřívání ve zkumavkách, srážení sulfanem, odpařování kyselin a amonných solí, používání odstředivek ap.

2. Obecné operace kvalitativní semimikroanalýzy – reakce na mokré cestě

K reakcím na mokré cestě používáme pomůcky s ohledem na množství vzorku se kterým pracujeme, na druhu reakce, popř. s ohledem na další operace, které budeme s reakčním produktem dále provádět.

Při semimikroanalýze pracujeme s objemy maximálně 0,5-2 ml vzorku v malých zkumavkách. Vzniká-li při reakci sediment, kterou budeme izolovat odstředěním, je vhodné použít přímo konické odstředivkové zkumavky. Kapkové reakce s 1-3 kapkami vzorku provádíme na hodinovém sklíčku, tečkovací desce nebo filtračním papíru. K důkazu plyných reakčních zplodin slouží obvykle mikrokelímky zakryté hodinovým sklíčkem.

2.1 Reakce ve zkumavkách

K přenášení zkoumaného vzorku a přidávání činidel ke vzorku slouží pipetky se zúženým koncem. Roztok vpravujeme do pipetky obvykle jen ponořením její zúžené části do kapaliny. Roztoky činidel přidáváme ke vzorku pipetkou vždy zvolna po kapkách a za míchání (protřepávání obsahu zkumavky). Přitom pozorujeme a ihned zaznamenáváme do záznamu průběh reakce (vznik zbarvení, sedimentu, vývoj plynů ap). Po usazení sedimentu zkoušíme dalším přídatkem činidla, zda se již ve vzorku nevylučuje další podíl sedimentu, popř. zda se reakční produkt nemění (zda se vzniklá sraženina nerozpouští, nebo barevný roztok neodbarvuje ap). Často je třeba reakční směs ve zkumavce zahřát, popř. povařit. V tom případě musí být zkumavka naplněna nejvýše do poloviny a k zahřívání použijeme jen malého plamene. Při zahřívání zkumavkou v plameni státe pohybujeme, aby se na jednom místě nepřehřála a nepraskla. Ústí zkumavky obracíme vždy tak, aby obsah zkumavky, který by mohl při utajeném varu vystříknout, nezpůsobil žádnou škodu. Má-li být obsah zkumavky zahříván delší dobu na teplotu blízkou bodu varu, je vhodné zkumavku umístit do kádinky s vodou zahřátou k varu.

Upotřebené pipetky odkládáme do zvláštní nádoby (větší kádinka s vodou); tím se vyvarujeme toho, abychom jich znovu nedopatřením nepoužili a neznečistili tak zásobní roztoky jiných činidel. Kromě toho zabráníme i tomu, aby činidlo v pipetce zaschlo. Před novým použitím pipetky řádně omyjeme a vypláchneme destilovanou vodou.

Srážení plynem. Plyn (sulfan), procházející promývačkou, uvádíme do roztoku ve zkumavce čistou srážecí trubičkou (pipetkou) připojenou ke zdroji plynu kaučukovou hadičkou. Zkumavka musí být naplněna roztokem nejvýše do jedné třetiny a uváděcí trubička musí zasahovat téměř ke dnu zkumavky. Plyn se uvádí do roztoku velmi zvolna, aby bylo možno počítat jednotlivé vystupující bublinky. Při prudkém uvádění plynu by kapalina ze zkumavky vystříkovala a kromě toho by většina plynu unikala z reakční směsi bez užitku a znečišťovala by ovzduší. Srážení jedovatým sulfanem je třeba vždy provádět v digestoři.

Izolace sedimentu. Sedlinu oddělujeme od roztoku nejsnáze odstředěním. K tomu slouží elektrická odstředivka se čtyřmi závěsy, do nichž vkládáme konické odstředivkové zkumavky. Je důležité, aby proti sobě umístěné zkumavky byly stejně těžké, protože při nestejnoměrném zatížení ramen se odstředivka ničí. Odstředíme-li proto směs jen v jedné zkumavce, vkládáme do protilehlého závěsu stejně velkou zkumavku naplněnou vodou do stejné výše jako je výška

kapaliny v první zkumavce. Konický tvar zkumavky je výhodný při oddělování malých množství sedlin. Doba odstředování závisí na charakteru sedliny; obvykle postačí odstředovat 1-2 min. Kapalinu nad sedlinou je možno buď opatrně odlít nebo nasát do pipetky tak, aby se sraženina nezvířila. Zbytek matečného roztoku se ze sedliny odstraní promýváním. Sedlina na dně zkumavky se tyčinkou rozmíchá s 0,5-2 ml promývacího roztoku, směs se znovu odstředí, kapalina nad sedlinou se slije a tato operace se podle potřeby může ještě několikrát opakovat. Někdy je třeba zajistit, aby dekantát, který budeme dále zpracovávat, neobsahoval ani stopu sedliny. Často je sedlina velmi jemná, snadno se při odlévání matečného louhu rozvíří, a proto je třeba dekantát zbavit zbytku sedliny filtrací. Do malé filtrační nálevky vložíme filtrační papír tak, jak jsme se naučili v kvantitativní analýze. Filtrát zachycujeme do zkumavky a protéká-li zprvu kalný, vracíme jej na filtr dokud není čirý.

Sedlinu zachycenou na filtru můžeme popř. promýt pokapáváním promývacím roztokem z pipetky, nebo, jde-li o větší množství sedliny, promýváme ji promývacím roztokem ze stříčky. Při tom řídíme tenký proud promývacího roztoku šikmo na stěny filtru a snažíme se sraženinu rozvířit, abychom dosáhli lepšího vymytí matečného roztoku.

2.2 Kapkové reakce na hodinovém sklíčku

Kapkové reakce na hodinovém sklíčku provádíme obdobně jako ve zkumavkách, ale s menším množstvím vzorku a činidel. K 1-3 kapkám vzorku na hodinovém sklíčku s bílou nebo tmavou podložkou (popř. na porcelánové kapkovací desce) přidáváme po kapkách činidlo z pipetky. Podložka hodinového sklíčka má být tak zbarvena, aby vznik reakčního produktu bylo možno dobře sledovat (pro tmavé sedliny bílá podložka a naopak). Reakční směs na hodinovém sklíčku můžeme promísit mírným proudem vzduchu, který foukáme čistou pipetkou z malé vzdálenosti, ale tak, aby pipetka do směsi nezasahovala.

Někdy je výhodnější provádět kapkové reakce na filtračním papíru, který svými kapilárními vlastnostmi dovoluje současné oddělení některých látek ve směsích. Zkoumaný vzorek, popř. roztoky činidel, se kladou na filtrační papír čistými kapilárami nebo pipetkami, které se po upotřebení odkládají do kádinky s vodou, aby se nezaměnily s čistými a aby v nich roztoky nezaschly. Roztoky se do kapilár nenasávají, nýbrž se v nich přenáší jen takové množství roztoku, které se po ponoření kapiláry do kapaliny udrží v kapiláře vztlakovostí. Kapilára se pak přikládá k filtračnímu papíru, který z ní roztok sám nasává. Teprve po vsáknutí činidla se k vlhké skvrně obvykle přikládá jiná kapilára se zkoumaným roztokem, aby se reakční produkt (sedlina) koncentroval na malé ploše papíru. Jindy se papír po vsáknutí činidla vysuší tím, že jím pohybujeme vysoko nad plamenem, nebo lépe nad vyhřívanou síťkou, a pak se teprve nanáší kapka zkoumaného roztoku. Tímto postupem se obvykle dosáhne velké citlivosti důkazu. V některých případech může být sled kapek činidla a vzorku obrácený. Při kapkových reakcích je třeba vždy přesně dodržovat předepsaný pracovní postup.

Vyloučenou sedlinu na papíru lze zbavit matečného roztoku tím, že ke středu vlhké skvrny se sedlinou opět přikládáme kapiláru s promývací kapalinou. Na okrajích vlhké skvrny je možno někdy dalšími reakcemi dokázat látky vymyté ze sedliny, takže se na filtračním papíru může objevit kolem barevné skvrny ve středu několik barevných soustředných prstenců ap.

2.3 Důkazy plyných zplodin

Tyto reakce obvykle provádíme tak, že k několika kapkám vzorku v malém kelímku přidáme pipetkou několik kapek kyseliny nebo jiného roztoku, kterým se vzorek rozloží za vzniku plyných produktů. Kelímek ihned přikryjeme hodinovým sklíčkem, na jehož spodní stranu jsme umístili kapku vhodného činidla, popř. přilepili kousek filtračního papíru ovlhčeného činidlem. Reakční směs v kelímku je třeba někdy mírně zahřát, např. umístěním na vyhřívanou asbestovou síťku.

2.4 Odpařování, odkuřování

Větší objemy roztoků je třeba mnohdy zkoncentrovat odpařováním. Nejbezpečněji pracujeme tak, že roztok přelijeme na porcelánovou misku, kterou umístíme na kádinku s vroucí vodou.

Méně bezpečné je odpařování kapalin v miskách položených na triangu na vyhřívané asbestové síťce. Jestliže přitom roztok mícháme skleněnou tyčinkou, docílíme tímto způsobem rychlejšího odpařování, ale necháme-li kapalinu bez dozoru, může při prudkém varu z misky vystříkat. Tento druhý způsob se hodí spíše k odpařování nebo odkuřování obtížně těkavých látek, např. koncentrované kyseliny sírové nebo amonných solí

Odpařování kyselin a odkuřování amonných solí je třeba vždy provádět v digestoři!

2.5 Extrakce

Citlivost některých reakcí lze někdy zvýšit vytřepáním reakčního produktu z velkého objemu vodného roztoku do malého objemu rozpouštědla, které se s vodou nemísí (ether, amylalkahol, benzen, chlorid uhličitý, sirouhlík ap), ale v němž se reakční produkt rozpouští mnohem více než ve vodě. Extrakcí lze také dosáhnout oddělení některých látek.

K vodnému roztoku ve zkumavce přidáme obvykle malé množství (několik kapek) vhodného organického rozpouštědla, směs důkladně protřepeme a necháme stát, až se vzniklá emulze rozdělí a vzniknou dvě vrstvy. Vrstva organického rozpouštědla se může objevit buď na dně zkumavky (má-li organické rozpouštědlo větší specifickou hmotnost než vodný roztok), nebo na povrchu vodného roztoku a je charakteristicky zbarvena extrahovanou látkou.

3. Laboratorní protokol

Výsledky veškerých dělení a důkazů, které student provádí, musí ihned zapisovat do svého laboratorního sešitu, který vede tak, aby se v něm kdykoliv později vyznal nejen on sám, ale i kdokoliv jiný. Je naprosto nesprávné psát záznam až po skončení rozboru vzorku, každé pozorování musí být ihned zapsáno. Záznam musí obsahovat vzhled původního vzorku, jeho pH a výsledky všech provedených skupinových i selektivních důkazů (i negativní)! Musí v něm být poznamenány i všechny odchylky, které pracovník pozoroval při popisu postupu v návodech a při vlastním provádění analýzy. Správně vedený záznam umožňuje porovnat po skončení analýzy získané výsledky se vzhledem původního vzorku a s průběhem skupinových i selektivních reakcí. Na základě laboratorního záznamu vypracuje student protokol, který odevzdá asistentovi ke kontrole.

3.1 Vzor laboratorního záznamu

Rozbor vzorků kationtů I. tř. (1. – 7. jednoduchý, 8. složený)

1. pův. roztok bezb., čirý, kyselý (pH asi 2)

+ zř. HCl → sraž. bílá, šedne

+ H₂S → sraž. černá

+ OH⁻ → sraž. šedá

+ NH₃ → bezb. roztok

bílá sraž. chloridu se rozpouští v NH₃, roztok se okyselením kalí → důkaz Ag

2. pův. roztok modrý, čirý, pH asi 1

+ zř. HCl → slabý mlékovitý zákal, dalším přídavkem HCl mizí zahř.

+ H₂S → přech. žlutá, pak černohnědá sraž.

sraž. sulfidů + luč. král. → nazelenalý roztok

vyvařen, zředěn vodou → sl. zákal

zákal + HCl čirý sv. modrý roztok

reakce roztoku:

a) + SnCl₂ → bílý zákal, šedne důkaz Hg

b) + NH₃ → tmavě modrý roztok důkaz Cu

bílá sraženina:

c) + Zn²⁺ + Montequihio činidlo → fialová sraž. důkaz Cu

3.2 Vzor protokolu I

Laboratoř z kvalitativní analýzy

Jméno:

Dne:.....

Číslo pracovního místa:.....

Úkol: Rozbor 7 jednoduchých vzorků a 1 vzorku složeného I. třídy kationtů

1. pův. roztok bezbarvý, čirý, kyselý (pH asi 2)

+ zř. HCl (1:2) → sraž. bílá, šedne, rozp. v NH₃, okyselením se opět vylučuje + H₂S → sraž. černá

+ NaOH → sraž. šedá

+ NH₃ → sraž. šedá, v nadbytku bezb. roztok

+ KI → sraž. světle žlutá

atd.

Nalezeno: Ag

3.3 Vzor protokolu II

Laboratoř z kvalitativní analýzy

Jméno:.....

Dne:.....

Číslo pracovního místa:.....

Úkol: Závěrečná práce – důkaz kationtů a aniontů ve složeném vzorku

Vzhled vzorku: čirý, namodralý roztok s šedočernou sedlinou, reakce silně kyselá (pH asi 1)

Předběžné důkazy

Plamenová reakce: vzorek okyselený HCl barvil nesvítivý plamen fialově. Zbarvení plamene poukazuje na přítomnost draslíku.

Varem vzorku s 20%ním NaOH uniká amoniak, který byl dokázán indikátorovým papírkem. Důkaz byl potvrzen papírkem napuštěným měďnatou solí. Ten zmodral.

Reakce na přítomnost redukovadel: vzorek okyselený HCl odbarvuje roztok jodu, vzorek okyselený H_2SO_4 odbarvuje roztok manganistanu draselného.

Reakce s difenylaminem: vzniká intenzivně modré zbarvení,

Vzhledem k nízké hodnotě pH lze předpokládat, že ve vzorku nejsou přítomny uhličitany ani kyanidy.

Systematický postup

K důkazu kationtů byly odebrány asi 2 ml vzorku. Vzorek byl okyselen několika kapkami zředěné HCl. Část sedimentu se rozpustila, černá sedimenta zůstala nerozpuštěná. Po odstředění zbytku byla sedimenta rozpuštěna v lučavce královské. Ve vzniklém roztoku byla dokázána rtuť reakcí s chloridem cínatým

Dekantát byl za tepla srážen sulfanem. Vyloučila se černá sedimenta sulfidů I.b a II. třídy. Byla odstředěna, promyta a dekantována polysulfidem amonným. Nerozpustný zbytek byl po promytí rozpuštěn v HNO_3 s několika kapkami HCl a ve vzniklém roztoku byl dokázán Bi reakcí s krystalkem thiomocoviny na hodinovém sklíčku a Cu po převedení amoniakem na sytě modrý amminokomplex. Přítomnost mědi byla potvrzena reakcí s Montequiho činidlem. Ostatní kationty I.b třídy nebyly dokázány.

Roztok thiosolí byl okyselen kyselinou octovou a vyloučené sulfidy byly po odstředění rozpuštěny v konc. HCl. Nerozpustný zbytek (žlutý) byl rozpuštěn v amoniaku za přídavku H_2O_2 a v roztoku byl AsO_4^{3-} dokázán horečnatou solucí. Z kyselého roztoku po oddělení sulfidu arsenu byl odpařením na menší objem vypuzen sulfan a provedeny důkazy Sb a Sn. Zinkem vyredukován kov byl rozpuštěn v HCl a v roztoku byl dokázán cín reakcí s chloridem rtuťnatým. Reakce na Sb byla negativní.

Po oddělení kovů I. a II. třídy byl roztok odpařen na menší objem a rozdělen na několik částí.

K části roztoku byl přidán NH_4Cl , NH_3 a $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Vznikla šedavě bílá sedimenta poukazující na přítomnost kovů III. třídy. Sedimenta byla rozpuštěna ve zředěné HCl a po vyvaření H_2S byla zjištěna přítomnost Zn reakcí se zředěným amoniakem, kdy vznikla přechodně bílá sedimenta, která se v přebytku činidla rozpustila na bezbarvý roztok.

V jiné části kyselého roztoku byl dokázán Zn Montequiho činidlem. Důkazy ostatních kovů III. třídy byly negativní.

K části roztoku po oddělení kovů I. a II. třídy byl přidán roztok síranu amonného a směs byla zahřata ve vodní lázni. Protože nevznikla žádná sedimenta, lze předpokládat, že kovy IV. třídy nejsou přítomny, což bylo také potvrzeno reakcí se šťavelanem amonným. V jiné části roztoku bylo pátráno po přítomnosti kationtů IV. třídy uhličitánem amonným. Bylo zjištěno, že kovy IV. třídy nejsou přítomny.

Důkaz draslíku byl proveden z původního roztoku po předchozím odstranění amonných solí a po přidání chelatonu 3 hexanitrokobaltitanem sodným. Vyloučila se žlutá krystalická sedimenta potvrzující přítomnost draslíku.

Pro důkaz aniontů byl připraven sodový výluh varem vzorku s 10%ním uhličitánem sodným. Sodový výluh byl rozdělen na několik částí.

K části sodového výluhu zneutralizovaného kyselinou octovou byl přidán roztok $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Vznikla bílá sedimenta rozpustná již ve zředěné kyselině octové. V sedimentě byl dokázán arsen jako arseničnan. Ostatní anionty I. třídy nebyly dokázány.

V jiné části výluhu byla zjištěna přítomnost oxidovadel reakcí s difenylaminem.

K části sodového výluhu okyseleného několika kapkami zředěné HNO_3 byl přidán roztok AgNO_3 . Vzniklá sedimenta byla odstředěna a dekantována. Potom byla rozpuštěna ve směsi nasyc.

roztoku $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ a NH_3 . Okyselením vzniklého roztoku kyselinou dusičnou se vyloučila bílá sedimentární AgCl .

V další části byly dokázány dusičnany, a to jak proužkovou reakcí (za přítomnosti konc. H_2SO_4), tak i Griessovým činidlem po předchozí redukci na dusitan (práškovým zinkem).

Závěr

Ve vzorku byly dokázány: Hg^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{IV} , As^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- . Ve vzorku přítomná šedočerná sedimentární látka svým složením odpovídala vyredukované rtuti a hydrolytickým produktům Bi , protože se z větší části rozpustila po přidání HCl .

4. Klasifikace iontů v analytické chemii

Byla vypracována řada způsobů klasifikace iontů za použití různých skupinových činidel. Těmito činidly lze často jednotlivé skupiny iontů od sebe oddělovat. Dělení není nikdy dokonalé vlivem spolusrážení, indukovaného srážení a jiných jevů, které způsobují, že prvky přecházejí z jedné skupiny do druhé podle toho, o jakou směs jde. Klasickým postupem pro dělení a dokazování kationtů je tzv. sulfanový postup založený na rozdílné rozpustnosti sulfidů, chloridů a uhličitánů jednotlivých kovů. Z různých způsobů klasifikace aniontů je nepoužívanější postup založený na rozdílné rozpustnosti barnatých a stříbrných solí jednotlivých kyselin.

4.1 Sulfanový způsob dělení kationtů

Při tomto způsobu rozdělujeme běžné kationty do pěti tříd. Skupinovými srážedly tu jsou: HCl , H_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ a $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

I. třída obsahuje prvky, jejichž kationty se srážejí sulfanem v minerálně kyselém prostředí a vytvářejí **sedliny sulfidů, nerozpustné v polysulfidu amonném**. Tuto třídu dělíme dále ještě na dvě podskupiny podle rozpustnosti chloridů:

I.a skupina prvků, jejichž **chloridy jsou ve vodě nerozpustné**: Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{I}

I.b skupina prvků, jejichž **chloridy jsou ve vodě rozpustné**: Hg^{II} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+}

II. třída zahrnuje prvky, jejichž ionty dávají v kyselém prostředí se sulfanem **sedliny sulfidů, které se však na rozdíl od sulfidů kovů I. třídy rozpouštějí v polysulfidu amonném za vzniku thiosolů** $\text{As}^{\text{III,V}}$, $\text{Sb}^{\text{III,V}}$, $\text{Sn}^{\text{II,IV}}$

III. třída: kationty prvků této třídy se nesrážejí kyselinou chlorovodíkovou, ani sulfanem v minerálně kyselém prostředí; srážejí se za přítomnosti chloridu amonného sulfidem amonným:
jako sulfidy: $\text{Fe}^{2+,3+}$, Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}
jako hydroxidy: Al^{3+} , Cr^{3+}

IV. třída: náleží sem kationty prvků, které se srážejí za přítomnosti chloridu amonného uhličitánem amonným jako uhličitany: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}

V. třída: kationty prvků této skupiny se nesrážejí žádným z dříve uvedených skupinových činidel: Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+

4.2 Klasifikace aniontů

Podle srážecích reakcí s barnatými a stříbrnými ionty rozeznáváme tři třídy nejběžnějších aniontů:

I. třída: náleží sem anionty kyselin, které dávají

- s barnatým iontem **ve vodě nerozpustné barnaté soli**;
- **stříbrné soli těchto kyselin jsou buď ve vodě nebo ve zředěné kyselině dusičné rozpustné.**

Barnaté soli

- a) SO_4^{2-} se prakticky nerozpouští ve zředěné kyselině octové, ani v HCl (1 : 2);
- b) F^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ se nerozpouští ve zředěné kyselině octové, avšak rozpouští se nebo se rozkládají zředěnou HCl ;
- c) CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , BO_2^- , PO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} se rozpouští nebo rozkládají ve zředěných kyselinách.

II. třída: zahrnuje anionty kyselin, jejichž **barnaté soli jsou ve vodě rozpustné; stříbrné soli těchto kyselin se však ve vodě ani ve zředěné HNO_3 (1 : 1) za chladu nerozpouští.**

Stříbrné soli

- a. I^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, S^{2-} se prakticky nerozpouští v konc. amoniaku;
- b. Br^- , SCN^- se rozpouští v konc. amoniaku;
- c. Cl^- , CN^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ se rozpouští již ve zředěném amoniaku.

III. třída: anionty této skupiny se nesrážejí barnatými, ani stříbrnými ionty:



Anionty můžeme roztrždit do skupin nejen podle skupinových srážecích reakcí, ale také podle reakcí oxidačně-redukčních, a to na skupinu oxidovadel, redukovadel, popř. indiferentních aniontů. Tyto skupiny jsou různé podle toho, s kterými činidly oxidačně-redukční reakce provádíme.

Konečně rozlišujeme také skupinu aniontů těžkých nebo snadno se rozkládajících kyselin, které se uvolňují přidávkou zředěné nebo koncentrované kyseliny k příslušným solím.

5. Skupinové reakce

5.1 Skupinové reakce kationtů

5.1.1 Reakce s kyselinou chlorovodíkovou

Ag⁺ – bílá amorfnní sedlina AgCl , obtížně rozpustná v konc. HCl za tvorby komplexního iontu. Zředěním roztoku se vylučuje zpět AgCl . AgCl se rozpouští ve zředěném amoniaku na bezbarvý $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Hg₂²⁺ – bílá amorfnní sedlina Hg_2Cl_2 , která amoniakem černá v důsledku vyloučení elementární rtuti spolu s amid-chloridem rtuťnatým ($\text{HgNH}_2\text{Cl} + \text{Hg}$).

Pb²⁺ – bílá krystalická sedlina PbCl_2 , mírně rozpustná ve studené vodě, snadno rozpustná v horké vodě; v koncentrované kyselině chlorovodíkové se rozpouští na $[\text{PbCl}_4]^{2-}$.

5.1.2 Reakce se sulfanem v kyselém prostředí

- Ag⁺** – černá sedlina Ag₂S, rozpustná ve zředěné kyselině dusičné.
- Pb²⁺** – černá sedlina PbS. Sráží se jen z mírně kyselého prostředí. Rozpouští se za tepla ve zředěné kyselině dusičné i chlorovodíkové.
- Hg₂²⁺** – černá sedlina směsi HgS + Hg, rozpustná za varu v koncentrované kyselině dusičné a lučavce královské.
- Hg²⁺** – černá sedlina HgS (přechodně se vylučují nažloutlé sedliny HgCl₂.HgS apod.), rozpustná ve stejných činidlech jako tomu bylo u Hg₂^{II}. Kromě toho se rozpouští v alkalickém sulfidu za tvorby HgS₂²⁻.
- Cu²⁺** – černá sedlina CuS (+Cu₂S + S), rozpustná za tepla ve zředěné HNO₃ a koncentrované kyselině chlorovodíkové.
- Cd^{II}** – žlutá sedlina, srážející se jen z mírně kyselých roztoků. Na rozdíl od CuS se vylučuje se i z kyanokomplexu. Je rozpustná ve zředěných minerálních kyselinách.
- As³⁺** – žlutá sraženina As₂S₃ ze silně kyselého prostředí, nerozpustná v konc. HCl, rozpustná v zásaditě reagujících činidlech (např. uhličitán amonný, amoniak, sulfid amonný, polysulfid amonný, hydroxid alkalický). V horké koncentrované HNO₃ se rozpouští na H₃AsO₄.
- As^V** – žlutá sraženina As₂S₅ popř. spolu s As₂S₃ + S, se vylučuje zvolna jen ze silně kyselých roztoků (HCl). Rozpustnost stejná jako u As₂S₃.
- Sb³⁺** – oranžová sraženina z kyselých roztoků. Nerozpustná v silně zředěných kyselinách, rozpouští se za varu v HCl (1:1), dále v sulfidu a polysulfidu amonném a v alkalických hydroxidech. Horkou koncentrovanou HNO₃ přechází na bílou sedlinu H₃SbO₄.
- Sb^V** – oranžová sedlina Sb₂S₅, popř. spolu s Sb₂S₃ + S, vylučuje se zvolna ze značně kyselých roztoků. Rozpustnost sedliny stejná jako u Sb₂S₃.
- Sn²⁺** – tmavohnědá sedlina SnS z mírně kyselého roztoku. Rozpustná v HCl(1:1), dále v alkalických hydroxidech, polysulfidu amonném. Na rozdíl od SnS₂ se nerozpouští v sulfidu amonném. Horkou konc. HNO₃ přechází na bílou sedlinu H₂SnO₃.
- Sn^{IV}** – špinavě žlutá sedlina SnS₂ z mírně kyselých roztoků. Rozpouští se v HCl(1:1), v alkalických hydroxidech, sulfidu a polysulfidu amonném. Horkou konc. HNO₃ přechází na nerozpustnou bílou sedlinu H₂SnO₃.

5.1.3 Reakce s amoniakem

- Ag⁺** – šedočerná sedlina Ag₂O, velmi snadno rozpustná v přebytku činidla na [Ag(NH₃)₂]⁺.
- Pb²⁺** – bílá sedlina zásadité soli, nerozpustná v přebytku činidla.
- Hg₂²⁺** – černá sedlina pozůstávající ze směsi amid–soli rtuťnaté (např. HgNH₂Cl) a elementární rtuti.
- Hg²⁺** – bílá sedlina amid–soli rtuťnaté, poněkud rozpustná v přebytku činidla.
- Cu²⁺** – světlemodrá sedlina zásadité soli, rozpustná v přebytku činidla na intenzivně modrý komplex [Cu(NH₃)₄]²⁺.
- Cd²⁺** – bělavá sedlina zásadité soli, snadno rozpustná v přebytku činidla na bezbarvý roztok [Cd(NH₃)₄]⁺.
- Bi³⁺** – bílá sedlina zásadité soli nerozpustná v přebytku činidla.
- As^{III, V}** – viditelně nereagují.
- Sb^{III, V}** – z kyselých roztoků vzniká bílá amorfni sedlina hydrolytických produktů, přecházející až na amfoterní hydroxidy (kyseliny) Sb(OH)₃, resp. H₃SbO₄.

- Sn^{II, IV}** – z kyselých roztoků se vylučuje bílá amorfnní sedlina hydrolytických produktů, přecházející až na amfoterní hydroxidy (kyseliny) Sn(OH)_2 , Sn(OH)_4 , resp. H_2SnO_3 .
- Co²⁺** – přechodně se neúplně vylučuje modrá sedlina bazických solí, v přebytku rozpustná na hnědožluté roztoky, např. $[\text{Co(NH}_3)_4]^{2+}$, které oxidací vzduchem zvolna přecházejí na temně hnědé až červené roztoky, např. $[\text{Co(NH}_3)_6]^{3+}$. V případě přebytku amonných solí sedlina vůbec nevznikne.
- Ni²⁺** – přechodně se vylučuje světlezelená sedlina bazických solí (za přebytku amonných solí vůbec nevzniká), která se v přebytku rozpouští na azurový roztok $[\text{Ni(NH}_3)_4]^{2+}$.
- Fe^{II}** – za nepřístupu vzduchu se z čistých solí neúplně vylučuje bílá sedlina Fe(OH)_2 (za přítomnosti amonných solí vůbec nevzniká). Roztoky železnatých solí na vzduchu obsahují vždy alespoň malé množství železných iontů – při srážení se ze směsi vylučuje temně zelená sedlina směsi hydroxidů, která zvolna rezaví, jak se vzduchem oxiduje na Fe(OH)_3 .
- Fe³⁺** – rezavě hnědá sedlina Fe(OH)_3 nerozpustná v přebytku činidla.
- Mn²⁺** – přechodně se neúplně vylučuje bílá sedlina Mn(OH)_2 (za přebytku solí amonných nevzniká), která se vzdušným kyslíkem rychle oxiduje na temně hnědou sraženinu $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Rovněž z amoniakálních roztoků manganatých solí se zvolna vylučuje tato sedlina.
- Zn²⁺** – přechodně se nedokonale sráží bílá sedlina Zn(OH)_2 (za přebytku amonných solí nevzniká), v přebytku amoniaku snadno rozpustná na bezbarvý roztok $[\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+}$.
- Cr³⁺** – špinavě zelená sedlina Cr(OH)_3 . V koncentrovaném amoniaku se za přebytku amonných solí zvolna rozpouští na růžové roztoky $[\text{Cr(NH}_3)_6]^{3+}$.
- Al³⁺** – bílá průsvitná rosolovitá sedlina Al(OH)_3 , prakticky nerozpustná v přebytku činidla.

5.1.4 Reakce s alkalickým hydroxidem

Při srážení alkalickým hydroxidem nevznikají čisté hydroxidy, ale různé zásadité soli (hydroxid- či oxid-sůl např. BiOCl), které teprve přebytkem srážedla přecházejí na sloučeniny, jejichž složení se blíží čistému hydroxidu.

- Ag⁺** – šedočerná sedlina Ag_2O nerozpustná v přebytku činidla. Rozpouští se ve zředěné kyselině dusičné a amoniaku.
- Pb²⁺** – bílá sedlina Pb(OH)_2 , rozpustná v přebytku činidla na $[\text{Pb(OH)}_3]^-$ a v minerálních kyselinách.
- Hg²⁺** – černá sedlina obsahující Hg , H_2O a HgO . V přebytku činidla nerozpustná. Rozpouští se za tepla v kyselině dusičné a v lučavce královské.
- Hg²⁺** – žlutá sedlina nerozpustná v nadbytku činidla.
- Cu²⁺** – světlemodrá sedlina Cu(OH)_2 , v přebytku činidla nerozpustná; zahřátím přechází na černý CuO . Rozpouští se v minerálních kyselinách.
- Cd²⁺** – bílá sedlina Cd(OH)_2 , která je na rozdíl od Pb(OH)_2 nerozpustná v přebytku činidla. Rozpouští se snadno ve zředěných kyselinách.
- Bi³⁺** – bílá sedlina Bi(OH)_3 , v přebytku činidla nerozpustná. Snadno se rozpouští v minerálních kyselinách.
- As^{III, V}** – viditelně nereagují.
- Sb^{III, V}** – z kyselých roztoků vznikají přechodně bílé amorfnní sedliny (podobného složení jako při reakci s amoniakem), které se v přebytku srážedla rozpouštějí na bezbarvé roztoky, antimonitany $[\text{Sb(OH)}_4]^-$, resp. antimoničnany $[\text{Sb(OH)}_6]^-$.

- Sn^{II, IV}** – z kyselých roztoků se vylučují přechodně bílé amorfnní sraženiny, které se v přebytku srážedla rozpouštějí na bezbarvé roztoky, cínatany $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$, resp. ciničitany $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$. Varem cínatanů se v závislosti na zásaditosti roztoku vylučuje temně šedá sedlina SnO nebo kovového cínu.
- Co²⁺** – přechodně vzniká modrá sedlina zásaditých solí, která přechází na růžový $\text{Co}(\text{OH})_2$ a oxidací vzdušným kyslíkem na temně hnědou sraženinu $\text{Co}(\text{OH})_3$.
- Ni²⁺** – světlezelená sedlina $\text{Ni}(\text{OH})_2$, nerozpustná v přebytku činidla.
- Fe²⁺** – za nepřístupu vzduchu bílá sedlina $\text{Fe}(\text{OH})_2$, přecházející přes temně zelené produkty oxidace vzdušným kyslíkem až na rezavě hnědý $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
- Fe³⁺** – rezavě hnědá sedlina $\text{Fe}(\text{OH})_3$, nerozpustná v přebytku činidla, rozpustná ve zředěných kyselinách.
- Mn²⁺** – bílá sraženina $\text{Mn}(\text{OH})_2$ přecházející rychle oxidací vzdušným kyslíkem na temně hnědou sraženinu např. $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- Zn²⁺** – přechodně bílá sraženina amfoterního $\text{Zn}(\text{OH})_2$, v přebytku rozpustná na bezbarvý roztok $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$.
- Cr³⁺** – přechodně špinavě zelená sedlina $\text{Cr}(\text{OH})_3$, rozpustná v přebytku na zelený roztok, např. $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$. Chromitany varem vylučují opět sedlinu $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (rozdíl od hlinitanů!).
- Al³⁺** – přechodně bílá rosolovitá sedlina amfoterního $\text{Al}(\text{OH})_3$, v přebytku rozpustná na bezbarvý roztok, např. $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$.
- Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺** – roztoky alkalických hydroxidů mohou obsahovat uhličitany, a proto se při srážení alkalickými hydroxidy mohou vylučovat i sraženiny uhličitánů kovů alkalických zemin. Z koncentrovanějších roztoků vápenatých solí se může vylučovat částečně i hydroxid vápenatý, který je poměrně málo rozpustný.
- Reakce, jichž se účastní vzdušný kyslík, můžeme urychlit přidavkem peroxidu vodíku. Kromě popsanych oxidací se oxiduje i $\text{Pb}(\text{OH})_2$ na hnědý $\text{PbO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a $\text{Cr}(\text{OH})_3$ se v zásaditém prostředí rozpouští za vzniku CrO_4^{2-} .

5.1.5 Reakce se sulfidem amonným

Kationty I. třídy dávají s činidlem stejné produkty jako při reakcích se sulfanem. Kationty II. třídy se mohou sulfidem amonným vyloučit z kyselých roztoků. V nadbytku činidla se rozpouštějí na odpovídající thiokomplexy (s výjimkou SnS). V neutrálních a zásaditých roztocích vznikají přímo thiokomplexy. Kationty III. třídy se srážejí v neutrálním až slabě zásaditém prostředí:

- Co²⁺** – černá sedlina CoS ; po vyloučení rychle polymerizuje a tím klesá jeho rozpustnost (prakticky nerozpustný v HCl 1:6). Rozpouští se v HNO_3 nebo v lučavce královské.
- Ni²⁺** – černá sedlina NiS . Vlastnosti podobné jako u CoS .
- Fe²⁺** – černá sedlina FeS rozpustná ve zředěných kyselinách.
- Fe³⁺** – černá sedlina Fe_2S_3 . Může docházet i k oxidačně-redukční reakci, při které vzniká FeS a S . Při zvýšené teplotě přechází sulfid železitý na hydroxid železitý.
- Mn²⁺** – růžově zbarvená sedlina MnS , varem zvolna přechází na zelenou modifikaci. Snadno rozpustný ve zředěných kyselinách.
- Zn²⁺** – bílá sedlina ZnS rozpustná ve zředěných kyselinách.
- Cr³⁺** – nazelenalá sraženina hydroxidu chromitého. Je rozpustná ve zředěných kyselinách a alkalických hydroxidech.

Al^{3+} – bílá rosolovitá sedimentace $\text{Al}(\text{OH})_3$, rozpustná ve zředěných kyselinách i alkalických hydroxidech.

5.1.6 Reakce s alkalickým uhličitánem

Účinnou součástí srážedla jsou nejen ionty CO_3^{2-} , ale i protolytickou reakcí vzniklé ionty OH^- . Roztokem alkalického uhličitánu se srážejí všechny kationty s výjimkou kationtů alkalických kovů a kationtu amonného. Vznikající sraženiny představují směs zásaditých a normálních uhličitánů, popř. také s příměsí hydroxidů.

Ag^+ – bílá sraženina Ag_2CO_3 , povařením vzniká temně hnědý Ag_2O . Sraženina se snadno rozpouští ve zředěných kyselinách i amoniaku.

Pb^{2+} – bílá sraženina PbCO_3 , v přebytku činidla se rozpouští jen málo, dobře rozpustná ve zředěných kyselinách i alkalických hydroxidech.

Hg_2^{2+} – špinavě žlutá sraženina, zvolna černající vyloučenou rtuť.

Hg^{2+} – červenohnědá sraženina zásaditých uhličitánů.

Cu^{II} – zelenomodrá sraženina zásaditých solí, povařením zčerná vznikajícím CuO .

Cd^{2+} – bílá sraženina zásaditého uhličitánu, snadno rozpustná v amoniaku.

Bi^{3+} – bílá sraženina zásadité soli.

Sb^{3+} – bílá sraženina zásaditého uhličitánu a hydroxidu, v přebytku srážedla za varu částečně rozpustná.

Sn^{2+} – bílá sraženina hydroxidu, rozpustná v alkalických hydroxidech.

Sn^{IV} – bílá rosolovitá sraženina, rozpustná v alkalických hydroxidech.

Co^{2+} – růžová sraženina zásaditých solí.

Ni^{2+} – zelenavá sraženina uhličitánu nikelnatého, nevzniká za přítomnosti amonných solí.

Fe^{2+} – bílá sraženina FeCO_3 , na vzduchu hnědne (přechází na hydroxid železitý).

Fe^{3+} – hnědá sraženina, převážně $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Mn^{2+} – bílá sraženina uhličitánu, za tepla rychle hnědne.

Zn^{2+} – bílá sraženina zásaditých uhličitánů.

Cr^{3+} – šedozeleň sraženina především hydroxidu chromitého, v nadbytku činidla poněkud rozpustná.

Al^{3+} – bílá sraženina směsi zásaditých uhličitánů a hydroxidu hlinitého, poněkud rozpustná v přebytku srážedla.

Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} – bílé sraženiny uhličitánů.

Mg^{2+} – bílá sraženina zásaditých uhličitánů, za přítomností amonných solí je vyloučení neúplné, případně se sraženina vůbec nevylučuje.

5.1.7 Reakce s alkalickým fosforečnanem

Fosforečnany a hydrogenfosforečnany kationtů (s výjimkou alkalických a amonného) jsou ve vodě nerozpustné. V závislosti na podmínkách srážení vznikají amorfni sraženiny obecných vzorců $\text{M}_3^I\text{PO}_4\text{M}_3^{II}(\text{PO}_4)_2$, $\text{M}^{III}\text{PO}_4$, $\text{M}^{II}\text{HPO}_4$. Za přítomnosti amonných solí tvoří dvojmočné ionty některých prvků (Cd, Cu, Zn, Mn, Ni, Co, Mg) krystalické sraženiny podvojných fosforečnanů obecného vzorce $\text{M}^{II}\text{NH}_4\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, kde $x = 0-6$.

Ag^+ – žlutá sraženina Ag_3PO_4 rozpustná ve zředěných kyselinách i amoniaku.

Pb^{2+} – bílá sraženina PbHPO_4 .

- Hg₂²⁺** – bílá sraženina, amoniakem černá.
Hg²⁺ – bílá sraženina.
Cu²⁺ – modrozelená sraženina, ve zředěném amoniaku vzniká světle modrá krystalická sraženina CuNH₄PO₄·xH₂O.
Cd²⁺ – bílá sraženina rozpustná ve zředěných kyselinách.
Bi³⁺ – bílá práškovitá sraženina nerozpustná ve zředěných kyselinách.
Sn^{II, IV} – bílé sraženiny nerozpustné ve zředěné HCl.
Co²⁺ – modrofialová sraženina rozpustná ve zředěných kyselinách i amoniaku, za přítomnosti amonných solí vzniká růžová sraženina podvojného fosforečnanu.
Ni²⁺ – žlutozelená sraženina rozpustná i v kyselině octové.
Fe²⁺ – bílá amorfni sraženina, pomalu oxidující na modrozelenou sraženinu.
Fe³⁺ – žlutavě bílá sraženina FePO₄, alkalických hydroxidech přechází na hnědou sraženinu Fe(OH)₃.
Cr³⁺ – zelená sraženina CrPO₄ rozpustná v kyselinách i zásadách.
Al³⁺ – bílá rosolovitá sraženina AlPO₄, rozpustná ve zředěných minerálních kyselinách a v zásadách.
Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Mg²⁺ – bílé sraženiny fosforečnanů, snadno rozpustné ve zředěných kyselinách.

5.1.8 Reakce s jodidem draselným

- Ag⁺** – žlutá sraženina AgI nerozpustná ve zředěných kyselinách, kapkou konc amoniaku pouze zbělá. Rozpouští se málo v nadbytku koncentrovaného činidla, snadno se rozpouští v thiosíranu sodném nebo v kyanidu draselném.
Pb²⁺ – žlutá sraženina málo rozpustná v nadbytku činidla, snadno se rozpouští v horké vodě; z bezbarvého roztoku se při chladnutí vylučují třpytivé lesklé šupinky jodidu olovnatého.
Hg₂²⁺ – žlutozelená sraženina Hg₂I₂, zvolna se rozkládající za vyloučení šedé rtuti. Rozklad se urychlí zahřátím.
Hg²⁺ – žlutooranžová sraženina jodidu rtuťnatého, rychle červenající. V horké vodě se značně rozpouští a při chladnutí znovu krystaluje. V přebytku činidla vzniká bezbarvý roztok tetrajodortuťnatu.
Cu²⁺ – bílá sraženina CuI za současného uvolnění jodu. Přídavkem ethanolu se utvoří hnědý roztok a vynikne bílé zbarvení sraženiny.
Bi³⁺ – hnědočerná sraženina BiI₃, která snadno hydrolyzuje na oranžový BiOI. V přebytku činidla se rozpouští na žlutý roztok tetrajodobismutitanu [BiI₄]⁻.

5.1.9 Reakce s chromanem draselným

- Ag⁺** – červenohnědá sraženina Ag₂CrO₄ rozpustná ve zředěných kyselinách a amoniaku.
Pb²⁺ – žlutá sraženina rozpustná ve zředěné HNO₃ a v alkalických hydroxidech.
Hg₂²⁺ – červenohnědá sraženina, povařením nebo srážením za tepla vzniká červená sraženina.
Hg²⁺ – oranžová sraženina HgCrO₄.
Cu²⁺ – hnědožlutá sraženina zásaditého chromanu. Snadno rozpustná ve zředěných kyselinách a amoniaku.
Bi³⁺ – žlutá až oranžová sraženina (BiO)₂CrO₄. Na rozdíl od chromanu olovnatého nerozpustná v alkalických hydroxidech.
Co²⁺ – červenohnědá sraženina zásaditého chromanu.
Ni²⁺ – čokoládově hnědá sraženina zásadité soli, snadno vzniká za tepla. Rozpouští se ve zředěných kyselinách a amoniaku.

Zn²⁺ – světle žlutá sraženina, snadno se rozpouští ve zředěných kyselinách, amoniaku a alkalických hydroxidech.

Ba²⁺ – světle žlutá sraženina BaCrO₄, vylučuje se i z roztoků okyselených kyselinou octovou.

Sr²⁺ – světle žlutá sraženina chromanu strontnatého se vylučuje jen z koncentrovanějších roztoků neutrálních nebo roztoků amoniakalizovaných.

5.2 Skupinové reakce aniontů

5.2.1 Reakce s chloridem nebo dusičnanem barnatým

SO₄²⁻ – bílá krystalická sedlina BaSO₄, nerozpustná ve zředěné HCl a HNO₃.

F⁻ – bílá sedlina BaF₂, rozpustná ve zředěných minerálních kyselinách.

SO₃²⁻ – bílá krystalická sedlina BaSO₃, rozpustná ve zředěné HCl za rozkladu a úniku SO₂. Při rozpouštění ve zředěné HNO₃ dochází k částečné oxidaci na SO₄²⁻, takže nedostaneme čirý roztok. Vznikne vždy malé množství BaSO₄, který se ve zředěné kyselině dusičné nerozpouští.

S₂O₃²⁻ – bílá sedlina thiosíranu barnatého se vylučuje až po chvíli, je rozpustná ve zředěných minerálních kyselinách za současného rozkladu. Zředěné roztoky se iontem barnatým nesrážejí.

PO₄³⁻ – bílá sedlina BaHPO₄, rozpustná ve zředěné HCl, HNO₃ i CH₃COOH.

BO₂⁻ – bílá sedlina Ba(BO₂)₂ se sráží jen z koncentrovanějších roztoků a teprve po zamoniakalizování. Je rozpustná ve všech zředěných kyselinách.

SiO₃²⁻ – bílá sedlina BaSiO₃ rozkládající se zředěnými kyselinami za vyloučení gelu kyseliny křemičité.

CO₃²⁻ – bílá sedlina BaCO₃, rozpustná ve zředěných kyselinách za současného rozkladu a unikání oxidu uhličitého.

5.2.2 Srážecí reakce s dusičnanem stříbrným

SO₄²⁻ – bílá krystalická sedlina Ag₂SO₄ vzniká jen z koncentrovanějších roztoků. Zředěním vodou zahřátím směsi se rozpouští.

SO₃²⁻ – bílá sedlina Ag₂SO₃ se vylučuje teprve přebytkem činidla. Zpočátku se nevylučuje, protože v přebytku siřičitanu vzniká rozpustný AgSO₃⁻. Sedlina je rozpustná ve zředěné kyselině dusičné a amoniaku. Zahřátím sedliny se vylučuje šedé stříbro.

S₂O₃²⁻ – bílá sedlina thiosíranu stříbrného vzniká až přebytkem srážedla, poněvadž se nejdříve tvoří rozpustné komplexní ionty [AgS₂O₃]⁻. Sedlina Ag₂S₂O₃ přechází zvolna na černý Ag₂S. Přechodné produkty jsou žluté až hnědě zbarveny. Sedlina sulfidu stříbrného se rozpouští za horka ve zředěné kyselině dusičné, v amoniaku je nerozpustná.

PO₄³⁻ – žlutá sedlina Ag₃PO₄, snadno rozpustná ve zředěné kyselině dusičné, octové i amoniaku.

BO₂⁻ – bílá sedlina AgBO₂, která se vylučuje jen z koncentrovanějších roztoků, rozpustná ve zředěné kyselině dusičné i v amoniaku. Varem přechází na hnědý až šedý Ag₂O.

SiO₃²⁻ – žlutá sedlina Ag₂SiO₃, rozpustná ve zředěné kyselině dusičné i amoniaku.

CO₃²⁻ – nažloutlá sedlina Ag₂CO₃. Vyloučená sedlina obsahuje vždy malé množství Ag₂O. Je rozpustná ve zředěné kyselině dusičné, octové a amoniaku. Varem přechází na hnědý až šedý oxid stříbrný.

Cl⁻ – bílá sedlina AgCl nerozpustná ve zředěné HNO₃. Rozpouští se ve zředěném amoniaku. Sedlina AgCl na světle fialoví až šedne.

- Br⁻** – nažloutlá sedlina Agar, nerozpustná ve zředěné kyselině dusičné. Rozpouští se jen v koncentrovaném amoniaku.
- I⁻** – žlutá sedlina AgI, nerozpustná ve zředěné kyselině dusičné a koncentrovaném amoniaku (amoniakem bělá). Snadno se rozpouští v kyanidu draselném.
- CN⁻** – bílá sedlina AgCN vzniká až přebytkem srážedla. Zpočátku se nevylučuje AgCN, protože za přebytku kyanidu se tvoří rozpustný [Ag(CN)₂]⁻. Sedlina je nerozpustná ve zředěné kyselině dusičné; rozpouští se ve zředěném amoniaku a v nadbytku alkalického kyanidu.
- [Fe(CN)₆]⁴⁻** – bílá sedlina Ag₄Fe(CN)₆, nerozpustná ve zředěné kyselině dusičné a v koncentrovaném amoniaku. Rozpouští se v kyanidu draselném.
- [Fe(CN)₆]³⁻** – červenohnědá sedlina Ag₃Fe(CN)₆, nerozpustná ve zředěné kyselině dusičné. Rozpouští se ve zředěném amoniaku a kyanidu draselném.
- SCN⁻** – bílá sedlina AgSCN, nerozpustná ve zředěné kyselině dusičné. Rozpouští se v koncentrovaném amoniaku a kyanidu draselném.
- SH⁻** – černá sedlina Ag₂S nerozpustná za chladu ve zředěné kyselině dusičné a v koncentrovaném amoniaku. Rozpouští se v kyselině dusičné za tepla a částečně i v kyanidu draselném.
- NO₂⁻** – bílá krystalická sedlina AgNO₂ vzniká jen z koncentrovanějších roztoků; rozpouští se zahřátím směsi.

6. Systematický postup při analýze

Kapalné vzorky ke cvičným účelům mohou být čiré nebo mohou obsahovat různě zbarvené sedliny.

Vzorek se dobře promíchá a rozdělí na tři díly. Jedna část se použije k předběžným zkouškám a přímým důkazům kationtů i aniontů přímo v původním vzorku. Ve druhé části se systematicky dokazují kationty, ve třetí části anionty. Všechny reakce (i negativní!) a všechna pozorování se zapisují do protokolu.

6.1 Předběžné zkoušky

Je-li ve vzorku sedlina, oddělíme malou část odstředěním a zkoušíme, zda se rozpouští v malém množství HCl (1 : 1) nebo HNO₃ (1 : 1), popř. za zahřívání.

Z předběžných zkoušek je dále vhodné provádět hlavně plamenové reakce a zjistit pH vzorku indikátorovým papírkem, Z těchto pozorování lze již předběžně usuzovat na složení vzorku.

V původním vzorku (i se sedlinou) se z kationtů přímo dokazují soli amonné, dále železo a jeho mocenství (které se při systematickém postupu mění). Z aniontů je třeba před systematickým postupem na kationty dokazovat kyanidy.

Tyto přímé důkazy se provádějí maximálně s 0,5 ml vzorku.

Důkaz NH₄⁺: v malé nádobce (kádince) obsahu asi 2 ml se vzorek silně zalkalizuje 20% roztokem NaOH a nádobka se přikryje hodinkovým sklíčkem, na jehož spodní straně je kapkou vody přilepen kousek pH papírku. Nádobka se zahřívá několik minut ve vodní lázni. Zásaditá reakce unikajících plynů dokazuje přítomnost NH₃ a tedy přítomnost amonných iontů v původním kyselém vzorku. Místo indikátorovým papírkem lze unikající amoniak dokázat i jinými způsoby, např. solí rtuťnou (zčerná), měďnatou (zmodrá), Nesslerovým činidlem (vznikne hnědá sedlina).

Důkaz Fe a jeho mocenství: ke 2 kapkám původního vzorku okyseleného HCl se na bílé tečkovací desce nebo na hodinovém sklíčku s bílým podkladem přidá kapka roztoku hexakyanoželezitanu draselného. Vznik Turnbullovy modři dokazuje Fe^{II} .

K jinému podílu kyselého vzorku se přidá kapka roztoku hexakyanoželeznatanu draselného. Za přítomnosti Fe^{III} vznikne sedlina berlínské modři.

Fe^{III} lze též dokázat přidavkem kapky thiokyanatanu draselného nebo amonného ke kapce původního kyselého vzorku na filtračním papíru. Přítomnost železitě soli se projeví vznikem červeného komplexu $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, který difunduje na okraj vlhké skvrny. Červený komplex lze extrahovat do etheru, provádíme-li reakci v mikrozkuhavce.

Důkaz kyanidu: filtrační papír se napojí velmi zředěným (asi 0,1 %) zamoniakalizovaným roztokem měďnaté soli a ovane plynným sulfanem, aby se zbarvil hnědě vyloučeným koloidním sulfidem měďnatým.

Na čerstvě připravený reagenční papír se položí kapka zalkalizovaného původního roztoku. Za přítomnosti kyanidových iontů se objeví bílá skvrna, poněvadž se sulfid měďnatý v kyanidu rozpustí za vzniku bezbarvého $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$.

6.2 Systematický postup důkazu kationtů

Byl-li původní roztok čirý, popř. obsahoval-li sedlinu, která se rozpustila přidavkem malého množství HNO_3 (1 : 1), nebo HCl (1 : 1) a nebyla-li zjištěna přítomnost kyanidů, přikročíme k systematickému důkazu kationtů.

Pokud se původní sedlina nerozpustila, sedlinu oddělíme odstředěním. Pokud je bílá, rozdělíme ji na dvě části. V jedné dokazujeme přítomnost chloridů kovů I.a třídy, druhou část bílé sedliny, popř. veškerou sedlinu tmavou převedeme do roztoku rozpouštěním v lučavce královské, příp. tavením.

K 1-2 ml čirého chladného roztoku se v konické zkumavce přidává po kapkách zředěná HCl (1:2) dokud se tvoří sedlina. Směs se při tom protřepává až se sedlina usadí a do čiré kapaliny nad sedlinou se opět přidá kapka HCl (přesvědčujeme se, zda bylo srážení dokonalé). Po promíchání se směs odstředí a kapalina nad sedlinou se opatrně slijí do jiné konické zkumavky. Sedlina se rozmíchá asi s 0,5 ml HCl (1 : 4) a odstředí. Promývání zředěnou HCl se ještě jednou opakuje, dekantáty se spojí.

6.2.1 Důkazy prvků I.a třídy

Získaná sedlina chloridů může obsahovat Ag^+ , Pb^{2+} a Hg_2^{2+} . Při důkazu těchto prvků postupujeme takto:

Důkaz Pb

K sedlině nerozpustných chloridů kovů I.a třídy se přidá 1 ml vody, směs se povaří a ještě horká odstředí. Nerozpustný zbytek použijeme k důkazu Ag a Hg_2^{2+} ; čirý horký roztok nad sedlinou slijeme do jiné zkumavky a dokazujeme v něm Pb těmito reakcemi:

- k části roztoku přidáme kapku 30%ního chromanu draselného. Za přítomnosti Pb vzniká žlutá sedlina, rozpustná v 20%ním NaOH;
- k jiné části roztoku přidáme roztok jodidu draselného. Za přítomnosti Pb se vyloučí žlutá krystalická sedlina PbI_2 ;

- k jiné části roztoku přidáme několik kapek 40%ního $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Vznik bílé sedimenty PbSO_4 dokazuje olovo.

Důkaz Hg^{I}

K sedimentu chloridů I.a třídy, která se nerozpustila v teplé vodě a která může obsahovat Hg_2Cl_2 a AgCl , přidáme 0,5 ml koncentrovaného amoniaku, promícháme a ihned odstředíme. Jestliže sediment po přidání amoniaku zčerná, poukazuje to na přítomnost Hg^{I} . Čirý dekantát použijeme k důkazu Ag.

Důkaz Ag

Čirý dekantát, který může obsahovat Ag ve formě amminkomplexu, okyselíme několika kapkami zředěné kyseliny dusičné do zřetelné kyselé reakce. Vznik bílé sedimenty AgCl poukazuje na přítomnost Ag.

Dekantát po oddělení sedimentu chloridů I.a třídy se zahřeje k varu a uvádí se do něho sulfan do vychladnutí, pak se směs zředí stejným objemem vody, opět zahřeje k varu a znovu se uvádí sulfan do vychladnutí. Směs se odstředí a kapalina nad sedimentem se opatrně přelije do jiné zkumavky. Sediment se rozmíchá asi s 0,5 ml HCl (1 : 4) a odstředí. Promývání se ještě jednou opakuje a dekantáty se spojí.

Sediment může obsahoval sulfidy kovů I.b a II. třídy. Rozmíchá se ve zkumavce asi s 1 ml polysulfidu amonného, zahřeje téměř k varu a odstředí. Kapalina nad sedimentem se slijí do jiné zkumavky a zbytek se ještě jednou digeruje 1 ml $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$, zahřeje, odstředí a roztok nad sedimentem se spojí s prvním podílem.

6.2.2 Důkazy prvků I.b třídy

Sediment sulfidů zbylých v konické zkumavce po extrakci polysulfidem amonným může obsahovat HgS , Bi_2S_3 , CuS , CdS , event. i PbS a Ag_2S . Sedimentu rozmícháme s malým množstvím teplé vody, centrifugujeme a dekantujeme. K sedimentu přidáme 0,5 ml konc. HNO_3 , 1-2 kapky konc. HCl a vaříme nad mírným plamenem, abychom vypudili nadbytek kyselin, roztok zředíme 2 ml destilované vody a použijeme k důkazům kationtů I.b třídy (Hg^{II} , Cu, Cd, Bi) a Pb. Jestliže se roztok po zředění vodou zakalí (hydrolyza), vyčecháme jej několika kapkami HCl (1 : 1).

Důkaz Hg^{II}

K části získaného roztoku kationtů I.b třídy přidáme 0,5 ml roztoku chloridu cínatého. Vyloučení bílé, šednouce sedimenty Hg_2Cl_2 ukazuje na přítomnost Hg^{II} .

Důkaz Cu a Cd

K další části roztoku I.b třídy přidáme v konické zkumavce malý přebytek koncentrovaného amoniaku až je ze směsi zřetelně cítit. Sytě modrý amminkomplex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ dokazuje přítomnost Cu.

Vyloučí-li se amoniakem bílá sediment, může být přítomen Bi, Pb, Hg. Odstředíme, dekantujeme. Čirý roztok odbarvíme několika kapkami roztoku KCN a přidávkou 1 ml Na_2S vyloučíme žlutý CdS . Za přítomnosti Hg^{2+} i Cd vzniká hnědý až černý směsný sulfid. V tomto případě odstředíme, dekantujeme a sedimentu rozmícháme s 0,5 ml zředěné H_2SO_4 (1 : 4). Zahřejeme k varu, odstředíme a čirý roztok dekantujeme. K dekantátu přidáme několik kapek koncentrovaného amoniaku až do zřetelné zásadité reakce a zavedeme plynný sulfan. Žlutá sediment CdS dokazuje Cd.

Důkaz Cu můžeme provést Montequiho činidlem. Na hodinové skličko dáme postupně kapku roztoku síranu zinečnatého, kapku zkoumaného roztoku, kapku

zředěné kyseliny sírové a kapku Montequiho činidla. Za přítomnosti mědi se vyloučí fialová sedimenta směsných krystalů $(\text{Zn,Cu})[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$. Bylo-li přidáno malé množství soli zinečnaté, je sedimenta olivově zelená.

Důkaz Bi

Na hodinové sklíčko dáme kapku roztoku I.b třídy a přidáme krystalek thiomocoviny. Za přítomnosti Bi vznikne intenzivní žluté až oranžové zbarvení.

Důkaz Pb

K části roztoku kationtů I.b třídy přidáme opatrně 2-3 kapky konc. H_2SO_4 a necháme 5 min stát. Vyloučí-li se krystalická sedimenta PbSO_4 , svědčí to o přítomnosti olova. Důkaz můžeme potvrdit tím, že sedimentu odstředíme, promyjeme třikrát 0,5 ml zřed. H_2SO_4 (1 : 4) a pokápneme několika kapkami KI. Bílá sedimenta PbSO_4 žloutne, neboť přechází částečně na PbI_2 . Za přítomnosti Bi^{3+} je zbarvení špinavě žluté.

6.2.3 Důkazy prvků II. třídy

Roztok získaný působením polysulfidu amonného na sraženinu sulfidů může obsahovat tyto thiosoli: AsS_4^{3-} , SbS_4^{3-} , SnS_3^{2-} , (popř. i malé množství CuS_2^{2-}) a přebytek polysulfidu amonného. K roztoku se přidává v konické zkumavce za míchání kyselina octová (1 : 1) až do kyselé reakce a pak ještě asi 1 ml navíc, směs se zahřívá několik minut téměř k varu, pak se odstředí. Čirá kapalina nad sedimentem se odlije. Sedimenta může obsahovat As_2S_5 (žlutý), SnS_2 (špinavě nažloutlý), Sb_2S_5 (oranžový), popř. hnědočerný CuS a bílou síru vzniklou rozkladem přebytečného polysulfidu. Sedimenta se ve zkumavce krátce povaří asi s 1-2 ml konc. HCl , směs se odstředí, rozpouštění se ještě jednou opakuje a dekantáty se spojí. Nerozpustný zbytek se promyje rozmícháním s asi 2 ml vody, odstředí a roztok se vylíje. V sedimentu se dokazuje As, v dekantátu Sb a Sn (Cu).

Důkaz As

K sedimentu sulfidů ve zkumavce se přidá asi 1-2 ml koncentrovaného amoniaku, směs se mírně zahřeje a přikapává se 10%ní H_2O_2 až se po několika minutách zahřívání získá bezbarvý roztok (AsO_4^{3-} , SO_4^{2-}). Přidá se asi 0,5 ml 10%ního NH_4Cl , směs se zahřeje k varu, příp. slabý zákal (síra) se odfiltruje a v čirém filtrátu se arsen dokáže takto:

1 ml amoniakálního filtrátu se smísí asi s 0,5 ml hořečnaté soluce, směs se zahřeje k varu a nechá 30 min v klidu. Vznik bílé krystalické sedimenty $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ poukazuje na přítomnost As. Není-li sedimenta zřetelně krystalická, odstředíme ji, promyjeme dvakrát dekantací vodou a pak ji pokápneme roztokem dusičnanu stříbrného. Za přítomnosti arsenu se sedimenta zbarví hnědě (vznik Ag_3AsO_4).

Vznikl-li při postupu větší objem kyselé dekantáty, odpaří se asi na 2 ml. I když není třeba dekantát zahušťovat, několik minut se mírně povaří, aby se odstranil sulfan a není-li roztok úplně čirý, přefiltruje se. Roztok, který může obsahovat $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, $[\text{SbCl}_4]^-$ (popř. Cu) se rozdělí na několik dílů, v nichž se přímo dokazuje Sb, Sn, (Cu).

Důkaz Sb

1. Asi 0,5 ml vzorku se silně zalkalizuje přidávkou 2-3 ml 20%ního NaOH a k čiré, chladné směsi se přidají nejvýše 2-3 kapky roztoku HgCl_2 . Vznik hnědavé, černající sraženiny vyredukované rtuť dokazuje Sb. Světle žlutá sedimenta HgO vzniká za nepřítomnosti Sb.

2. Asi 0,5 ml vzorku se smísí asi s 0,5 ml 10%ního hydrogenfosforečnanu amonného a do směsi se uvádí sulfan. Za přítomnosti Sb vzniká oranžová sedlina Sb_2S_3 . Vznikne-li temně hnědá sraženina, odstředí se, povaří asi s 1 ml H_2SO_4 (1 : 2), odstředí, čirý roztok se odlije, zředí asi stejným objemem vody a směs se opět sráží sulfanem. Vznikne oranžový Sb_2S_3 .

Důkaz Sn

1. K jinému podílu čirého, kyselého vzorku se přidá malá granulka Zn (nebo na špičku špachtle zinkového prášku) a mírně se zahřívá až se zinek úplně rozpustí. Za přítomnosti cínu se vyloučí šedivá sedlina kovového Sn, kterou je třeba rovněž dalším zahříváním rozpustit (k úplnému rozpuštění je někdy nutno přidat další HCl). Vznik černé těžké sedimenty poukazuje na přítomnost antimonu. Tuto sedimentu je třeba oddělit odstředěním. Roztok se ještě pro jistotu přefiltruje papírem, aby byl úplně čirý a rozdělí se na dvě části.

K první části tohoto roztoku se přidají 2-3 kapky roztoku HgCl_2 . Za přítomnosti cínu vznikne hedvábně lesklá bílá sediment, nebo aspoň zákal Hg_2Cl_2 , která při větším množství soli cínaté zčerná.

2. Druhou částí roztoku ovlhčíme zevně čistou zkumavku zpola naplněnou **studenou** vodou. Potom vložíme zkumavku do nesvítivé části plamene kahanu. Modré zbarvení plamene kolem zkumavky dokazuje cín.

Důkaz Cu

Za určitých podmínek se v kyselém dekantátu mohou vyskytovat malá množství mědi. Dokazují se tak, jak je uvedeno u I.b třídy kationtů.

6.2.4 Důkazy kationtů III. třídy

Roztok po oddělení sedimenty sulfidů může obsahovat kationty III. až V. třídy. Kyselý roztok je nutno především varem zbavit sulfanu. S vyvařeným roztokem provedeme předběžné zkoušky na přítomnost kationtů III. a IV. třídy:

1. K ca 0,5 ml vzorku přidáme 0,5 ml NH_4Cl , dále amoniak do alkalické reakce a několik kapek sulfidu amonného a mírně zahřejeme. Vznik sedimenty poukazuje na přítomnost kationtů III. třídy. Bílá sediment však může vzniknout i tehdy, byl-li přítomen kation IV. třídy a obsahoval-li použitý amoniak uhličitany, popř. za současné přítomnosti fosforečnanů nebo boritanů a kationtů IV. třídy nebo Mg^{2+} . Nevznikla-li přidavkem sulfidu amonného žádná sediment, není přítomen žádný kation III. třídy a můžeme přikročit k předběžnému zjištění přítomnosti kationtů IV. třídy. Vznikla-li přidavkem $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ sediment, odstředíme ji a k čirému amoniakálnímu dekantátu přidáme několik kapek roztoku uhličitanu amonného. Směs několik minut zahříváme téměř k varu. Za přítomnosti Ca, Sr nebo Ba vznikne bílá sediment uhličitánů IV. třídy.
2. Jiný způsob důkazu přítomnosti kationtů IV. třídy – asi k 0,5 ml vyvařeného roztoku po srážení sulfanem přidáme v konické zkumavce 0,5 ml 40%ního síranu amonného. Směs zahříváme 5 min ve vodní lázni. Odstředíme. Bílá sediment poukazuje na přítomnost Ba, Sr nebo velkého množství Ca. Většina vápníku však zůstává v roztoku. Sedimentu odstředíme a čirý, chladný dekantát použijeme k důkazu vápníku šťavelanem.

Podle výsledku předběžných zkoušek dokazujeme přímo jednotlivé kationty III. až V. třídy.

Důkaz Co

Několik kapek roztoku se smísí v mikrozkušavce s 2-3 kapkami 10%ního octanu sodného (otupení kyselosti), dále s 2-3 kapkami 5%ního $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (redukce Fe^{III}) a 0,5 ml nasyceného roztoku NH_4SCN v acetonu. Zřetelné zmodrání směsi dokazuje kobalt.

K důkazu stopového množství je vhodnější přidat ke směsi místo acetonového roztoku thiokyanatanu asi 0,5 g pevného NH_4SCN , 2-3 kapky amylalkoholu, 0,5 ml etheru a protřepat. Za přítomnosti Co je horní vrstva organického rozpouštědla zbarvena modře.

Rušivý vliv Fe^{III} lze odstranit redukcí na Fe^{II} thiosíranem (popř. SnCl_2), nebo maskovat převedením na bezbarvý $[\text{FeF}_6]^{3-}$ přidavkem malého množství tuhého NaF.

Důkaz $\text{Fe}^{\text{II,III}}$

Důkaz se provádí tak, jak bylo uvedeno v předběžných zkouškách.

Důkaz Mn

1. Do mikrozkušavky se dají maximálně 2-3 kapky vzorku a po kapkách se přidává roztok AgNO_3 dokud se vylučuje sediment AgCl, pak se přidá na špičku špachtle PbO_2 , směs se okyslí přidavkem asi 0,5 ml HNO_3 (1 : 1) a asi 1 min se vaří. Po odstředění je roztok nad sraženinou za přítomnosti manganu fialové zabarven vzniklou kyselinou manganistou.
2. Ke dvěma kapkám vzorku ve zkumavce se přidá kapka roztoku měďnaté soli, dále asi 1-2 ml nasycené bromové vody, směs se zřetelně zalkalizuje přidavkem 20%ního NaOH a chvíli se povaří. Po odstředění je kapalina nad sedimentem za přítomnosti manganu zbarvena fialově.

Důkaz Zn

Za nepřítomnosti kobaltu se ke 2-3 kapkám slabě kyselého roztoku přidá na hodinovém sklíčku 1 kapka 0,1%ního roztoku měďnaté soli a 3 kapky Montequiho činidla. Po promíchání se za přítomnosti Zn rychle vylučuje fialová až černá sraženina $(\text{Zn,Cu})[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$. Za přítomnosti Fe se směs zbarví červeně. V tom případě se ke směsi přidá na špičku špachtle tuhého NaF, jímž se roztok odbarví.

Je-li přítomno větší množství kobaltu, není důkaz spolehlivý, protože s Montequiho činidlem vzniká modře zbarvená sediment. Byl-li ve vzorku dokázán kobalt, je lépe jej předem oxidovat na trojmocnou formu, popř. oddělit, jak je uvedeno dále.

Důkaz Ni, popř. Zn

3 kapky roztoku se zřetelně zamoniakalizují, přidají se 2 kapky 10%ního H_2O_2 (oxidace Co^{II} a Fe^{II}), směs se povaří, odstředí a kapalina nad sedimentem se rozdělí na dvě části. V jedné se dokazuje nikl, ve druhé zinek.

Kapilára s amoniakálním roztokem se přiloží k filtračnímu papíru, který byl předem napojen roztokem 2,3-butandiondioximu (tzv. Čugajevovým činidlem) a vysušen. Za přítomnosti niklu se papír zbarví růžově. Je-li přítomno větší množství kobaltu, objeví se na papíře temně hnědá skvrna, která by mohla zakrýt malé množství růžové sedimenty nikelnaté soli Čugajevova činidla. V tom případě se do středu skvrny postaví kapilára s NH_3 (1 : 1), který vymyje rozpustnou kobaltitou sůl do okrajů, takže růžová skvrna je zřetelně vidět.

Důkaz Zn

2-3 kapky amoniakálního roztoku se na hodinovém sklíčku opatrně okyselí HCl (1 : 1) do slabě kyselé reakce a dále se postupuje stejně, jak bylo dříve uvedeno. K 0,5-1 ml vzorku v konické zkumavce se přidává roztok Na_2CO_3 dokud se tvoří sediment, dále několik kapek H_2O_2 (10 %) a směs se silně zalkalizuje přidávkou asi 0,5 ml 20%ního NaOH; asi 1 min se mírně vaří, aby se rozložil přebytek H_2O_2 . Směs se odstředí, kapalina nad sedimentem se odlije a **přefiltruje**. Ve filtrátu mohou být přítomny: bezbarvý hlinitan $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, žlutě zbarvený chromanový anion CrO_4^{2-} a nebylo-li ve vzorku větší množství manganu, též bezbarvý zinečnatan $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$. Roztok se rozdělí na několik částí a použije se k důkazům Al, Cr, popř. Zn.

Důkaz Cr

Asi 0,5 ml chladného alkalického filtrátu se v mikrozkušavce okyselí ledovou kyselinou octovou. Je-li ve směsi současně s chromanem přítomen i zinečnatan, může se při tom vyloučit žlutý zákal ZnCrO_4 , dalšímu důkazu to však nevadí. K okyselenému roztoku se nyní přidá několik kapek H_2O_2 . Zmodránění oranžového roztoku dokazuje Cr. Modře zbarvené produkty neurčitého složení se ve vodném roztoku rychle rozkládají. Okyselí-li se směs dodatečně kyselinou dusičnou (1 : 1), lze je vytřepat do etheru.

Důkaz Al

K 0,5-1 ml zásaditého filtrátu se přidá asi 3-5 kapek 0,1%ního roztoku alizarinu a asi 0,5 g pevného NH_4Cl ; směs se mírně povaří a odstředí. Není-li hliník přítomen, je roztok zbarven fialově. Za přítomnosti Al vznikne světle červeně zbarvená rosolovitá sediment. Fialová sediment, která může vzniknout při nedokonalém oddělení některých kovových hydroxidů, nedokazuje Al. Je vhodné provést slepý pokus se samotnými činidly bez vzorku, poněvadž roztok alkalického hydroxidu použitý k oddělení Al může obsahovat malé množství hliníku.

Důkaz Zn

Asi 3 kapky alkalického filtrátu se na hodinovém sklíčku opatrně okyselí HCl (1 : 2) a zinek se dokazuje Montequiho činidlem, jak bylo uvedeno dříve u přímého důkazu zinku.

6.2.5 Důkazy kationtů IV. třídy

K důkazům prvků IV. třídy použijeme kyselý roztok získaný po srážení sulfanem z kyselého prostředí. Z tohoto roztoku nejdříve vyvaříme sulfan.

Důkaz Ba

5 kapek roztoku smísíme v konické zkumavce s 5 kapkami 10%ního roztoku chelatonu 3 a směs 15 s zahříváme. Není-li získaný roztok čirý, musíme jej odstředit, popř. zfiltrovat. Nyní přidáme k čirému roztoku několik kapek 20%ního chloridu hořečnatého, 1 ml 30%ního octanu amonného a několik kapek 30%ního chromanu draselného. Získanou směs ponecháme 1-2 min ve vodní lázni. Odstředíme. Za přítomnosti Ba se vyloučí světle žlutá práškovitá sraženina chromanu barnatého. Čirého žlutého roztoku nad sedimentem použijeme k důkazu Sr.

Důkaz Sr

1 ml roztoku po oddělení BaCrO_4 okyselíme v konické zkumavce dvěma kapkami HCl (1 : 2) a přidáme několik kapek 40%ního roztoku síranu amonného. Směs ponecháme 5 min ve vodní lázni a odstředíme. Za přítomnosti stroncia se vylučuje bílá sraženina síranu strontnatého.

Důkaz Ca

Vápník dokazujeme v roztoku, který byl získán po odstranění barya a většiny stroncia ve formě síranů při předběžném důkazu přítomnosti kationtů IV. třídy. K několika kapkám čirého roztoku přidáme několik kapek 10%ního roztoku chelatonu 3 a několik kapek 10%ního roztoku dusičnanu hlinitého. Potom přidáme asi 0,5 ml octanového tlumiče a několik kapek 20%ního roztoku šťavelanu draselného. Směs ponecháme 5 min ve vodní lázni. Za přítomnosti vápníku se vyloučí bílá krystalická sedimenta šťavelanu vápenatého.

6.2.6 Důkazy kationtů V. třídy

K důkazům prvků V. třídy použijeme téhož roztoku jako k důkazu kationtů III. nebo IV. třídy.

Důkaz Mg

K několika kapkám roztoku přidáme 0,5 ml 20%ního roztoku NaOH a několik kapek 10%ního H_2O_2 . Směs vaříme asi 2 min. Vyloučenou sraženinu odstředíme. Roztok nad sraženinou slijeme a sraženinu roztřepeme s 0,5 ml 20%ního NaOH , znovu zavaříme, odstředíme a dekantujeme. Nyní sraženinu extrahujeme za varu dvakrát po 0,5 ml alkalického roztoku chelatonu 3. K čirému extraktu přidáme několik kapek 0,1%ního roztoku titanové žluti. Roztok nyní rozdělíme na dvě části. K jedné části přidáme 0,5 ml nasyceného roztoku dusičnanu barnatého, k druhé části stejné množství vody. Za přítomnosti hořčíku se zbarví roztok, do něhož byla přidána barnatá sůl, červeně, popř. se vyloučí červená sraženina. Srovnávací roztok je zbarven žlutooranžově. Podobně můžeme sraženinu hydroxidu hořečnatého vybarvit chinalizarinem (1,2,5,8-tetrahydroxyanthrachinonem), který tvoří na jeho povrchu chrpově modrý chelát.

Důkaz K

K několika kapkám roztoku přidáme v konické zkumavce několik kapek 10%ního roztoku chelatonu 3 a 0,5 ml roztoku hexanitrokobaltitanu sodného. Získanou směs ponecháme za chladu několik minut stát. Za přítomnosti draslíku se vylučuje žlutá práškovitá sraženina $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

Stejnou reakci poskytují amonné soli. Odstraníme je tím, že k několika kapkám roztoku přidáme nejdříve trojnásobné množství 20%ního NaOH a vaříme opatrně malým plamenem několik minut. Ovlhčeným indikátorovým papírkem se přesvědčíme, zda byl amoniak dokonale vyvařen. Potom přidáváme po kapkách kyselinu octovou až do kyselé reakce, ochladíme a postupujeme dále jak bylo výše uvedeno. Není-li po přidávku chelatonu roztok čirý, odstředíme jej a draslík dokazujeme v čirém dekantátu.

Důkaz Na

Sodík dokazujeme zkouškou na zbarvení plamene. K důkazu použijeme původní roztok. Za přítomnosti sodíku se plamen barví intenzivně žlutě.

Důkaz NH_4^+

Amonné soli dokazujeme z původního roztoku, jak bylo uvedeno v předběžných zkouškách.

6.3 Systematický postup důkazů aniontů

Dělení aniontů ve složitých směsích je často velmi obtížné a v praxi se málokdy vyskytuje. Žádný systematický dělicí postup aniontů se neosvědčil. Je třeba upozornit, že všechny anionty ani nemohou ve směsi existovat, např. silná oxidovadla vedle vyslovených redukovadel (záleží ovšem i na pH roztoku). Jelikož při analýze jde většinou o určení menšího počtu aniontů ve směsích, které se vyskytují v přírodě nebo v průmyslových vzorcích, postupujeme obvykle tak, že předběžnými zkouškami zjistíme, které skupiny aniontů mohou být vůbec ve směsi přítomny a ty pak již přímo dokazujeme selektivními reakcemi. Poněvadž některé reakce aniontů (hlavně srážecí) ruší kationty těžkých kovů, je třeba tyto kationty odstranit roztokem uhličitanu sodného; takto se získá tzv. **sodový výluh**, s kterým teprve provádíme jednotlivé reakce.

6.3.1 Schéma důkazů aniontů

- 1. Popis vzhledu vzorku a jeho pH.**
- 2. Předběžné zkoušky s původním roztokem** (zjištění aniontů těkavých kyselin zřed. H_2SO_4)
- 3. Příprava sodového výluhu** (neprovádí se, jsou-li přítomny jen soli Mg, Na, K a NH_4^+).
- 4. Předběžné zkoušky se sodovým výluhem** (popř. původním vzorkem):
 - a. srážecí reakce s iontem Ba^{2+} ;
 - b. srážecí reakce s iontem Ag^+ ;
 - c. zjištění přítomnosti oxidovadel a redukovadel.
- 5. Přímé důkazy některých aniontů** (dokazují se jen ty anionty, jejichž přítomnost není vyloučena na základě předběžných zkoušek):
 - a. z původního vzorku;
 - b. ze sodového výluhu.

Provedení jednotlivých zkoušek podle schématu

1. Vzhled vzorku a jeho pH

Zjišťujeme zabarvení roztoku, popř. sraženiny. pH roztoku zjistíme indikátorovým papírkem. Vzhled vzorku závisí na přítomnosti kationtů a aniontů a dále na pH roztoku.

Je vždy naprosto nezbytné zaznamenat si na počátku analýzy vzhled vzorku a jeho pH, a po skončení analýzy zjistit, zda výsledek rozboru odpovídá vzhledu původního vzorku.

2. Předběžné zjištění přítomností aniontů těkavých kyselin

Toto předběžné zjištění provádíme z původního vzorku proto, že při dalších úpravách zkoumaného roztoku mohou některé kyseliny vytékat.

K 0,5-1 ml vzorku přidáme v mikrozkuhavce po kapkách zředěnou kyselinu sírovou (1 : 4) až do zřetelně kyselé reakce a pak mírně zahříváme. Při této

zkoušce stále pozorujeme změny probíhající ve vzorku a popř. čichem **opatrně zjišťujeme pach unikajících plynů**.

Anionty CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SH^- , S^{2-} , S_x^{2-} , CN^- , NO_2^- uvolňují při okyselení roztoku těkavé kyseliny, které prchají a většina se jich přitom rozkládá. Může se to projevit vznikem bublinek a někdy i zakalením roztoku. Unikající plyny mají různý pach:

CO_3^{2-} – unikající CO_2 je bezbarvý, slabě nakyslého zápachu.

SO_3^{2-} – unikající SO_2 je bezbarvý, štiplavě páchne po hořící síře.

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ – kromě unikajícího SO_2 se roztok bíle zakalí vyloučenou sírou.

SH^- , S^{2-} – uniká plyný sulfan, charakteristicky páchnoucí po shnilých vejcích.

S_x^{2-} – kromě unikajícího H_2S se roztok zakalí vylučující se sírou.

CN^- – uniká **PRUDCE JEDOVATÝ** kyanovodík, který zapáchá po hořkých mandlích. **MAXIMÁLNÍ OPATRNOST!!!**

NO_2^- – dusitany uvolňují za chladu nejdříve kyselinu dusitou, která při vyšších koncentracích barví roztok slabě modře. Je nestálá a rychle se rozkládá. Vznikající NO se ihned oxiduje vzdušným kyslíkem na hnědý NO_2 .

3. Příprava sodového výluhu

Většina kovových iontů ruší některé důkazy aniontů, proto je odstraňujeme ve formě nerozpustných uhličitánů, zásaditých uhličitánů nebo hydroxidů sražením slabě kyselé vzorku roztokem uhličitanu sodného. Do roztoku přejdou sodné soli přítomných kyselin, včetně arseničnanů a arsenitanů (které byly již dokazovány mezi kationty). Některé anionty však mohou zůstat ve sraženině společně s uhličitany a hydroxidy; ty dokazujeme z původního vzorku. mohou Naopak, některé kationty mohou přejít částečně nebo úplně do sodového výluhu buď jako amminkomplexy, jestliže byly ve vzorku amonné soli, nebo jako aniony, jestliže byl použit velký nadbytek roztoku uhličitanu sodného, nebo jestliže původní vzorek nebyl před přípravou výluhu kyselý, např. $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$, $[\text{Sb}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ apod.

K asi 3 ml slabě kyselé vzorku (silně kyselý původní vzorek neutralizujeme po kapkách 20%ním NaOH do slabě kyselé reakce, abychom jej roztokem uhličitanu sodného příliš nezředili) přidáváme po kapkách 10%ní roztok uhličitanu sodného dokud se tvoří sraženina. Nakonec přidáme ještě 3-5 kapek srážedla navíc a směs vaříme malým plaménkem 1-5 min (byl-li původní roztok čirý, postačí kratší var, obsahoval-li sraženinu, nutno vařit déle). Jestliže vzorek obsahuje amonné soli, musíme vařit tak dlouho, dokud není amoniak vypuzen.

Získanou směs převedeme do dvou konických zkumavek a odstředíme. Čirý roztok nad sedlinou slijeme (je-li zakalen, zfiltrujeme) a sedlinu protřepeme s 1 až 2 ml vody. Znovu odstředíme a promývací kapalinu přidáme k odlitým částem výluhu.

Jednu část sodového výluhu neutralizujeme opatrně po kapkách zředěnou kyselinou octovou (1 : 5), druhou část neutralizujeme zředěnou kyselinou dusičnou (1 : 10) na pH papírek.

Část výluhu neutralizovaného kyselinou octovou použijeme ke srážecím reakcím se solí barnatou a ke zjištění redukovadel a oxidovadel. V této části můžeme samozřejmě dokazovat i další anionty, avšak v některých případech jej musíme okyselit silnější kyselinou.

S druhou částí výluhu neutralizovaného kyselinou dusičnou provádíme především srážecí reakce se solí stříbrnou.

4. Předběžné zkoušky se sodovým výluhem

- a. Sražecí reakce s iontem barnatým.** Srážení barnatou solí v neokyseleném sodovém výluhu by nemělo význam, neboť by se tu vždy vyloučil nadbytek uhličitanu barnatého. Proto okyselíme část sodového výluhu zředěnou kyselinou octovou (1 : 1) – ke 2 ml neutralizovaného sodového výluhu přidáme 0,5 ml kyseliny – a dále přidáváme roztok barnaté soli. V tomto případě se srážejí jen sírany, siřičitany, thiosírany a fluoridy (poslední dva jen neúplně). Podrobný popis vlastností barnatých solí najdeme ve skupinových reakcích.
- b. Sražecí reakce s iontem stříbrným** Reakce provádíme s částí sodového výluhu, který byl neutralizován zředěnou kyselinou dusičnou. Podrobný popis vlastností stříbrných solí je ve skupinových reakcích.

c. Zjištění přítomnosti oxidovadel a redukovadel

Reakce redukovadel s manganistanem draselným. Ke zkoušce bereme 5 kapek sodového výluhu (popř. původního vzorku, neobsahujícího těžké kovy), okyselíme kyselinou sírovou (1 : 4) a přidáme ke směsi 1-3 kapky 0,05%ního KMnO_4 . Za přítomnosti dále uvedených aniontů se roztok manganistanu odbarvuje.

Manganistan v kyselém prostředí redukuje tyto ionty:

SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SH^- , AsO_3^{3-} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , NO_2^- .

Není-li vzorek dostatečně okyselen zředěnou kyselinou sírovou, vylučuje se po přidavku manganistanu hnědá sedlina MnO_2 . V tomto případě musíme zkoušku provést znovu, při čemž použijeme k okyselení vzorku většího množství kyseliny sírové.

Reakce redukovadel s jodem. Přítomnost redukovadel můžeme zjistit také tak, že k 5 kapkám neutrálního sodového výluhu přidáme 1 až 2 kapky jod-jodidového roztoku.

Jestliže se jodový roztok odbarvuje, mohou být přítomny některé z těchto iontů: SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SH^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, AsO_4^{3-} , CN^- , $(\text{SCN})^-$.

Ionty SCN^- odbarvují roztok jodu jen zvolna, nejlépe při mírném zahřátí směsi.

Reakce oxidovadel s jodidem. K 5 kapkám sodového výluhu okyseleného zředěnou kyselinou chlorovodíkovou přidáme několik kapek bezbarvého roztoku jodidu draselného. Jsou-li v roztoku přítomna oxidovadla, která jsou schopna oxidovat kyselinu jodovodíkovou na jod, projeví se to žlutým až hnědým zbarvením vzorku v důsledku uvolnění jodu.

Jod se může uvolnit za přítomnosti těchto oxidovadel:

CrO_4^{2-} , MnO_4^- , AsO_4^{3-} , NO_2^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $(\text{ClO}_3)^-$.

Ionty ClO_3^- oxidují jodid jen zvolna, nejlépe při mírném zahřátí směsi. Aby byl důkaz oxidovadel citlivější, přidáme ke směsi několik kapek roztoku škrobu, který dává s uvolněným jodem modré zbarvení. Reakci můžeme provést také tak, že kapku okyseleného vzorku kápneme na jodidškrobový papírek. Zmodráání papírku poukazuje na přítomnost některého z výše uvedených iontů.

Reakce oxidovadel s difenylaminem. Na hodinové sklíčko s bílou podložkou přidáme ke 2-5 kapkám difenylaminu v koncentrované kyselině sírové 1 kapku původního roztoku, nebo sodového výluhu, který byl neutralizován kyselinou octovou - nikoliv **kyselinou dusičnou!!!** V místě, kde se oba roztoky smísí, se objeví za přítomnosti oxidovadel modré zbarvení, které může po chvíli zmizet. Difenylamin oxidují na difenylaminovou modř tyto ionty:

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, NO_2^- , NO_3^- , ClO_3^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, AsO_4^{3-} , MnO_4^- .

Pozitivní reakci mohou dát i Br^- a I^- , které se koncentrovanou kyselinou sírovou oxidují na halogeny, a dále ionty $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ rozkládající se na berlínskou modř.

5. Přímé důkazy některých aniontů

a. přímo z původního roztoku dokazujeme:

CO_3^{2-} , CN^-

dále SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , BO_2^- a F^- ,

které musíme dokazovat z původního vzorku proto, že se vždy zadržují (částečně nebo úplně) ve sraženině uhličitánů, získané při přípravě sodového výluhu, takže bychom je ve výluhu nemuseli vůbec dokázat.

b. důkazy aniontů ve výluhu provádíme podle dále uvedených návodů.

6.3.2 Důkazy aniontů I. třídy

Důkaz SO_4^{2-}

Důkaz heparovou reakcí. 0,5 ml původního vzorku (i se sedlinou) se okyselí stejným objemem zředěné kyseliny chlorovodíkové (1 : 1) (pokud jsou přítomny thiosíraný a polysulfidy, může se po okyselení vyloučit koloidní síra, která povařením zkoaguluje a oddělí se filtrací) a po kapkách se přidává roztok chloridu barnatého dokud se vylučuje sraženina. Zfiltruje se a sedlina se promyje nejprve zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a pak důkladně vodou. Při promývání se snažíme spláchnout většinu sraženiny do špičky filtru. Celý filtr napojíme roztokem uhličitanu sodného, sbalíme jej a špičku vlhkého filtru spálíme a vyžeháme v plameni kahanu. Touto operací se původně přítomný síran barnatý převede na rozpustný sulfid sodný. Popel ze špičky filtračního papíru převedeme na porcelánovou misku a pokápneme nejprve několika kapkami vody a pak několika kapkami nitroprusidu sodného. Fialové zbarvení dokazuje přítomnost sulfidů a tím nepřímo přítomnost síranů v původním vzorku.

Důkaz SO_3^{2-}

- Důkaz Votočkovým činidlem.** K 0,5-1 ml neutrálního nebo slabě alkalického roztoku se za míchání přidává po kapkách asi 0,5 ml modrého roztoku Votočkova činidla. Okamžité odbarvování činidla dokazuje přítomnost siřičitanů, nebyly-li ve směsi sulfidy nebo polysulfidy, které reagují podobně. Za jejich přítomnosti se ke zkoumanému vzorku přidá na špičku špachtle CdCO_3 nebo ZnCO_3 ; tím se převedou sulfidy a polysulfidy na nerozpustné soli kademnaté nebo zinečnaté. Směs se protřepe, odstředí, čirý roztok nad sedlinou se slije a použije k reakci s Votočkovým činidlem. Silné alkalické prostředí ruší důkaz.
- Důkaz nitroprusidem sodným.** Do malého kelímku se dá několik kapek zkoumaného roztoku, okyselí se několika kapkami zředěné kyseliny sírové (1 : 4) a kelímek se ihned přikryje sklíčkem, na jehož spodní straně byla předem umístěna kapka činidla (směs stejných objemů nasycených roztoků ZnSO_4 , $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ a $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$). Po několika minutách se kapka na

sklíčku vystaví parám amoniaku. Zčervenání kapky činidla dokazuje přítomnost siřičitanu. Stejně reagují thiosíraný, které okyslením uvolňují rovněž SO_2 jako siřičitan. Reakci ruší rovněž sulfidy. Za přítomnosti thiosíranů a sulfidů se přidá před okyslením ke vzorku v kelímku několik kapek roztoku HgCl_2 . Thiosíraný a sulfidy tím přejdou na HgS , který se zředěnou kyselinou sírovou nerozloží a SO_2 vzniká jen ze siřičitanů.

Důkaz $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

K 0,5 ml vzorku se přidá v mikrozkušavce roztok AgNO_3 dokud se tvoří sedlina a směs se pak okyslí několika kapkami HNO_3 (1 : 1). Vznik bílé sedliny $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, která rychle žloutne, hnědne až černá (rozklad za tvorby Ag_2S) dokazuje thiosíraný. Sulfidy a polysulfidy ruší, protože poskytují ihned černý Ag_2S , a proto je třeba je předem oddělit. Ke vzorku se v tomto případě přidá nejprve na špičku špachtle CdCO_3 nebo ZnCO_3 , směs se protřepe a sraženina CdS nebo ZnS se odstředí. Čirý roztok nad sedlinou se odlije a pak se ho použije k důkazu thiosíranu.

Důkaz F^-

1. Důkaz leptací zkouškou. K 0,5 ml původního vzorku (i se sedlinou) přidáváme po kapkách koncentrovanou kyselinu sírovou (celkem 0,5 ml). Jsou-li přítomny těkavé kyseliny, nastává jejich rozklad již po přidání prvních kapek kyseliny. Když ustane vývoj plynů (CO_2 , SO_2 , H_2S , HCN atd.), zahřejeme opatrně zkoumaný roztok malým plamenem. Za přítomnosti fluoridů se objeví malé bublinky fluorovodíku, které při zahřívání zvětšují svůj objem a zvolna stoupají (trhavými pohyby) po stěnách zkumavky vzhůru. Zkumavka nad roztokem se zamlží, poněvadž je naleptávána unikajícím fluorovodíkem.
2. Důkaz vyloučením nerozpustného fluoridu vápenatého. K 0,5 ml původního neutralizovaného nebo slabě zásaditého čirého vzorku se přidává po kapkách 5%ní roztok dusičnanu stříbrného dokud se vylučuje sraženina. Ta se odstředí a čirý roztok dekantuje. K dekantátu se přidá 0,5 ml roztoku dusičnanu vápenatého. Za přítomnosti fluoridu se vyloučí slizovitá bílá sraženina fluoridu vápenatého. Sraženinu odstředíme, roztok dekantujeme a přítomnost fluoridu ve sraženině potvrdíme leptací zkouškou, která probíhá stejně jako v bodě 1.

Důkaz SiO_3^{2-}

Důkaz vyloučením gelu kyseliny křemičité. 1 ml slabě zásaditého roztoku se smísí se stejným objemem nasyceného roztoku uhličitanu nebo chloridu amonného a směs se několik minut zahřívá téměř k varu. Vznik rosolovité, průsvitné sedliny $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, která se po odstředění nerozpouští ve zředěných kyselinách, dokazuje křemičitany.

Důkaz CO_3^{2-}

Uhličitaný se dokazují přímo z původního vzorku. Mohou být přítomny jen ve vzorcích, jejichž pH je vyšší než 7. Jejich přítomnost se projeví již při předběžné zkoušce na těkavé kyseliny unikáním bublinek oxidu uhličitého.

K 0,5 ml původního vzorku (včetně sraženiny) přidáme v malém kelímku 5 kapek 1%ního manganistanu draselného a 3 kapky dusičnanu rtuťnatého. Tím odstraníme některé rušivé ionty (SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , CN^-). Připravíme hodinové sklíčko, na jehož vypouklé straně umístíme kapku čirého roztoku hydroxidu barnatého, nebo kapku 1%ního uhličitanu sodného, který byl obarven fenolftaleinem na červeno.

Pak přidáme do zkoumané směsi 2-3 kapky zředěné kyseliny sírové (1 : 4) a ihned přiklopíme kelímek připraveným sklíčkem. Uvolňuje-li se CO_2 , kapka hydroxidu barnatého se zakalí, nebo se červená kapka odbarví nejdéle do 1 min. Pozdější zakalení nebo odbarvení může způsobit vzdušný CO_2 .

Důkaz PO_4^{3-}

Důkaz molybdenovou solucí. Pokud vzorek neobsahuje arsen, kyanoželeznatan a kyanoželezitan, okyselíme 5 kapek původního vzorku (i se sedlinou) stejným objemem koncentrované kyseliny dusičné a povaříme. K čirému roztoku (není-li roztok čirý, zfiltrujeme) přidáme 0,5 ml molybdenové soluce a zahřejeme. Za přítomnosti fosforečnanů se zvolna vyloučí žlutá sraženina tetrakis(trimolybdato)fosforečnanu amonného. Pokud vzorek obsahuje arsen, roztok po povaření s kyselinou dusičnou ochladíme a přidáme na špičku špachtle kyselinu vinnou, která maskuje arseničnany, ale snižuje i citlivost důkazu fosforečnanu. Arsen lze také odstranit před důkazem fosforečnanů srážením sulfanem v prostředí kyseliny chlorovodíkové. Za přítomnosti kyanoželeznatanů a kyanoželezitanů přidáme k 0,5 ml původního vzorku nejprve stejný objem 5%ního dusičnanu zinečnatého a teprve pak stejný objem koncentrované kyseliny dusičné. Odstředíme, roztok nad sedlinou dekantujeme, zavaříme a přidáme molybdenovou soluci.

Důkaz BO_2^-

1. Důkaz kurkumou. K 1,5 ml původního vzorku (i se sedlinou) přidáme stejný objem kyseliny chlorovodíkové (1 : 1) a tímto roztokem ovlhčíme kurkumový papírek. Vlhkou část papírku opatrně vysušíme nad plamenem. Po vysušení se objeví růžové zbarvení, které pokápnutím hydroxidem sodným přechází na šedo zelené.
2. Důkaz methylesterem. 0,5 ml původního vzorku na porcelánové misce zalkalizujeme a odpaříme do sucha. K vychladlému odparku přidáme 1-2 ml methanolu a pak opatrně několik kapek koncentrované kyseliny sírové. Vzniká methylester kyseliny borité. Směs ihned zapálíme. Za přítomnosti boritanů se na okraji plamene objevuje zelené zbarvení.

6.3.3 Důkazy aniontů II. třídy

Důkaz Cl^-

0,5 ml neutrálního nebo slabě alkalického roztoku se sráží po kapkách roztokem ZnSO_4 dokud se vylučuje sedlina, která se odstředí. Tím se odstraní nerozpustné zinečnaté soli rušivých aniontů (CN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$). Čirý dekantát se okyselí několika kapkami zředěné kyseliny dusičné a přidávkem AgNO_3 se sráží stříbrné soli, které se odstředí a promyjí malým množstvím vody. Sedlina se pak důkladně protřepe s asi 1 ml směsí 4 dílů nasyceného roztoku uhličitanu amonného a 1 dílu NH_3 (1 : 1), která z dané směsi stříbrných solí rozpouští pouze AgCl . Po odstředění směsi se čirý dekantát slije a okyselí zředěnou HNO_3 (1 : 2) do zřetelně kyselé reakce. Vyloučení bílé sedliny nebo zákalu AgCl dokazuje chloridy.

Důkaz Br^- a I^-

Asi 0,5 ml zkoumaného roztoku se po kapkách sráží roztokem CuSO_4 dokud se tvoří sedlina, která se odstředí. Tím se oddělí některé rušivé ionty jako nerozpustné soli měďnaté a měďné (např. $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$, CuS). Byl-li přítomen jodid,

vznikne nerozpustný jodid měďný a elementární jod, který může při větší koncentraci zbarvit roztok žlutě až hnědě.

Čirý roztok se po oddělení sedimentu smísí v mikrozkušavce se stejným objemem koncentrované HCl, přidá se několik kapek CCl₄ a směs se dobře protřepe. Fialové zbarvení organického rozpouštědla dokazuje přítomnost jodu a tím i jodidů v původním vzorku.

K důkazu bromidů se přidává ke směsi po kapkách buď chlorová voda, nebo střídavě roztok dusitanu sodného a peroxidu vodíku. Po každém přidavku se směs důkladně protřepe a pozoruje se zbarvení organického rozpouštědla. Jod se přidávanými oxidovadly zoxiduje na bezbarvou kyselinu jodičnou. Za nepřítomnosti bromidu fialové zbarvení organického rozpouštědla zmizí. Byl-li však přítomen bromid, zoxiduje se na brom, který zbarví organické rozpouštědlo žlutě až hnědě. Samotný dusitan poskytuje za daných reakčních podmínek rozkladné produkty, které rovněž zbarvují organické rozpouštědlo žlutě. Toto žluté zbarvení však, na rozdíl od zbarvení vyvolaného bromem, zmizí po přidavku H₂O₂.

Důkaz CN⁻

Důkaz založený na odbarvování CuS je uveden v předběžných zkouškách.

Důkaz SCN⁻, [Fe(CN)₆]³⁻, [Fe(CN)₆]⁴⁻

Železitě soli reagují v prostředí okyseleném kyselinou chlorovodíkovou s kyanoželeznatany za tvorby berlínské modři; při reakci železitých solí s thiokyanatany vznikají červené sloučeniny rozpustné ve vodě, např. [FeSCN]²⁺. Kyanoželezitany dávají v kyselém prostředí se solemi železnatými sedimentu Turnbullovy modři.

Vzhledem k tomu, že se tyto anionty při důkazu ve směsi vzájemně ruší a poněvadž důkazu někdy vadí i některé jiné anionty (I⁻, F⁻, PO₄³⁻, CrO₄²⁻, S²⁻, SO₃²⁻, S₂O₃²⁻), je nejlépe dokazované ionty z neznámé směsi nejprve oddělit.

1. Důkaz kapkováním na papíře. Dělení uvedených iontů je založeno na rozdílné rozpustnosti jejich olovnatých solí. Na filtrační papír se dá kapka nasyceného roztoku dusičnanu olovnatého, pak do středu vlhké skvrny kapka neutrálního nebo slabě kyselého zkoumaného roztoku a po vsáknutí se do středu skvrny postaví kapilára s nasyceným roztokem dusičnanu olovnatého, který vymývá thiokyanatan a kyanoželezitan do okrajů. Kyanoželeznatan se zachytí ve středu. Roztok Pb(NO₃)₂ se nechá vytékat tak dlouho, dokud se ionty SCN⁻ a [Fe(CN)₆]³⁻ ze středu dokonale nevymyjí (vlhká skvrna se zvětší asi na průměr 5 cm). Do středu se dá nakonec ještě kapka vody. Napříč přes vlhkou skvrnu se nyní vede kapilára s okyseleným roztokem FeCl₃. Uprostřed se objeví modré zbarvení berlínské modři (důkaz kyanoželeznatanu) a na okrajích červené zabarvení vyvolané thiokyanatanem. Pak se přes vlhkou skvrnu vede kolmo k původnímu směru jiná kapilára s okyseleným roztokem síranu železnatého. Na okrajích se objeví modré zbarvení Turnbullovy modři (důkaz kyanoželezitanů).
2. Důkaz po oddělení stříbrných solí. K asi 0,5 ml neutrálního nebo slabě kyselého vzorku se v konické zkušavce sráží po kapkách roztokem dusičnanu stříbrného dokud se tvoří sediment a po promíchání se směs okyselí několika kapkami HNO₃ (1 : 1) do zřetelně kyselé reakce. Směs se pak zahřeje téměř k varu a odstředí. Roztok nad sedimentem se odlije. Sediment může obsahovat halogenidy a pseudohalogenidy stříbrné a dále Ag₂S vzniklý ze sulfidu, popř. rozkladem thiosíranu, který se však při zahřívání směsi s HNO₃ rozpustí. Sediment stříbrných solí se zahřeje k varu s asi 1 ml koncentrovaného NH₃ a ještě za horka se odstředí. Extrakce s 1 ml horkého koncentrovaného amoniaku

se ještě jednou opakuje a nakonec se sediment promyje dvakrát 0,5 ml horké vody. Dekantáty se spojí. Nerozpuštěný zůstává AgI a $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ do roztoku přecházejí ostatní stříbrné soli ve formě amminokomplexů.

- a. Důkaz kyanoželeznatanu. K sedimentu stříbrných solí nerozpustných v amoniaku se přidá několik kapek HCl a FeCl_3 a důkladně se protřepe. Za přítomnosti kyanoželeznatanu bílá sediment intenzivně zmodrá, protože se vytvoří berlínská modř.
- b. Důkaz kyanoželezitanu a thiokyanatanu. K amoniakálnímu dekantátu (ve kterém se může při větším množství thiokyanatanu po ochlazení vyloučit bílá sediment AgSCN) se přidá zředěná HNO_3 (1 : 1) do zřetelně kyselé reakce. Tím se amminokomplexy rozloží a vyloučí se sediment stříbrných solí (AgCl , AgBr , AgCN , AgSCN , popř. $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), která se odstředí a roztok nad ní se vylije.

K části sedimentu se přidá několik kapek FeCl_3 a důkladně se protřepe. Za přítomnosti thiokyanatanu se objeví červené zabarvení $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$.

Druhá část sedimentu, která je za přítomnosti kyanoželezitanu zbarvena hnědočerveně, se protřepe s několika kapkami FeSO_4 . Vznik Turnbullovy modři dokazuje přítomnost kyanoželezitanu.

Důkaz SH^-

Kapka zkoumaného roztoku se silně zalkalizuje několika kapkami roztoku NaOH a smísí se s kapkou roztoku nitroprusidu sodného nebo octanu olovnatého. Vznik fialově zbarvené sloučeniny $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]$, popř. černé sediment PbS dokazuje sulfidy.

Důkaz lze provést rovněž tak, že kapka zkoumaného roztoku se v malém kelímku okyselí několika kapkami zředěné H_2SO_4 (1 : 4) a kelímek se ihned přikryje hodinovým sklíčkem, na jehož spodní straně byla předem umístěna kapka zalkalizovaného činidla. Sulfan, vzniklý okyselením sulfidu, poskytuje s činidlem na sklíčku barevnou reakci.

6.3.4 Důkazy aniontů III. třídy

Důkaz NO_2^-

1. Důkaz proužkovou reakcí. 0,5 ml sodového výluhu, který byl neutralizován kyselinou octovou, smísíme se stejným objemem koncentrované kyseliny octové a pak přidáváme po stěně po kapkách čerstvý roztok síranu železnatého. Za přítomnosti dusitanů se objeví temná hnědá zbarvení, vyvolané tvorbou $[\text{Fe}(\text{NO})_2]^{2+}$.
2. Důkaz Griessovým činidlem. K 0,5 ml Griessova činidla přidáme kapku sodového výluhu, který byl neutralizován kyselinou octovou. Za přítomnosti dusitanů se objeví červené zbarvení, jehož intenzita se rychle zvětšuje a zbarvení někdy přechází až v hnědou sraženinu. Dusičnany, chloridy, uhličitany a některé další anionty poskytují s Griessovým činidlem slabé růžové nebo modravé zbarvení, které se však při tomto postupu neprojeví. Při pochybnostech zředíme zkoumaný sodový výluh a pokus opakujeme. Důkaz dusitanů musí být velmi zřetelný i při velkém zředění.
3. Důkaz difenylaminem. Do kelímku se dá asi 0,5 ml zkoumaného roztoku a okyselí se několika kapkami 5%ní kyseliny octové. Kelímek se zakryje hodinovým sklíčkem, na jehož spodní straně je kapka roztoku difenylaminu v koncentrované kyselině sírové. Za přítomnosti dusitanů kapka činidla zmodrá. Popsaný důkaz ruší I^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Jsou-li tyto rušivé ionty

přítomny, odstraní se srážením neutrálního nebo slabě zásaditého vzorku roztokem AgNO_3 . Po odstředění sedimentu se čirého dekantátu použije k důkazu dusitanu jak bylo uvedeno.

Důkaz NO_3^-

Dusičnany můžeme spolehlivě dokazovat ve vzorku, který neobsahuje dusitany. Jsou-li dusitany přítomny, musíme je odstranit – asi 0,5 ml sodového výluhu, který byl neutralizován kyselinou octovou, okyselíme 2-3 kapkami kyseliny sírové (1:4) a pak přidáme malé množství pevné močoviny. Zahříváme a nakonec krátce zavaříme. Získaný roztok můžeme použít k důkazům dusičnanů.

1. Důkaz proužkovou reakcí (za nepřítomnosti Br^- , I^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, ClO_3^-). 0,5 ml sodového výluhu, který byl neutralizován kyselinou octovou a který neobsahuje dusitany, smísíme se stejným objemem koncentrované kyseliny sírové a pak přidáváme po kapkách po stěně zkumavky čerstvý roztok síranu železnatého tak, aby se roztoky nepromíchaly. Na rozhraní roztoků se za přítomnosti dusičnanů objeví temně hnědý proužek. Rušivé anionty II. třídy můžeme odstranit srážením Ag_2SO_4 .
2. Důkaz Griessovým činidlem po redukci na dusitan. K 0,5 ml roztoku Griessova činidla se přidá kapka sodového výluhu, který byl neutralizován kyselinou octovou a který neobsahuje dusitany; pak přidáme na špičku špachtle zinkového prášku. Za přítomnosti dusičnanů se objeví růžové zbarvení, které zvolna temní, jak se dusičnan redukuje na dusitan.

Důkaz ClO_3^-

K 1 ml činidla (roztok anilinu v koncentrované kyselině chlorovodíkové) přidáme 2-3 kapky sodového výluhu. Za přítomnosti chlorečnanů přechází původně světležlutá barva činidla na červenofialovou, modrou až zelenou. Zbarvení se někdy může objevit až po chvíli stání.

Jsou-li v roztoku přítomny kromě chlorečnanů jodidy nebo dusitany, může se na počátku objevit hnědé zbarvení, ale po chvíli stání směs zčernalá až zmodrá.

Kyanoželezitany a chromany reagují s anilinem stejně jako chlorečnany a musí být předem odděleny síranem zinečnatým, popř. dusičnanem stříbrným.

7. Některé rovnice kvalitativní analýzy k zapamatování







