

Přednáška #13

Základy kvalitativní analýzy,
důkazy kationtů

Kvalitativní analýza anorganická

- většina anorganických látek je iontové povahy
 - důkazy kationtů
 - důkazy aniontů

Důkazové reakce

- projeví se zřetelnou změnou viditelnou pouhým okem
 - např. vznik sraženiny
 - rozpuštění sraženiny
 - výrazná změna zbarvení (vznik komplexu)
 - uvolnění plynné složky (bublinky, zápach)

Skupinové reakce - stejným způsobem se projeví celá skupina iontů

→rozdělení kationtů a aniontů do tříd (viz.dále), provádí se jako první, na základě nich se pak volí další postup důkazu konkrétních iontů

Selektivní reakce - reakce probíhá jen s malým počtem iontů, např. se dvěma různými kationty. Rozlišit se od sebe dají provedením reakce za jiných podmínek - změna pH, teploty, přidavek maskovaného činidla, atd...

Specifické reakce - reaguje pouze jediný iont (např. Ni^{2+}) a lze jej spolehlivě dokázat pomocí této reakce i když je ve směsi s mnoha jinými ionty.

Citlivost důkazových reakcí iontů

- čím citlivější je reakce, tím jsme schopni dokázat nižší množství látky (např. některý iont dokážeme, je-li ho v roztoku víc než 10 µg, jiného musí být třeba 100 µg, jinak ho nedokážeme...)
- je částečně ovlivněno i individuální schopností (pracovník musí mít dobrý zrak a zpravidla i čich)

Mez dokazatelnosti - nejmenší množství látky, kterou lze danou metodou dokázat

Mez detekce - totéž, ale v instrumentálních metodách ($3 \times \sigma$ šumu slepého pokusu)

Mez stanovitelnosti - v kvantitativní analýze - nejmenší množství látky, které lze spolehlivě stanovit ($10 \times \sigma$)

Mez postřehu - m_p - nejmenší dokazatelné množství látky (v µg), platí pro objem V , se kterým pracujeme (např. 1 ml ve zkumavce nebo 0,03 ml na kapkovací destičce)

Mezní zředění – D - největší zředění, při jakém lze dokázat 1 g látky (uvádí se jako poměr, např. 1:10000)

$$D = \frac{m_p \cdot 10^{-6}}{V} \text{ [g/ml]}$$

$$pD = -\log D$$

Vyšší $pD \rightarrow$ citlivější reakce. Velmi citlivé reakce ($pD > 7$) nejsou vhodné pro běžnou analýzu. Proč?

Předběžné orientační zkoušky

Snažíme se odhadnout, co by asi vzorek mohl obsahovat (t.j. na co se pak při důkazu zaměřit)

- podle původu vzorku
- podle barvy a vzhledu pevné látky (krystalická, amorfni)
- podle zápachu (v dávných dobách i podle chuti)
- podle snadnosti rozpouštění
- podle barvy roztoku (např. Cu^{2+} modré, po okyselení zelené)
- podle zbarvení plamene - oxidační a redukční plamen
- podle chování při tavení s boraxem (boraxové perličky)
- podle chování při zahřívání (rozpad krystalů, tavení, sublimace, atd.)

Systematické postupy anorganické kvalitativní analýzy

- využívají skupinové reakce k rozdělení kationtů nebo aniontů do analytických skupin
- v rámci jednotlivých skupin se pak dále dělí (selektují) s využitím selektivních reakcí

Existuje více systematických postupů, ukážeme si jen jeden pro kationty a jeden pro anionty.

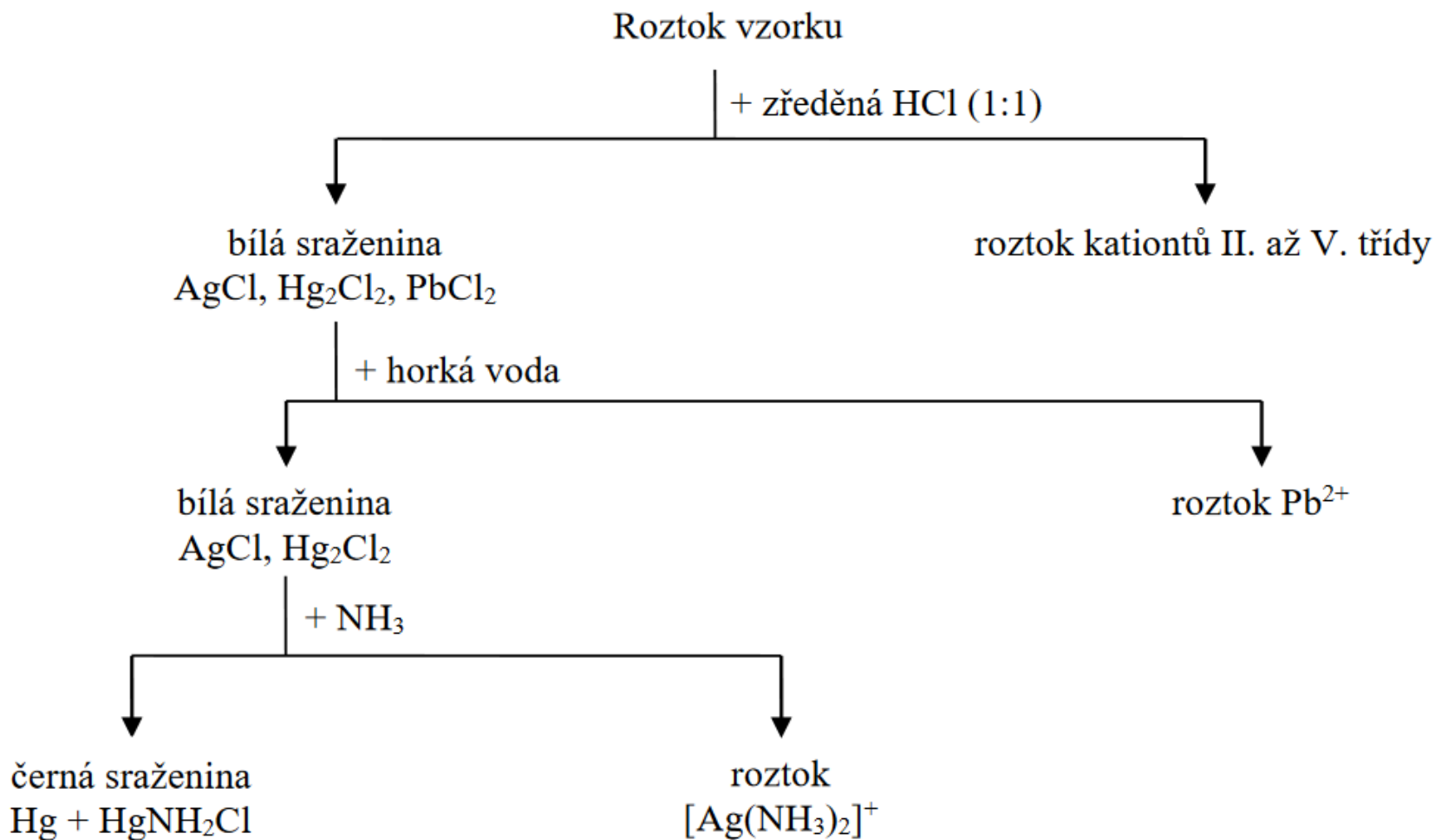
Sirovodíkový postup dělení kationtů

třída	činidlo	produkty	kationty
I.	zředěná HCl (1:1)	nerozpustné chloridy	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}
II.	H_2S v kyselém prostředí	nerozpustné sulfidy	Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , (Pb^{2+}), Hg^{2+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+}
III.	H_2S v amoniakálním pufro	nerozpustné sulfidy nebo hydroxidy	Al^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+}
IV.	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ v amoniakálním pufro	nerozpustné uhličitany	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , (Mg^{2+})
V.	(žádné)	(žádné)	Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+

POLYETHYLENOVÁ PRACOVNICE

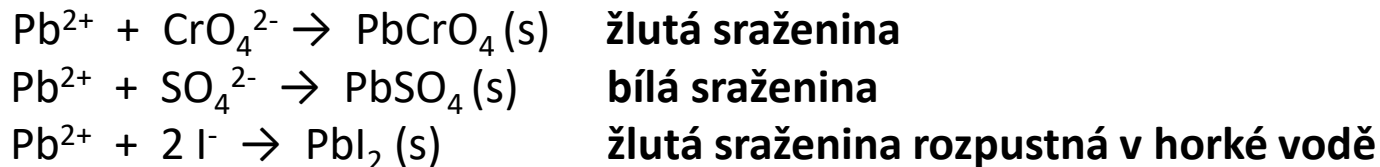
M. Vondruška, P. Smejkal, J. Pekař. - Laboratorní příprava sirovodíku v polyetylenové vyvíječe. Chemické listy **66** (1972), 1104.

Dělení kationtů I. třídy



Důkazy kationtů I. třídy

Důkaz Pb²⁺

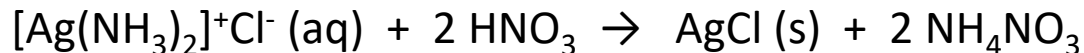


Důkaz Ag⁺

Sraženina AgCl se rozpustí v amoniaku

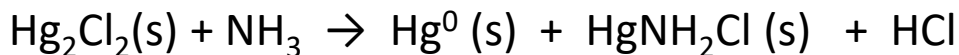


Okyselením se znovu vysráží bílý AgCl

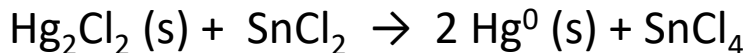
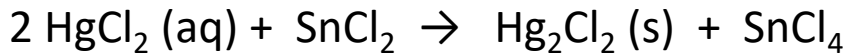


Důkaz rtuťných kationtů

Při pokusu o rozpouštění bílé sraženiny v amoniaku vzniká šedá až černá sraženina (elementární rtuť rozptýlená v chloridu amidortuťnatém).

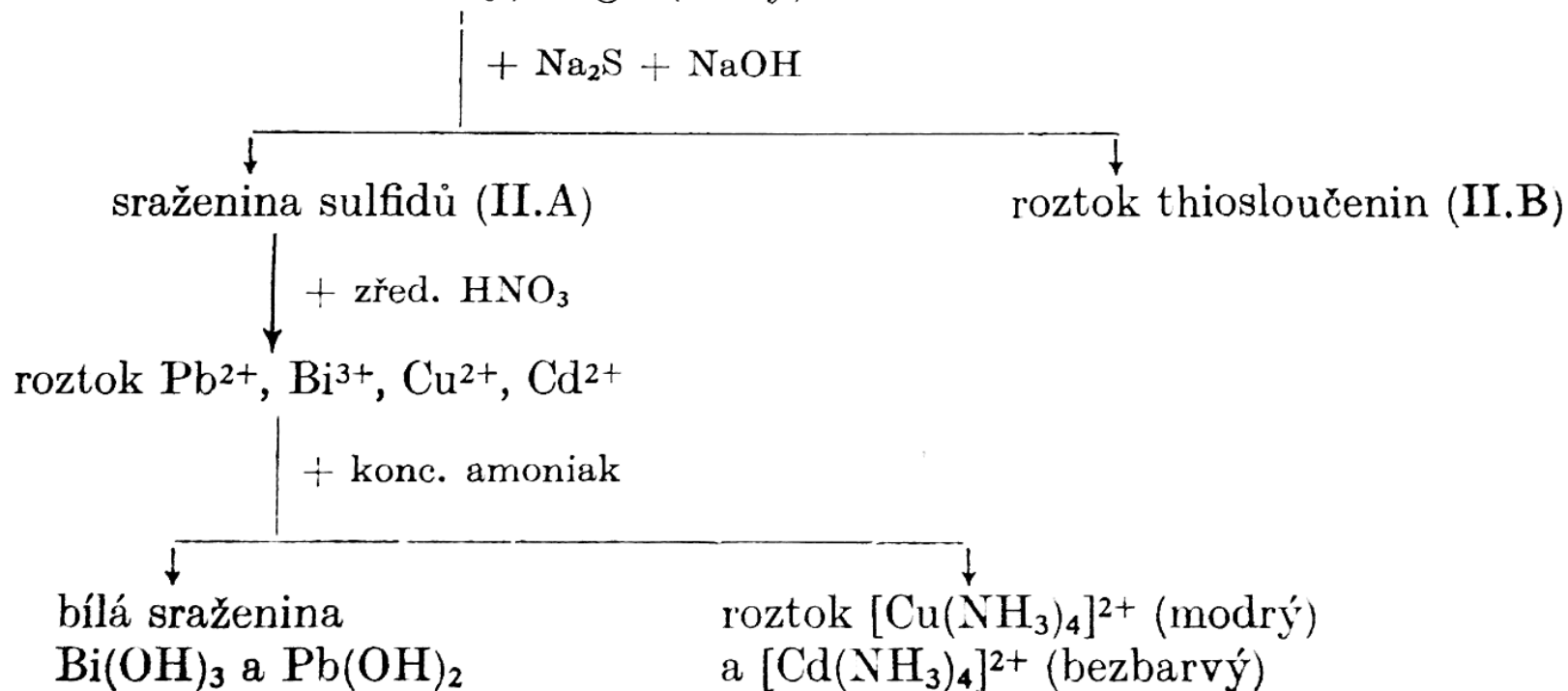


Sraženina se rozpustí ve směsi koncentrované HNO₃ + HCl (1:3), (lučavka královská - 3:1) odstraní se bílá sraženina, roztok se odpaří do sucha, rozpustí ve vodě, přidá se SnCl₂ a vznik bílé, postupně šednoucí sraženiny je důkazem přítomnosti Hg.



Dělení kationtů II.A třídy

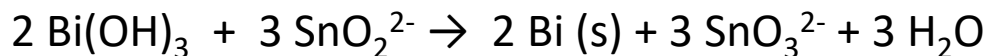
PbS (černý), Bi₂S₃ (hnědý), CuS (černý), CdS (žlutý), As₂S₅ (žlutý), Sb₂S₅ (oranžový), SnS₂ (žlutý), HgS (černý)



Důkazy kationtů II.A třídy

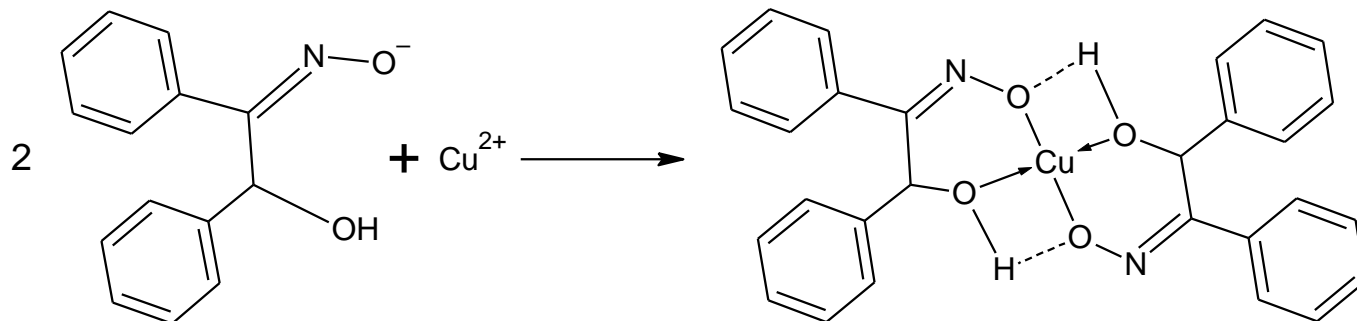
Důkaz Pb²⁺ - už jsme dokázali v I. třídě

Důkaz Bi³⁺



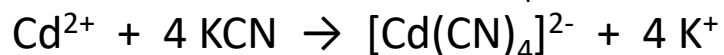
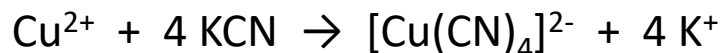
černá sraženina

Důkaz Cu²⁺ - modré zbavení vzorku, po okyselení zelené, s kupronem (α -benzoinoxim) dává zelenou sraženinu

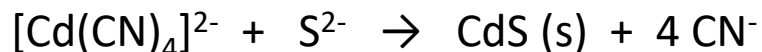


Důkaz Cd²⁺ - znovu vysrážíme sulfanem žlutý CdS

Pokud byla přítomna měď, maskuje se kyanidem

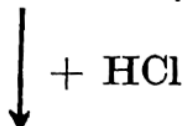


Komplex s mědí je stabilní, ale komplex s kadmíem se rozkládá



Dělení kationtů II.B třídy

roztok thiosloučenin AsS_4^{3-} , SbS_4^{3-} , SnS_3^{2-} , $[\text{HgS}_2]^{2-}$



As_2S_5 , Sb_2S_5 , SnS_2 , HgS

| + amoniak + H_2S

↓
 HgS

↓
roztok thiosolí

| + konc. HCl

↓
 As_2S_5

↓
roztok $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ a $[\text{SbCl}_4]^-$

Důkazy kationtů II.B třídy

Důkaz Hg²⁺ - černá sraženina HgS se rozpustí ve směsi HNO₃ a HCl (1:3), redukce chloridem cínatým – viz důkaz Hg₂²⁺

Důkaz As - sraženina se rozpustí ve směsi HNO₃ a HCl (1:3), As³⁺ → As⁵⁺, S²⁻ → S⁰, neutralizace zředěným amoniakem As⁵⁺ → AsO₄³⁻



bílá krystalická sraženina

čokoládově hnědá sraženina

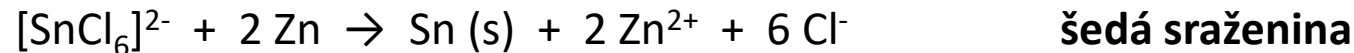
Důkaz Sb – redukce kovovým zinkem



Nadbytečný zinek se rozpustí v koncentrované HCl, Sb⁰ se nerozpouští.



Důkaz Sn – redukce kovovým zinkem



Sraženina Sn⁰ se v koncentrované HCl rozpouští

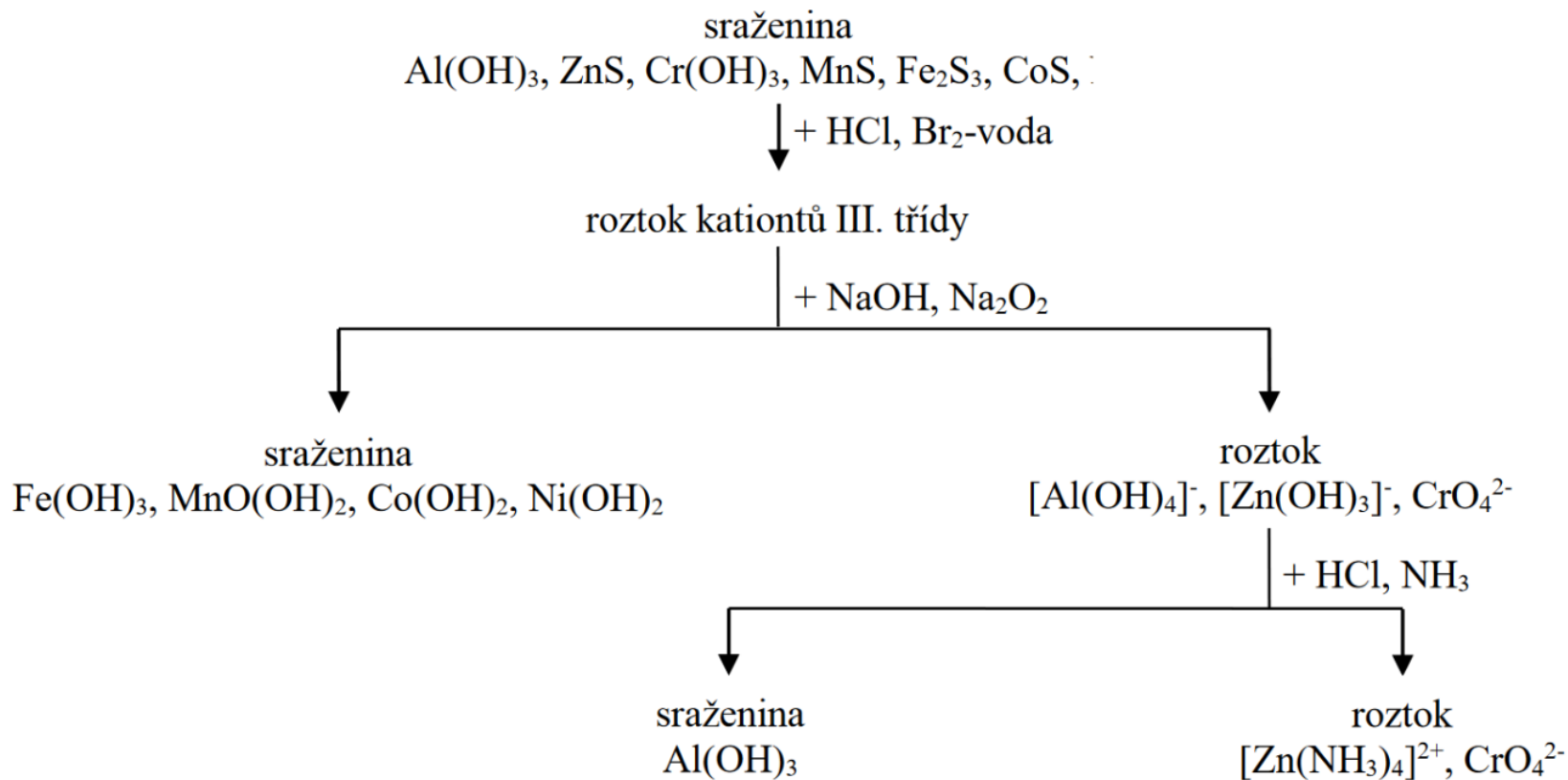


Vzniklý chlorid cínatý redukuje rtuťnaté kationty – viz důkaz Hg₂²⁺



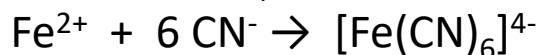
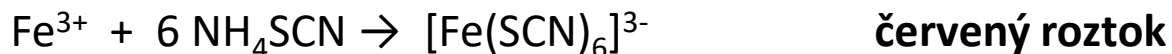
bílá, postupně šednoucí sraženina

Dělení kationtů III. třídy

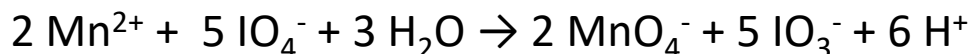
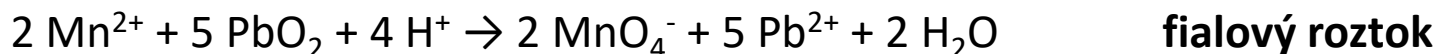


Důkazy kationtů III. třídy

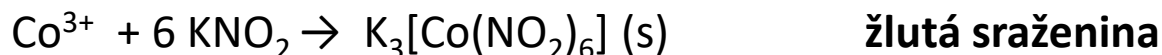
Důkaz Fe – sraženina se rozpustí v kyselině (HCl 1:1)



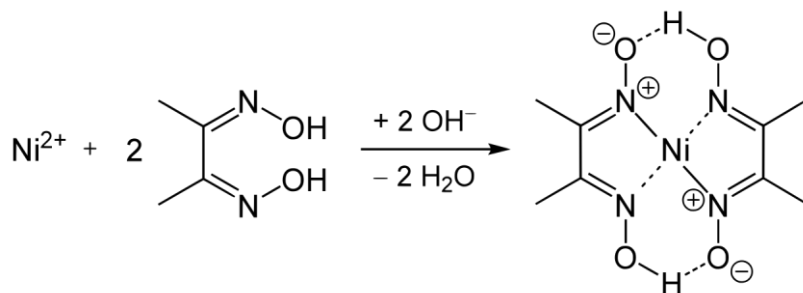
Důkaz Mn²⁺ – sraženina se rozpustí v kyselině (HCl 1:1) + oxidace



Důkaz Co



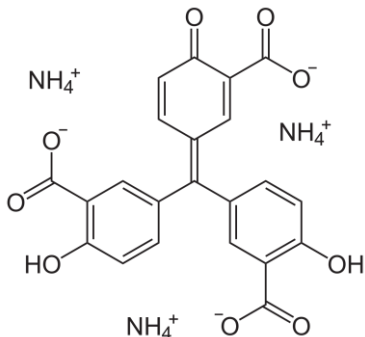
Důkaz Ni²⁺ – reakce s diacetyldioximem (Čugajevovo činidlo)



červená sraženina

Důkazy kationtů III. třídy

Důkaz Al³⁺ – pomocí barviva aluminon



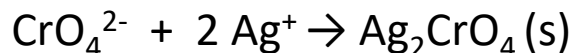
V nepřítomnosti Al³⁺ fialový roztok, ve slabě zásaditém prostředí se sráží Al(OH)₃, na který se sorbuje aluminon a vybarvuje sraženinu do červena.

Důkaz Zn²⁺ – srážení sirovodíkem (Al a Cr se nevysráží)

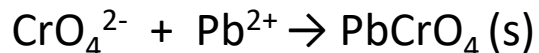


bílá sraženina

Důkaz Cr³⁺ – reakcí s peroxidem je přeměněn na chroman → **důkaz aniontů**

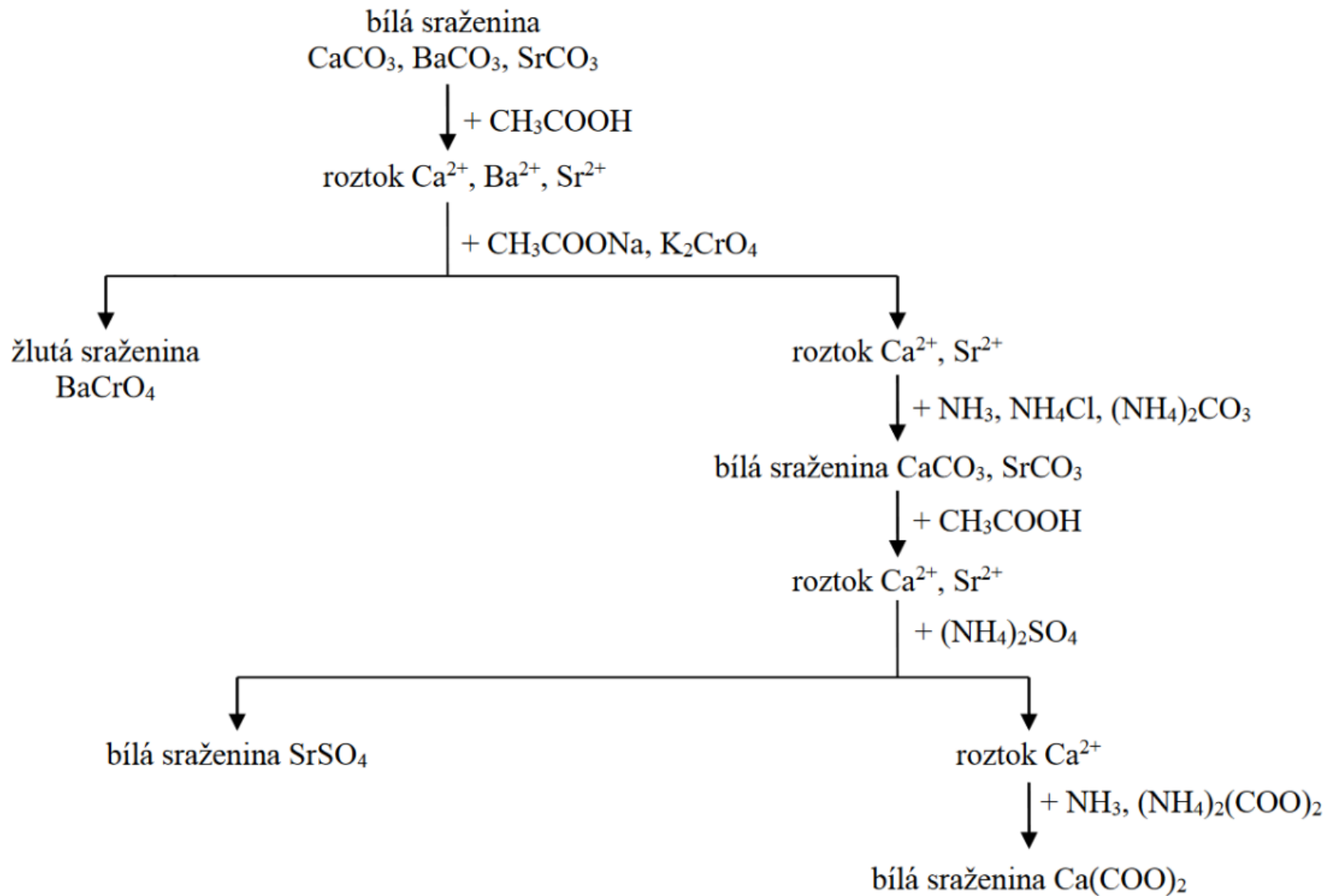


červenohnědá sraženina



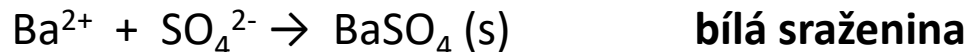
žlutá sraženina

Dělení kationtů IV. třídy



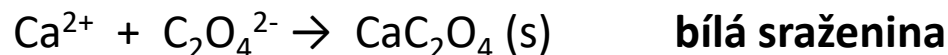
Důkazy kationtů IV. třídy

Důkaz Ba²⁺ – žlutá sraženina BaCrO₄ se rozpustí v HCl (1:1)

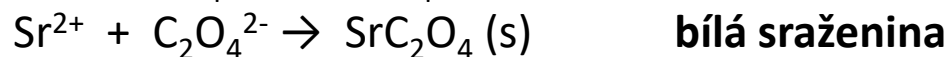
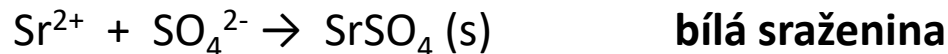


(nerozpustná v kyselinách, dojde pouze k vymytí žlutého roztoku CrO₄²⁻)

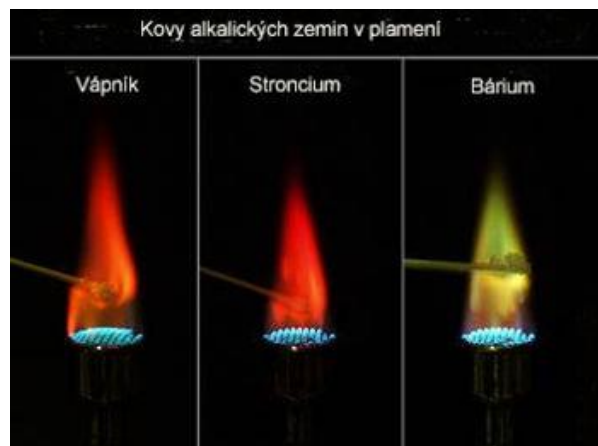
Důkaz Ca²⁺ – sráží se šťavelanem, nesráží se síranem



Důkaz Sr²⁺ – sráží se síranem i šťavelanem



+ plamenová zkouška

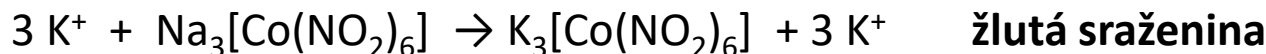


Důkazy kationtů V. třídy

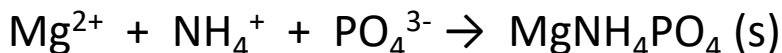
Alkalické kovy – plamenová zkouška



Důkaz K⁺ - reakce s hexanitrokobaltitanem



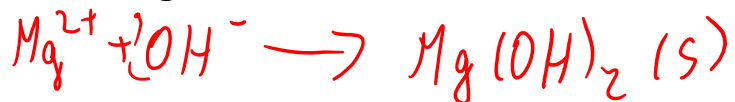
Důkaz Mg²⁺ – srážení fosforečnanem amonným



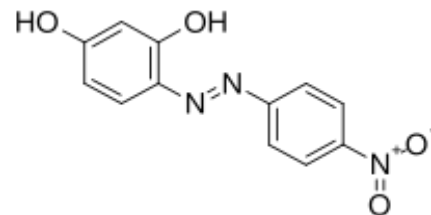
(sraženina nevzniká hned)

- vybarvování bezbarvé sraženiny Mg(OH)₂

barvivem magneson → modrá sraženina



bílá sraženina



Důkaz NH₄⁺ – nelze provádět ve vzorku po dělení kationtů → dokazuje se v původním vzorku



štiplavý zápach