

Reakce základních anorganických iontů

Úvod:

Jedním ze stěžejních úkolů chemie je důkaz a stanovení základních anorganických kationtů či aniontů. Důkaz (*kvalitativní analýza*) obvykle předchází následující stanovení (*kvantitativní analýza*). Cílem kvalitativní analýzy je určení přítomnosti jednotlivých složek v analyzovaném vzorku. Ve vodných roztocích se kvalitativní analýza provádí obvykle přímo u ostatních materiálů je potřeba nejprve získat vhodný vzorek pro analýzu (kovy a slitiny rozpouštíme, horniny a minerály tavíme či pečeme a následně rozpouštíme, organické materiály spalujeme či mineralizujeme).

Pro důkaz volíme vhodnou analytickou reakci, po níž požadujeme, aby byla sledovatelná, dostatečně rychlá, citlivá a co nejvíce specifická. Nejčastěji se používají reakce spojené se vznikem sraženin, změnou zbarvení či vývojem charakteristického plynu. Z hlediska mechanismu lze při důkazu základních iontů používat reakce acidobazické ale zejména srážecí, redoxní a komplexotvorné. Podle rozsahu látek, které lze reakcí dokázat se rozlišují reakce skupinové, selektivní a specifické. Skupinové reakce jsou charakteristické pro určitou skupinu látek. Selektivní reakce dovolují za předepsaných podmínek charakterizovat omezený počet složek. Vhodnou kombinací několika selektivních reakcí pak lze jednoznačně dokázat určitý ion. Specifické reakce udávají za předepsaných podmínek přítomnost jediné látky či iontu.

Skupinové reakce:

Skupinové reakce jsou hlavním vodítkem kvalitativní analýzy a dovolují charakterizovat přítomnost určité skupiny iontů v roztoku, na něž potom zkoušíme selektivní reakce. Srážecí skupinové reakce také slouží k oddělování jednotlivých skupin iontů. Skupinové reakce slouží k tomu, abychom nepřehlédli přítomnost některé složky v roztoku a usnadňují volbu selektivních činidel.

činidlo	skupina kationtů	činidlo	skupina aniontů
zř. HCl	neroz. chloridy	Ba ²⁺	neroz. soli
zř. H ₂ SO ₄	neroz. sírany	Ag ⁺	neroz. soli
1M - štavelová	pro Ca ²⁺	KMnO ₄ (kys.)	redukující anionty
Na ₂ CO ₃	těžké kovy	I ₂	redukující anionty
(NH ₄) ₂ S	těžké kovy	KI (kys.)	oxidující anionty
H ₂ S	sulfidy neroz. v kysel.	HCl	těkající plyny
KOH	neamfoterní hydrox.		
NH ₃ (aq)	zás. soli, roz. amosoli		
K ₂ CrO ₄			
Na ₂ HPO ₄			
KI			

Následující přehledy jsou zaměřeny jen na běžné ionty a nejsou proto zcela úplné!

Skupinové reakce kationtů:

Zředěná HCl

Ag^+ - bílá sraženina rozpustná v $\text{NH}_3(\text{aq})$ na světle fialoví, šedne až černá

Hg_2^{2+} - bílá sraženina, amoniakem černá

Pb^{2+} - bílá sraženina, v horké vodě snadno rozpustná, amoniakem nerozpustná

Zředěná H_2SO_4

Pb^{2+} - bílá kr. sraženina, rozpustná v octanu amonném, sirovodíkem černá

Ca^{2+} - bílá kr. sraženina, vzniká jen z koncentrovaných roztoků, snáze se utvoří přidáním alkoholu

Kyselina šťavelová

Ca^{2+} - bílá kr. sraženina

Hg_2^{2+} - bílá sraženina

Ag^+ , Pb^{2+} - bílé sraženiny neochotně rozpustné v nadbytku činidla (lze oddělit srážením HCl a sraženinu odfiltrovat)

Sirovodík (srážení nerozpustných sulfidů z kyselého prostředí)

Ag^+ - černá sraženina, nerozpustná v amoniaku a sulfidu amonném

Pb^{2+} - černá sraženina, nerozpustná a sulfidu amonném

Hg_2^{2+} - černá sraženina

Hg^{2+} - černá sraženina, nerozpustná v horké zředěné kys. dusičné (liší se od ostatních sulfidů)

Cu^{2+} - černá sraženina, rozpustná v kys. dusičné za tepla

Bi^{3+} - černohnědá sraženina

Cd^{2+} - žlutá sraženina, barva závisí na pH roztoku

Zn^{2+} - bílá sraženina jen se slabě kyselých roztoků!

Sulfid amonný

sráží všechny kationy vyjma alkalických kovů a kovů alkalických zemin, tedy sráží i předchozí skupinu, avšak některé z nich jsou v nadbytku sulfidu rozpustné a vyloučí se zpět až okyselením

Co^{2+} - černá sraženina

Ni^{2+} - černá sraženina

Zn^{2+} - bílá sraženina

Fe^{2+} - černá sraženina, postupně oxiduje a hydrolyzuje na hnědý hydroxid

Fe^{3+} - černá sraženina, postupně hydrolyzuje na hnědý hydroxid

Cr^{3+} - špinavě zelená sraženina hydroxidu

Al^{3+} - bílá rosolovitá sraženina hydroxidu

Alkalický hydroxid

sráží většinu kationtů (vyjma alkalických kovů a kovů alkalických zemin) jako hydroxidy, které u ušlechtlejších kovů snadno hydratují za vzniku oxidů, teoreticky se všechny hydroxi-

du v nadbytku rozpouštějí na hydroxosloučeniny (ty které se rozpouštějí nad $\text{pH} = 14$ označujeme jako neamfoterní a ve vodném roztoku nedosáhneme jejich rozpuštění – Co^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+}).

Ag^+ - hnědá sraženina Ag_2O

Pb^{2+} - bílá sraženina rozpustná v nadbytku

Hg_2^{2+} - černá sraženina, směsí oxidů a rtuti

Hg^{2+} - žlutá sraženina HgO

Cu^{2+} - modrá sraženina, povařením přechází na hnědočerný CuO

Bi^{3+} - bílá sraženina, za varu se vylučuje žlutá sraženina BiO(OH)

Cd^{2+} - bílá sraženina, rozpustná v amoniaku

Co^{2+} - modrá sraženina, dalším přidáváním růžoví, na vzduchu hnědne

Ni^{2+} - světle zelená sraženina, amoniakem se rozpouští na fialově modrý roztok

Zn^{2+} - bílá sraženina, snadno rozpustná v kyselinách, nadbytkem se rozpouští v alkalických hydroxidech (od $\text{pH} = 13,4$)

Fe^{2+} - bílá sraženina, okamžitě oxiduje, zelená a hnědne až na hydroxid železitý

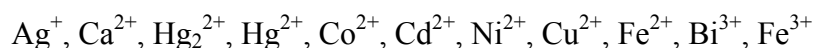
Fe^{3+} - hnědá sraženina (rez), která se v přítomnosti organických hydroxysloučenin (kyseliny vinná, citronová, glukóza, glycerin) snadno rozpouští, čehož lze využít pro maskování Fe^{3+} iontů

Cr^{3+} - šedozelená sraženina, rozpustná v kyselinách i přebytku činidla

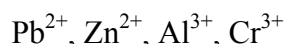
Al^{3+} - bezbarvá rosolovitá sraženina amfoterní povahy, organické polyhydroxysloučeniny zamezují srážení hydroxidu

Ca^{2+} - bílá sraženina slabě rozpustná ve vodě (1,2 g na 1 l při 20°C)

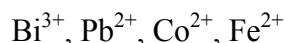
přehled iontů nerozpustných v nadbytku 2M alkalického hydroxidu



přehled iontů rozpustných v nadbytku 2M alkalického hydroxidu



přehled iontů, jejichž oxidace kapkou H_2O_2 je doprovázena barevnou změnou



Reakce s amoniakem

Ag^+ - černohnědá sraženina Ag_2O v nadbytku se snadno rozpouští $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, který stáním poskytuje krystaly třaskavého stříbra

Hg_2^{2+} - černá sraženina nerozpustná v nadbytku amoniaku

Hg^{2+} - bílá sraženina amidosoli špatně rozpustná v přebytku

Cu^{2+} - světle zelená sraženina v nadbytku se rozpouští na fialověmodrý roztok $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Cd^{2+} - bílá sraženina v nadbytku rozpustná na bezbarvý $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Co^{2+} - modrá sraženina v nadbytku rozpustná na hnědožluté roztoky (luteo-soli)

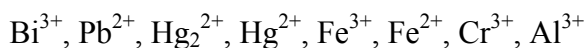
Ni^{2+} - světle modrá sraženina v nadbytku snadno přechází na modré roztoky $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Fe^{2+} - velmi snadno poskytuje přímo oxidací vzdušným kyslíkem sraženiny hydroxidu železitého

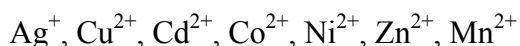
Fe^{3+} - hydroxid železitý

Zn^{2+} - obtížné srážení hydroxidu zinečnatého, který se může rozpouštět v nadbytku činidla

přehled nerozpustných sraženin



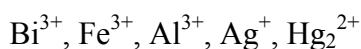
přehled rozpustných sraženin



Reakce s Na_2HPO_4

fosforečnany jsou většinou nerozpustné ve vodě, rozpustné jsou pouze fosforečnany alkálií s výjimkou lithného, srážíme činidlem a sledujeme rozpustnost vzniklé sraženiny ve zředěné kys. dusičné, octové, chlorovodíkové, v amoniaku a alkalickém hydroxidu, podle chování lze kationty rozdělit do čtyř skupin

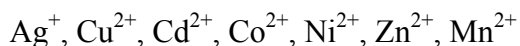
ve zředěné kyselině octové se nerozpouštějí



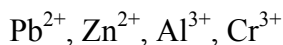
v 0,1M HCl či 0,1M HNO_3 jsou špatně rozpustné fosforečnany



v koncentrovaném amoniaku se rozpouští



v koncentrovanějším alkalickém hydroxidu se snadno rozpouštějí



Reakce s jodidem draselným

Ag^+ - žlutá sraženina

Pb^{2+} - žlutá sraženina, v přebytku činidla se snadno rozpustí, v horké vodě snadno rozpustná a opětovným ochlazením se vylučují třpytivé šupinky jodidu olovnatého (zlatý déšť)

Hg_2^{2+} - žlutohnědá sraženina

Hg^{2+} - červenooranžová sraženina v přebytku se rozpustí na bezbarvý tetrajodortuťnan

Cu^{2+} - bílá sraženina CuI , přidáním alkoholu se rozpustí jod a vynikne barva sraženiny

Bi^{3+} - černohnědá sraženina snadno hydrolyzující na červený BiOI , v přebytku se rozpustí na žlutý roztok tetrajodobizmutitanu

Fe^{3+} - v kyselém prostředí oxiduje jodid na jod, který zbarví škrobový maz modře

Reakce s chromanem draselným

dává některé charakteristické sraženiny

Ag^+ - červenohnědá sraženina

Pb^{2+} - žlutá sraženina

Cu^{2+} - hnědožlutá sraženina z neutrálního roztoku

Cd^{2+} - žlutavá sraženina z neutrálních roztoků za tepla

Hg_2^{2+} - červenohnědá sraženina

Hg^{2+} - červenohnědá sraženina

Co^{2+} - červenohnědá sraženina, lépe se sráží za tepla

Ni^{2+} - čokoládověhnědá sraženina za tepla

Zn^{2+} - žlutá sraženina z neutrálních roztoků

Fe^{2+} - žlutohnědá sraženina v kys. prostředí zelené roztoky Cr^{3+}

Fe^{3+} - hnědá sraženiny

Bi^{3+} - žlutooranžová sraženina

Al^{3+} - žlutá rosolovitá sraženina jen ze slabě kyselých roztoků

Dělení skupin kationtů:

Dokonalá soustava dělení kationtů již není nutným předpokladem pro dokazování jednotlivých iontů, neboť je dostatek selektivních reakcí. Dělení je tak volné a závisí na povaze vzorku. Vyhýbáme se vždy několikanásobnému postupnému dělení za sebou. Pro oddělení některých skupin kationtů lze použít reakce.

1. vysrážíme-li uhličitane amonným a sulfidem amonným vzorek v roztoku zůstanou jen ionty Na^+ a K^+

2. HCl vysrážíme skupinu nerozpustných chloridů Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}

3. H_2SO_4 vysrážíme skupinu nerozpustných síranů Pb^{2+} , Ca^{2+}

Vybrané selektivní reakce kationtů:

Na^+ - velmi intenzivně barví plame žlutooranžově

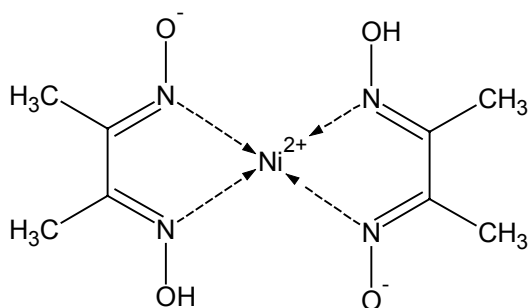
K^+ - plamen barví fialově (sodíkové zbarvení se filtruje modrým kobaltovým sklem); velmi málo rozpustný je chloristan draselný

Ca^{2+} - barví plamen oranžovočerveně, kyselina šťavelová je dosti selektivním činidlem při srážení z neutrálních roztoků

Fe^{3+} - $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ poskytuje ve slabě kys. prostředí modrou sraženinu berlínské modři; SCN^- dávají ve slabě kyselém prostředí intenzivně červené roztoky

Co^{2+} - převedení na $\text{Co}[\text{CoCl}_4]$ je spolehlivá reakce, na filtrační papír nanese 1 kapku konc. kys. chlorovodíkové a 1 kapku vzorku, a vysušíme v blízkosti plamene, za přítomnosti Co^{2+} vznikne modrá skvrna; rodanidy zbarvení roztoků solí kobaltnatých prohlubují

Ni^{2+} - Čugajevovo činidlo (dimethyldioxim, diacetylglyoxim) dává ve slabě alkalickém prostředí ($\text{pH} = 7 - 9$) červenou sraženinu $\text{Ni}(\text{DH})_2$



Cu^{2+} - $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ dává v neutrálním či slabě kyselém prostředí červenohnědou sraženinu či roztok, pro důkaz lze využít i skutečnosti, že halogenidy či pseudohalogenidy (Br^- , I^- , SCN^- , CN^-) snadno poskytuje měďnou sůl a halogen, který lze snadno dokázat

Ag^+ - jodid stříbrný je extrémně nerozpustný a v amoniakálním roztoku se odbarvuje, specificky lze AgI srážet tak, že ke kapce vzorku přidáme kapku 10% EDTA, kapku amoniaku a kapku KI, tak vzniká pouze sraženina bílého AgI , ostatní kationty jsou maskovány; typická je reakce s chromanem draselným

Zn^{2+} - jediný bílý sulfid ZnS ; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ dává bílou sraženinu v neutrálním prostředí

Cd^{2+} - jde o poměrně vzácný prvek, typický je žlutý sulfid CdS vznikající z mírně kyselých roztoků (ostatní rušivé kationty lze maskovat CN^-)

Pb^{2+} - vysráží se žlutý PbI_2 , který se rozpustí v horké vodě, a postupně se roztok ochladí, žluté lesklé šupinky jsou specifickým průkazem přítomnosti Pb^{2+} iontů; sraženina síranu olovnatého po přikápnutí sulfidu sodného černá

NH_4^+ - silné zásady uvolňují amoniak, který lze prokázat čichem nebo ovlhčeným lakmusovým papírkem či kapkou Nesslerova činidla, která hnědne

Skupinové reakce aniontů:

Důkaz aniontů je založen na skupinových a selektivních reakcích a nevyžaduje dokonalou soustavu postupného dělení, tak jak ji známe u kationtů. Řada reakcí aniontů je velmi typická a taktéž počet aniontů ve vzorcích nebývá velký. Pro srážecí reakce je potřeba odstranit všechny rušivé kationty těžkých kovů.

Skupinové reakce s Ba^{2+}

SO_4^{2-} - bílá sraženina, nerozpustná v minerálních kyselinách

CrO_4^{2-} - světle žlutá sraženina, rozpustná v minerálních kyselinách

PO_4^{3-} - bílá sraženina, rozpustná již v kys. octové

$\text{B}(\text{OH})_4^-$ - bílá sraženina vzniká až po přidání amoniaku, zředěné roztoky se nesráží

CO_3^{2-} - bílá sraženina, rozpouští se kys. octovou za šumění (vývoj CO_2)

Skupinové reakce s Ag^+

CrO_4^{2-} - červenohnědá sraženina, rozpustná v kys. dusičné i amoniaku

SO_3^{2-} - bílá sraženina, rozpustná v kys. dusičné, amoniaku a nadbytku siřičitanu, povařením se vylučuje stříbro

PO_4^{3-} - žlutá sraženina, snadno rozpustná v kys. octové i amoniaku

$\text{B}(\text{OH})_4^-$ - bílá sraženina vzniká z koncentrovaných roztoků, povařením černá, zředěné roztoky se dávají žluté až hnědé sraženiny

CO_3^{2-} - žlutá sraženina, povařením vzniká oxid stříbrný a uvolňuje se oxid uhličitý

NO_2^- - bílá či žlutavá krystalická sraženina jen z koncentrovanějších roztoků

SO_4^{2-} - bílá krystalická sraženina jen z koncentrovanějších roztoků

Cl^- - bílá sraženina, rozpustná v amoniaku, na světle fialová, šedne až černá

Br^- - nažloutlá sraženina, rozpustná v koncentrovaném amoniaku

I^- - žlutá sraženina, nerozpustná ve zředěné kys. dusičné v amoniaku bělá

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - bílá sraženina nerozpustná ve zředěné kys. dusičné, spatně rozpustná ve zředěném amoniaku lépe v koncentrovaném, může být zabarvena hnědě přítomností $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ - červenohnědá sraženina, snadno rozpustná ve zředěném amoniaku

SCN^- - bílá sraženina, nerozpustná ve zředěné kys. dusičné, spatně rozpustná ve zředěném amoniaku

SH^- - černá sraženina

prehled stříbrných solí nerozpustných ve zředěné kyselině dusičné

Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , CN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, SH^- , IO_3^- (z této skupiny se v amoniaku nerozpouštějí I^- , SH^- ; špatně se amoniakem rozpouštějí Br^- , SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$)

prehled stříbrných solí rozpustných ve zředěné kys. dusičné

CrO_4^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{B}(\text{OH})_4^-$, CO_3^{2-} (NO_2^- , SO_4^{2-})

Oxidace roztokem KMnO_4

oxidaci manganistanem provádíme po okyselení vzorku kapičkou 1M kys. sírové, dochází-li k prokazatelné spotřebě manganistanu mohou být přítomny tyto ionty

SO_3^{2-} , SH^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, Br^- , I^- , SCN^- , CN^- , NO_2^-

Oxidace roztokem jodu

ke vzorku přidáme roztok jodu v jodidu draselném, zrunko pevného uhličitanu sodného a kapičku škrobového mazu, je-li spotřeba jodu zřejmá, mohou být přítomny

SO_3^{2-} , SH^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, CN^- , (SCN^-)

Redukce kyselinou jodovodíkovou

redukci provádíme jodidem draselným v kyselém prostředí

CrO_4^{2-} , NO_2^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, ClO_3^- , MnO_4^- , peroxidy

Anionty těkavých kyselin

při okyselení uvolňují následující anionty plynné produkty

SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , CN^- , NO_2^-

Vybrané selektivní reakce aniontů:

Cl^- - s Ag^+ vzniká bílá sraženina, rozpustná v amoniaku, na světle fialová, šedne až černá

SO_4^{2-} - s Ba^{2+} vzniká v prostředí zředěné kys. dusičné nerozpustný síran barnatý

SCN^- - se Fe^{3+} ionty dávají intenzivně červené roztoky; při oxidaci manganistanem v kyselém prostředí uniká z roztoku kyanovodík ☹

NO_3^- - vzorek (asi 1 ml) opatrně podvrstvíme několika kapkami roztoku difenylaminu v konc. kyselině sírové, podobně reagují i jiná oxidační činidla dusitany, chlorečnany, jodičnany, železitě soli, manganistany, chromany, peroxidy aj., vyšší selektivitu dosáhneme přidáním pevného siřičitanu sodného v prostředí 3M kys. sírové, kdy ruší pouze dusitany (dusitany lze z roztoku odstranit močovinou v prostředí 1M kys. sírové)

NO_2^- - s rodanidem draselným dává v okyselených roztocích červené roztoky ON.SCN , které se varem rozkládají za odbarvení; kyanoželeznatan draselný se barví v prostředí kys. octové nepatrným množstvím dusitanů žlutě (dusičnany reakci neovlivňují); chlorid amonný za horka

rozkládá dusitany za vývoje dusíku; lze využít diazotaci a následnou kopulaci za vzniku diazobarviva – k rozotku aromatického aminu ve tředěné kys. octové či 0,1M HCl se přidá vodný roztok dusitanu a protřepe, po několika minutách se kopuluje s aminem či fenolem

PO_4^{3-} - molybdenová soluce (7,5 g molybdenanu amonného se rozpustí za tepla v 50 ml vody a roztok se vleje do 50 ml kys. dusičné) sráží žlutou sraženinu molybdatofosforečnanu amonného, při zahřátí je reakce průkazná i u zředěných roztoků

Cvičení:

Dokazované kationty:

Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Bi^{3+} , Fe^{3+}

Dokazované anionty:

NO_3^- , NO_2^- , Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , MnO_4^- , SCN^-

Úkol:

Na tečkovací destičce si vyzkoušejte všechny dostupné skupinové reakce kationtů a aniotů, vlastní pozorování zpracujte do protokolu. Určete složení neznámého vzorku a potvrďte jej specifickými reakcemi.