



Arnošt Okáč

**Analytická
chemie
kvalitativní**

učitelka' knihovna
soy sárar
č. 3

~~č. 150~~

STŘEDNÍ ODBORNÉ UČENÍ
SAZAVA, okres Kutná Hora

007/64
SAZAVA

ČESKOSLOVENSKÁ AKADEMIE VĚD
Sekce chemická

ANALYTICKÁ
CHEMIE
KVALITATIVNÍ

ČESKOSLOVENSKÁ AKADEMIE VĚD

Vědecký redaktor doc. dr. Rudolf Přibil, laureát státní ceny

PROF. DR. ARNOŠT OKÁČ, ScDr.

ANALYTICKÁ CHEMIE KVALITATIVNÍ

*Schváleno jako vysokoškolská učebnice celostátním výnosem MŠK
ze dne 19. září 1960 č. j. 35 461/60 — III/1*

NAKLADATELSTVÍ
ČESKOSLOVENSKÉ AKADEMIE VĚD
PRAHA 1961

PŘEDMLUVA K 2. VYDÁNÍ

Všeobecná snaha po úpravě kvalitativních postupů chemické analýsy na současný stav vývoje vedla k rychlému rozebrání prvního vydání této knihy a k jejímu překladu do němčiny. Německý upravený překlad byl vydán v Akademische Verlagsgesellschaft Geest u. Portig K.-G. v Lipsku r. 1960.

V druhém českém vydání byla doplněna teoretická část o základní pojednání o roztocích, které recensenti postrádali v 1. vydání. V technické části byla nově zpracována kapitola o chromatografii. Selektivní reakce byly doplněny, některé méně spolehlivé reakce byly vynechány a přidána byla základní literatura z posledních pěti let.

Postupy kvalitativní analýsy založené na kombinaci skupinových a selektivních reakcí a hlavní struktura prvního vydání zůstaly zachovány. V podrobnostech však byly provedeny mnohé úpravy a doplňky podle současného stavu našich zkušeností.

Děkuji ČSAV za popud k novému vydání a Nakladatelství ČSAV i tiskárně za pečlivé provedení druhého vydání. Současně děkuji všem spolupracovníkům na katedře analytické chemie na Universitě J. E. Purkyně v Brně za pomoc při korekturách i za připomínky z jejich praktických zkušeností.

V Brně v září 1960

A. Okáč

OBSAH

I. ÚVODNÍ ČÁST	13
1. Základní pojmy	13
2. Vývoj kvalitativní analýsy	13
3. Metody kvalitativní analýsy	15
II. TEORETICKÁ ČÁST	25
A. Roztoky	25
B. Analytické reakce	32
1. Rozdělení reakcí	32
2. Acidobasické reakce	32
3. Amfiprotý	46
4. Redoxní reakce	48
5. Reakce srážecí	51
6. Reakce založené na vzniku komplexů	60
7. Barevné reakce	71
8. Reakce katalytické a indukované	75
9. Reakce organických činidel	79
10. Funkčně analytické skupiny	82
11. Reakce skupinové, selektivní a specifické	107
12. Citlivost analytických reakcí	108
III. TECHNICKÁ ČÁST	111
1. Způsoby provedení reakcí	111
2. Filtrace a promývání v kvalitativní analýse	116
3. Extrakční metody	118
4. Chromatografická dělení	119
5. Elektrolytické metody	127
6. Čistota činidel	129
7. Roztoky činidel	132
8. Postup kvalitativní chemické analýsy	135
9. Popis vzorku	136
10. Orientační zkoušky	136
Zkouška vzorku v plameni	137
Zkouška zředěnou kyselinou sírovou	139
Zkouška koncentrovanou kyselinou sírovou	139
Zkoušky rozpustnosti	140
Žihání v baničce	140
Žihání v kapiláře se žhaveným dřevěným uhlím	141
Tavení v baničce s uhličitánem sodným	142

Tavení v boraxové nebo fosforečné perličce	142
Žihání na uhlí	143
11. Rozpouštění vzorku	143
IV. SKUPINOVÉ REAKCE	149
1. Analytické skupiny	149
A. Skupinové reakce kationtů	156
2. Reakce zřed. kyseliny chlorovodíkové	156
3. Reakce zřed. kyseliny sírové	157
4. Reakce kyseliny šťavelové	158
5. Reakce sirovodíku	159
6. Reakce sirníku kademnatého a zinečnatého	164
7. Reakce sirníku amonného	165
8. Reakce alkalických hydroxydů	167
9. Reakce amoniaku	175
10. Reakce uhličitanu sodného	177
11. Reakce uhličitanu amonného	179
12. Reakce octanu sodného	180
13. Reakce alkalických fosforečnanů	181
14. Reakce jodidu draselného	184
15. Reakce chromanu draselného	186
16. Redukce zinkem	187
17. Přehled základních skupinových reakcí kationtů	189
18. Dělení skupin kationtů	193
a) Oddělení skupiny Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+}	194
b) Oddělení skupiny nerozpustných chloridů	196
c) Oddělení skupiny nerozpustných síranů	197
19. Klasická soustava dělení kationtů	201
20. Další příklady dělení některých skupin	204
B. Skupinové reakce aniontů	207
21. Rozdělení reakcí	207
22. Oddělování kationtů těžkých kovů	208
23. Skupinové reakce Ba^{2+}	209
24. Skupinové reakce Ag^+	211
25. Oxydace roztokem manganistanu draselného	214
26. Oxydace roztokem jodu	214
27. Redukce kyselinou jodovodíkovou	215
28. Anionty těkavých kyselin	215
29. Pokusy o soustavu kvalitativního dělení aniontů	215
30. Přehled skupinových reakcí běžných aniontů	216
C. Dokazování stopových látek	217
V. SELEKTIVNÍ REAKCE	219
1. Vodík	219
2. Alkalické kovy	220
3. Reakce Li^+	223
4. Reakce Na^+	225
5. Reakce K^+	228
6. Reakce Rb^+	232

7. Reakce Cs^+	233
8. Kovy alkalických zemin	235
9. Berylium	237
Reakce Be^{2+}	237
10. Hořčík	240
Reakce Mg^{2+}	240
11. Vápník	244
Reakce Ca^{2+}	244
12. Stroncium	247
Reakce Sr^{2+}	248
13. Baryum	249
Reakce Ba^{2+}	249
14. Radium	251
15. Skupina Al, Sc, Y, La, Ac	252
16. Hliník	252
Reakce Al^{3+}	253
17. Skandium	257
18. Yttrium	258
19. Lanthan	258
20. Lanthanidy	259
21. Cer	263
Reakce Ce^{3+}	263
Reakce Ce^{4+}	264
22. Skupina aktinidů	265
23. Aktinium	267
24. Protaktinium	267
25. Thorium	267
Reakce Th^{4+}	267
26. Uran	270
Reakce UO_2^{2+}	270
27. Transurany	273
Neptunium	273
Plutonium	273
Americium	274
Curium	274
Berkelium	275
Kalifornium	275
28. Skupina Ti, Zr, Hf	275
29. Titan	275
Reakce Ti^{3+}	276
Reakce Ti^{4+}	276
30. Zirkonium	280
Reakce Zr^{4+}	280
31. Hafnium	284
32. Skupina V, Nb, Ta	284
33. Vanad	284
Reakce VO_4^{3-}	285
34. Niob a tantal	288
Reakce NbO_4^{3-}	289
Reakce TaO_4^{3-}	290

35. Skupina Cr, Mo, W	291
36. Chrom	291
Reakce Cr^{3+}	292
Reakce CrO_4^{2-} a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	294
37. Molybden	296
Reakce MoO_4^{2-}	297
38. Wolfram	301
Reakce WO_4^{2-}	301
39. Skupina Mn, Tc, Re	303
40. Mangan	303
Reakce Mn^{2+}	304
Reakce MnO_4^-	308
41. Technecium	308
42. Rhenium	309
Reakce ReO_4^-	309
43. Skupina Fe, Co, Ni	311
44. Železo	311
Reakce Fe^{3+}	312
Reakce Fe^{2+}	316
45. Kobalt	320
Reakce Co^{2+}	321
46. Nikl	324
Reakce Ni^{2+}	325
47. Kovy platinové skupiny	328
48. Ruthenium	331
49. Osmium	332
50. Rhodium	333
51. Iridium	334
52. Paladium	335
53. Platina	339
54. Skupina Cu, Ag, Au	341
55. Měď	341
Reakce Cu^{2+}	342
56. Stříbro	349
Reakce Ag^+	350
57. Zlato	354
58. Skupina Zn, Cd, Hg	358
59. Zinek	358
Reakce Zn^{2+}	359
60. Kadmium	362
Reakce Cd^{2+}	362
61. Rtuť	366
Reakce Hg_2^{2+}	367
Reakce Hg^{2+}	369
Společné reakce Hg_2^{2+} a Hg^{2+}	371
62. Skupina B, Al, Ga, In, Tl	373
63. Bor	374
Reakce kyseliny borité	375
64. Galium	378
65. Indium	379

66. Thalium	380
Reakce Tl^+	381
67. Skupina C, Si, Ge, Sn, Pb	383
68. Uhlík	383
69. Kysličník uhelnatý	385
70. Fosgen	388
71. Kysličník uhličitý	388
Reakce CO_3^{2-}	389
72. Organické kyseliny	391
Reakce CH_3COO^-	391
Reakce $C_2O_4^{2-}$	392
Reakce $C_4H_4O_6^{2-}$	393
73. Křemík	394
Reakce SiF_6^{2-}	397
74. Germanium	397
75. Cín	399
Reakce Sn^{2+}	400
Reakce solí cínčitých	403
76. Olovo	404
Reakce Pb^{2+}	405
77. Skupina N, P, As, Sb, Bi	410
78. Dusík	411
Reakce N_3^-	412
79. Amoniak	413
Reakce NH_4^+	414
Reakce $NH_2.NH_3^+$	416
Reakce $HO.NH_3^+$	417
80. Kysličníky dusíku	419
Reakce NO_2^-	420
Reakce NO_3^-	423
81. Kyanovodík	427
Reakce CN^-	428
Reakce $[Fe(CN)_6]^{4-}$	432
Reakce $[Fe(CN)_6]^{3-}$	433
Reakce CNO^-	434
82. Fosfor	435
Reakce $H_2PO_2^-$	437
Reakce HPO_3^{2-}	437
Reakce PO_4^{3-}	438
Reakce $P_2O_7^{4-}$	440
83. Arsen	441
Reakce AsO_3^{3-}	442
Reakce AsO_4^{3-}	444
Společné reakce sloučenin arsenu	445
84. Antimon	447
Reakce Sb^{3+}	448
85. Vizmut	453
Reakce Bi^{3+}	453
86. Skupina O, S, Se, Te, (Po)	457
87. Kyslík	457

88. Ozon	459
89. Voda	460
90. Peroxyd vodíku	462
91. Síra	464
Reakce S^{2-} a SH^-	465
Reakce SO_3^{2-} a HSO_3^-	468
Reakce $S_2O_3^{2-}$	471
Dokazování S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ vedle sebe	472
Reakce SO_4^{2-}	473
Reakce $S_2O_8^{2-}$	475
Reakce SCN^-	476
92. Selen	478
Reakce SeO_3^{2-}	479
Reakce SeO_4^{2-}	481
93. Telur	482
Reakce TeO_3^{2-}	483
Reakce TeO_4^{2-}	484
94. Skupina halogenů	485
95. Fluor	486
Reakce F^-	487
96. Chlor	489
Reakce Cl^-	490
Reakce ClO^-	494
Reakce ClO_2^-	495
Reakce ClO_3^-	495
Reakce ClO_4^-	498
97. Brom	498
Reakce Br^-	499
Reakce BrO_3^-	500
98. Jod	501
Reakce I^-	502
Reakce IO_3^-	504
Reakce IO_4^-	505
99. Skupina netečných plynů	506
Literatura	507
Rejstřík	537
Selektivní reakce podle prvků	550

I. ÚVODNÍ ČÁST

1. Základní pojmy

Analytická chemie je věda zabývající se zkoumáním chemického složení látek. Řecké slovo „*ἀναλυσις*“ znamená rozbor, rozklad. Již název naznačuje, že jde o rozkládání vzorků v jednodušší složky za účelem poznání jejich složení. *Kvalitativní analýsa* zkoumá, ze kterých jednoduchých součástí jsou látky složeny, *kvantitativní analýsa* stanoví jejich vzájemný poměr. V kvalitativní analýse provádíme důkaz součástí vzorku, v kvantitativní analýse stanovení jejich množství. Tyto pojmy se vžily tak, že pod pojmem *dokazování* rozumíme postup kvalitativní analýsy, pod pojmem *stanovení* postup kvantitativní analýsy. Oba způsoby se vzájemně doplňují a jejich výsledkem je poznání chemického složení vzorku. Při tom kvalitativní analýsa zpravidla předchází analýsu kvantitativní.

Analytická chemie používá metod chemických, označovaných jako „chemická analýsa“, a metod fyzikálních, označovaných „fyzikálně chemická analýsa“. Je tedy *analytická chemie* základní věda, *chemická* a *fyzikálně chemická analýsa* jsou její metody, které se často vzájemně doplňují.

Při velké rozmanitosti vzorků a analytických úkolů je třeba jisté zkušenosti k tomu, aby pro každou analýsu byl zvolen správný postup a použito vhodných metod. Předpokládá to dokonalou znalost metod, jejich teoretických základů, rozsahu, dosahu, přesnosti a použitelnosti. Proto klademe velký důraz na teorii analytické chemie, která se zakládá na současném stavu chemie a zvláště fyzikálně chemických zákonitostí. Teorie a praxe jsou dnes základní výzbrojí analytika, kdežto návody a podrobné předpisy metod jsou pomůckou při praktickém provádění analýs.

2. Vývoj kvalitativní analýsy

Analytická chemie je nutnou součástí vývoje chemie. Podle stavu chemických znalostí se formovaly také její metody a ty vedly zase k dalším chemickým poznatkům. Již v nejstarších dobách byly látky rozpoznávány podle vnějšího vzhledu, který byl pokládán za neměnný. Rozeznávaly se tak předměty zlaté od stříbrných, měděných, železných aj. Ve starověku dovedli určovat některé látky podle hustoty a stanovili na tomto základě obsah stříbra a zlata v jejich slitinách.

Později se rozvíjely *pruběřské zkoušky*, založené na pozorování změn při žhání a tavení vzorků s různými přísadami. Jsou základem analýsy „na suché cestě“ a dlouho se uplatňovaly při hodnocení surovin, v hutnictví a při zkoušení drahých kovů.

V počátcích vědecké chemie používal R. Boyle (1627–1691) k rozpoznávání látek různých rostlinných extraktů, mezi nimi též lakmusu. Všiml si nejen barevných změn, ale u různých extraktů také vzniku sraženin, a stal se tak zakladatelem analýsy „na mokré cestě“. V jeho pracích jsou již první zárodky indikátorů a organických činidel. Když v 18. století M. V. Lomonosov (1756) a A. L. Lavoisier (1770) položili základy kvantitativní chemické práce, bylo to současně základem pro další rozlišování prvků od sloučenin, což vedlo k podstatnému prohloubení chemických znalostí. Lomonosov srážel kovy alkalickými hydroxydy a pozoroval chemické reakce mikroskopem (1744). Mikroskopickou analýsu zavedl T. E. Lovic (1798), P. N. Achmatov (1873) ji rozšířil na dokazování iontů alkálií a alkalických zemin. E. Bořický (1877) používal mikroskopické analýsy při zkoumání výbrusů hornin. J. Berzelius (1779 až 1848) zavedl zkoušky dmuchavkou.

Švéd T. Bergman dělil kovy sirovodíkem. Kvalitativní soustavu sirovodíkového dělení propracoval K. R. Fresenius (1841). Soustava zajišťovala, že běžné kationty nemohly uniknout zjištění. Při malém počtu známých reakcí byla také součástí důkazů kationtů, protože používané reakce vyhovovaly jen pro oddělené skupiny. Freseniova učebnice kvalitativní analýsy vyšla od r. 1841 do r. 1919 v 17 vydáních [1] a byla základem všech ostatních učebnic, namnoze až do současné doby.

Soustava sirovodíkového dělení se stále zdokonalovala a rozšiřovala. Nejlépe byla propracována W. Böttgerem [2] v r. 1925. Z Böttgerovy práce je také patrné, jak se soustava stává při rozšiřování počtu iontů složitou, a proto byly navrženy četné obměny v postupech pro vzorky, u nichž by normální postup nevedl ke spolehlivým výsledkům.

Nepříjemné vlastnosti sirovodíku i sírníků vedly ke snahám po jejich odstranění z kvalitativních laboratoří. Byly navrhovány více méně dokonalé soustavy bez sírníků, které se většinou nerozšířily. Velké úsilí bylo věnováno odstranění plynného sirovodíku, který zamořoval atmosféru analytických ústavů a laboratoří. S tím souvisí *zkracování skupiny sírníků* o hydroxydy srážené amoniakem [3], o fosforečnany [4], o benzoany [5]. Další pokusy byly zaměřeny na přesnější *dávkování sirovodíku* konstrukcí vhodných přístrojů, používáním sirovodíkové vody místo plynu [2], srážením roztokem sírníku sodného [6], sírníkem fosforečným [7], thiosíranem sodným za varu [8] aj. Celá skupina navrhovaných obměn se zabývala nahrazením sirovodíku *organickými sulfhydráty* při zachování základní kostry sirovodíkového dělení. Byla navržena kyselina thiooctová [9], amylxanthogenan [10] nebo ethylxanthogenan draselný [11], β -aminonaftalid kyseliny thioglykolové, $C_{10}H_7NH \cdot CO \cdot CH_2SH$, označovaný jako „thionalid“ [12], thioacetamid, $CH_3CS \cdot NH_2$ [13] apod. Ani tyto metody se obecně nerozšířily, Freseniova sirovodíková soustava zůstávala nejobecnějším postupem. Teprve v současné době je nahrazována volnější kombinací skupinových a selektivních reakcí [24, 25], mezi nimiž jsou zachovány i reakce sirovodíkové vody. Nechybějí ani pokusy o přímé dokazování iontů specifickými reakcemi bez dělení [26]. Toto uvolnění soustavy kvalitativního dělení je prostým důsledkem hlub-

ších znalostí reakčního mechanismu a rozšíření počtu selektivních analytických reakcí, v nichž nové reakce organických činidel hrají důležitou úlohu.

První použití *organických činidel* se připisuje M. A. Iljinskimu [14], který v r. 1885 srážel soli kobaltnaté 1-nitroso-2-naftolem. Jejich uplatnění v analytické chemii se však datuje teprve od prací L. A. Čugajeva (1905) na solích dioximů, kde byla prokázána také dokonalost srážení solí nikelnatých dimethylglyoximem [15].

Z fyzikálních metod měla velký význam *spektrální analýsa*, založená G. Kirchhoffem a R. Bunsenem (1859). Pomocí spekter objevil Bunsen prvky rubidium a cesium a později byla spektrálně zjištěna řada nových prvků. Spektrální analýsa umožnila zkoumání sluneční atmosféry. Významným přínosem byla *polarografie* založená J. Heyrovským (1922), která se rozvinula v obecnou analytickou metodu kvalitativní i kvantitativní a vyústila v soudobou oscilografickou polarografii. Konečně M. S. Cvět dal svými pokusy (1905) základ k rozvoji *chromatografie*, která je dnes důležitou metodou analytických dělení.

Periodický zákon D. I. Mendělejeva (1869) neměl z počátku velký vliv na vývoj analytické chemie, v níž již byla zakotvena „sirovodíková soustava“, i když periodicitu vlastností prvků má analytický prvořadý význam. Analytický systém se podstatně odchyloval svými empirickými metodami od systému periodického. Souviselo to s nedostatkem teoretických základů analytické chemie.

Analytickou teorii počal pěstovat v širším měřítku teprve W. Ostwald od r. 1894 aplikací fyzikálně chemických poznatků na analytické metody [16]. Tím dal popud k přechodu od empirické analytické receptury k současnému exaktnímu výzkumu metod. Teprve další fyzikálně chemické poznatky zatlačily význam „analytické soustavy“ ve prospěch soustavy periodické a definitivně přesunuly těžiště z oblasti klasických empirických metod na pole metod exaktních.

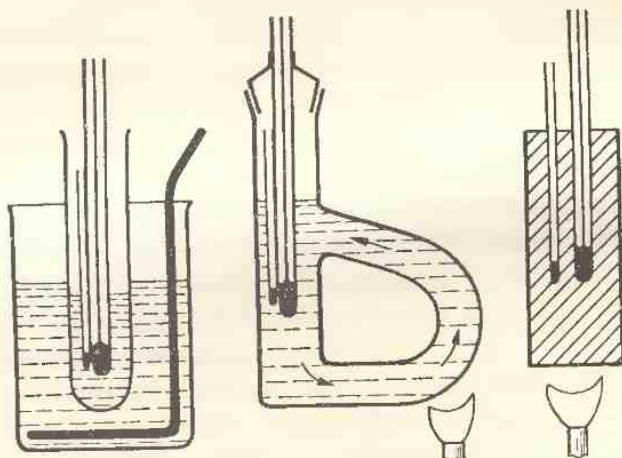
Kvalitativní analýsa zaostávala poněkud ve svém vývoji i za kvantitativní analýsou, kde nové poznatky byly rychleji využívány. Teprve poznání zákonitostí při vzniku sraženin (adsorpce, okluse, směsná krystalisace) a vývoj koloidní chemie ukázaly zásadní nedokonalosti jednotných soustav postupného dělení srážením. Analytické soustavy tím ztrácejí svůj obecný význam a další pokusy o nové soustavy postupných dělení skupinovými srážedly nejsou teoreticky oprávněné. Vývoj směřuje k uvolnění soustav kvalitativního dělení, takže postupy jsou určovány samotným vzorkem. Po orientaci skupinovými činidly přistupujeme přímo k selektivním důkazům složek. Analytická praxe již předběhla v tomto směru výuku, která se ještě často omezuje na schematismus sirovodíkové soustavy dělení.

3. Metody kvalitativní analýsy

Jednotné sloučeniny poznáváme již podle jejich fyzikálních konstant. Postačí určit jen některé z nich, aby sloučenina byla identifikována. Předpokládáme, že

souhlasí-li u dané sloučeniny několik konstant, souhlasí také ostatní. Prakticky volíme takové konstanty, které lze snadno měřit. Nejužívanější jsou:

Bod tání (b. t.), daný teplotou, při níž tense par kapalné a pevné fáze mají stejnou hodnotu. Krystalické sloučeniny s iontovou mřížkou (soli) mívají vysoké b. t., nad 300°C . Sloučeniny s molekulární mřížkou mají b. t. nižší, pod 300°C . B. t. určujeme se stopou rozmělněné látky v kapiláře připevněné k teploměru v tepelné lázni, jejíž teplotu stejnoměrně zvyšujeme. Pro mikroskopické určení b. t. stačí jediný krystalek [197]. Prakticky pokládáme sloučeninu za čistou, když b. t. souhlasí v mezích 1°C , a za přesně identifikovanou, když b. t. směsi látky zkoušené a srovnávací („směsný b. t.“) se nemění.



Obr. 1. Zařízení ke stanovení b. t. ve zkumavkové lázni, v křemenném přístroji A. Thiela a v měděném bločku H. Thiela.

Znečištěny způsobují většinou pokles b. t. o několik stupňů. Některé sloučeniny se při zvyšování teploty částečně rozkládají dříve, než dosáhneme b. t. Tím vznikají znečištěniny a potom neměříme b. t., ale bod rozkladu (b. r.), který je reprodukovatelný pouze tehdy, když teplota vzrůstá stejně rychle. Pro identifikaci látky podle b. r. používáme srovnávací látky v druhé kapiláře na též teploměru, takže rychlost zvyšování teploty u vzorku a látky srovnávací je stejná.

Bod varu (b. v.) je důležitou konstantou čistých sloučenin v kapalném stavu, zvláště organických, a je dán teplotou, při níž tense par kapaliny dosáhne atmosférického tlaku. Je proto závislý na tlaku, při němž je měřen, a musíme jej přepočítat na tlak 760 mm Hg. Nízké b. v. mají nepolární sloučeniny o malé molekulové váze, které představují pohyblivé kapaliny. Při větších molekulových vahách vzrůstají dispersní mezimolekulové síly, kapaliny ztrácejí pohyblivost a přecházejí v olejovité kapaliny až vosky (při m. v. 1000), popř. až v plastické hmoty. Také se vzrůstající polaritou molekul se b. v. kapalin zvyšuje.

B. v. určujeme v kapiláře na teploměru ponořeném do tepelné lázně s přesností 1–2°C. Do kapiláry dáme kapku zkoušené kapaliny a na jednom konci ji zatavíme tak, aby pod kapalinou zůstala bublinka vzduchu. Bublinka se při zahřívání sytí parami kapaliny a posunuje kapalinu směrem nahoru. B. v. odečteme, když kapka vystoupí k hladině tepelné lázně.

Hustota (ρ) vyjadřuje poměr mezi hmotou a prostorem a vztahujeme ji u pevných látek a kapalin na vodu, u plynů na vzduch. U prvků je periodickou funkcí atomových čísel. Měříme ji metodou Mohrovou, mikropyknometry, u plynů také eudiometricky. Nalezené hodnoty přepočteme podle tabulek na teplotu 20°C.

Molekulová váha (M) se určuje v analytické praxi kryoskopickou mikrometodou podle Rasta [17] v mikrozkušavce připevněné k teploměru nebo Bargerovou metodou isothermální destilace [18], pro kterou postačí několik miligramů látky. Mikroebulioskopická měření potřebují 15–25 mg látky a 4 ml rozpouštědla [19].

Molekulové refrakce (M_r) při monochromatickém sodíkovém světle se užívá kvalitativně k identifikaci čistých sloučenin i k řešení konstitucí, protože je u kovalentních sloučenin aditivní funkcí refrakcí jednotlivých vazeb mezi atomy molekuly. M_r dovolu je např. rozlišovat *cis-trans*-konfigurace komplexů [877].

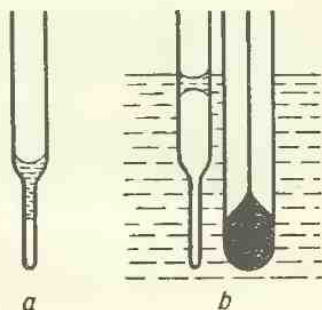
K měření M_r používáme refraktometrů typu Abbe nebo ponorné refraktometry Zeissovy s pomocným malým hranolkem, na který se přitiskne kapka zkoušené kapaliny.

Specifická točivost roviny polarizovaného světla je charakteristikou opticky aktivních látek o asymetrických molekulách, které vykazují pouze zrcadlovou isomerii. Lze ji určovat i u roztoků v neaktivních rozpouštědlech. Specifická točivost je závislá na délce vlny použitého světla a na teplotě. Měří se při monochromatickém sodíkovém světle a přepočítává na $t = 20^\circ\text{C}$. Užívá se jí hlavně pro rozlišování cukrů a jiných organických opticky aktivních sloučenin, u komplexů dovolu je určovat zrcadlové isomery. Roztoky některých cukrů vykazují zpočátku zvýšenou specifickou točivost (mutarotaci), kterou nutno odstranit povařením nebo slabým zalkalisováním roztoku kapkou amoniaku.

Molekulární točivost má význam pro řešení konfigurace molekul.

Charakteristickými konstantami sloučenin jsou také *dielektrická konstanta*, *specifická vodivost*, *viskozita* a *povrchové napětí*. Analyticky se jich používá jen ve zvláštních případech.

Určování fyzikálních konstant je v kvalitativní analýse omezeno na *identifikaci čistých sloučenin* nebo na kontrolu jejich čistoty a předpokládá oddělení sloučenin ze směsi i jejich dokonalé vyčištění. Některé fyzikální metody však nevyžadují

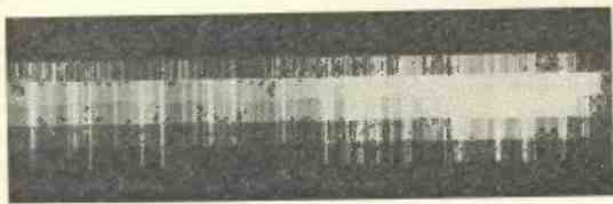


Obr. 2. a — Kapilára pro stanovení b. v. b — Okamžik odečtení b. v.

dělení složek. Nejdůležitější z nich jsou spektrální analýza a polarografie, které se nejvíce rozšířily.

Spektrální analýza [20] má v emisních spektrech viditelné a ultrafialové (u. f.) oblasti velkou citlivost i selektivnost. Délka vln charakteristických čar každého prvku je závislá na jeho elektronové struktuře a nezávislá na přítomnosti jiných prvků ve vzorku. Podle polohy čar ve spektru určíme přítomnost všech prvků vzorku, pokud jsou použitým zdrojem energie excitovány.

Energie plynového hořáku postačí k excitaci elektronů a ke vzniku charakteristického záření těkavých solí alkálií, alkalických zemin, mědi, thalia, india a kyseliny



Obr. 3. Část jiskrového spektra. Nahoře srovnávací spektrum železa, pod ním spektrum technického olova se zkracováním expozice až na poslední čáry dolního spektra.

borité. Plamen se charakteristicky barví a ve viditelné oblasti pozorujeme jednoduché spektrum hlavních čar těchto prvků. Při větší energii acetylenového nebo kyslíkovodíkového plamene dostaneme spektrum většího počtu prvků. U stiloskopů (steeloscope) se budí spektrum obloukem střída-

vého proudu, který se zapaluje vysokofrekvenční jiskrou, a při dosažené teplotě asi 4000°C vzniká ve viditelné oblasti spektrum dalších prvků (Be, Mg, U, Ti, V, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Sn). Proto jsou stiloskopy o značné dispersi vhodné pro analýzu ocelí a slitin. Dovolují také zkoušení hotových výrobků.

Velkou energií elektrického oblouku nebo jiskry dostaneme v u. f. oblasti spektrum skoro všech prvků. Tato spektra jsou velmi bohatá čarami, ale dokonalá technika přesného zjišťování délek vln dovoluje dokazovat jednotlivé prvky i v malých koncentracích. Oblouková spektra jsou převážně atomová. Energie kondensované jiskry vede již k ionisaci atomů a spektrum obsahuje převážně série čar příslušejících iontům. Atomová a iontová spektra se podstatně liší, a proto musíme při určování prvků volit — podle buzení — tabulky spekter obloukových nebo jiskrových [818]. Pro určování délky vln užíváme pomocného spektra čistého železa, které je bohaté dokonale známými čarami a pokrývá celý rozsah u. f. oblasti. Slouží jako stupnice pro určování délky vln neznámých čar. Zjišťování čar hledaného kovu ve spektru se usnadní, když použijeme srovnávacího spektra téhož kovu a při zkracování expozice jiskry si všimáme hlavně posledních čar. Jsou to nejintenzivnější čáry prvku, které při zkracování expozice mizí ze spektra poslední.

Pro dokazování stopových prvků je vhodný stejnosměrný nepřerušovaný oblouk, v němž se jednotlivé komponenty odpařují postupně, takže časově zachycená spektra dávají lepší přehled o složení vzorku. Můžeme také stopy kovů vyloučit z roztoku elektrolysou na terči měděné nebo platinové elektrody, po délce izolované lakem, a použít elektrody přímo pro jiskřiště.

Kovových vzorků použijeme přímo jako dolní elektrodu oblouku nebo jiskřiště ve spojení s horní elektrodou z ušlechtilého kovu. Málo vodivé látky smícháme s grafitem nebo čistým chloridem sodným a dáme na dolní elektrodu z čistého grafitu. Roztoky nakápneme přímo na grafitovou elektrodu. Nejužívanější jsou spektrografy středního typu o délce spektra 20–24 cm. Spektrografů o veliké dispersi se užívá jen pro speciální případy. Pro rychlou kontrolu metalurgické výroby jsou konstruovány složité automaticky pracující přístroje, kvantometry.

Emisní spektrální analýsa dovoluje dokazovat až množství $10^{-6} - 10^{-8}$ g látky.

Absorpční spektra jsou pruhová a poloha maxim absorpčních pruhů, fotometricky snadno zjistitelná, je charakteristická pro každou molekulu. U barevných sloučenin sledujeme absorpční spektrum ve viditelné, u bezbarvých v u. f. oblasti. V anorganické analýse je důležité absorpční spektrum karboxyhemoglobinu ve zředěném roztoku krve pro dokazování kysličníku uhelnatého.

První pokusy o použití absorpčních spekter pro poznávání barviv prováděl J. Formánek [21]. Dnes se užívá pro identifikaci barevných sloučenin hlavně tzv. extinkčních křivek, vyjadřujících závislost extinkce (záporného logaritmu propustnosti světla) na vlnových délkách. V barvářství jsou užívanější tzv. typické barevné křivky udávající závislost logaritmu extinkce na vlnové délce, které nemění tvar změnou koncentrace.

K sledování absorpčních spekter slouží dokonalé spektrofotometry.

Pomocí absorpčních spekter lze sledovat poměry v roztocích komplexních sloučenin a určovat některé jejich vlastnosti (metoda kontinuálních variací, logaritmická analýsa, isosbestické body absorpčních křivek při různém pH, pH křivky pro různé délky vln aj.).

Rentgenová spektra jsou buzena rentgenovým zářením o větší energii. Vznikající sekundární rentgenové záření (fluorescenční) je pro každý prvek charakteristické. Ve spektrum se rozloží odleskem na rovinách krystalové mřížky (např. NaCl) podle Braggova zákona:

$$n\lambda = 2d \sin \vartheta$$

(n = řád reflexe, d = vzdálenost mřížkových rovin, ϑ = úhel odlesku).

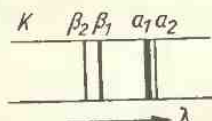
Série čar rentgenových spekter jsou oproti u. f. spektrům velmi jednoduché, skládají se z poměrně malého počtu čar. Série odpovídají hladinám elektronů v atomu a jsou podle nich také označovány (K, L, M, N, ...). Podle Moseleyova zákona platí pro každou čaru rentgenového spektra přímá úměrnost druhé odmocniny frekvence k atomovému číslu prvku Z :

$$\sqrt{\nu} = a(Z - b)$$

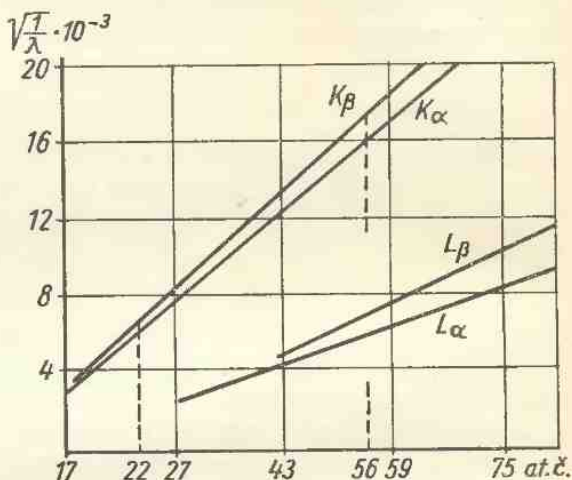
(a, b jsou konstanty vztahující se na sérii a druh čáry). Snadné a přesné určování atomových čísel dovoluje rozlišování chemicky blízkých prvků (lanthanidy) a zařazování izotopů k základním prvkům.

Výhodou fluorescenčních spekter oproti starším metodám buzení na antikatodě rentgenové trubice je nejen zjednodušení pracovní techniky, ale také to, že se vzorek ve svém složení nemění [905].

Absorpční spektra jsou ještě jednodušší než emisní. Skládají se z kontinuálních pruhů, ostře ohraničených ve směru delších délek vln, kde tvoří ostré „hrany“, jejichž délky vln odečítáme. V K-sérii je pouze jedna, v L-sérii dvě a v M-sérii pět hran a platí pro ně Moseleyův zákon podobně jako pro spektra emisní. Jsou vhodná pro dokazování prvků v plynném stavu



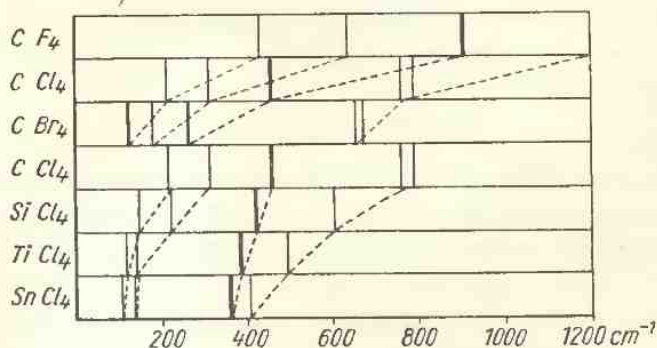
Obr. 4. K-série rentgenového spektra.



Obr. 5. Moseleyův zákon pro čáry K- a L-série.

a malých množství těžkých prvků vedle lehkých, např. barya nebo olova ve skle, olova v benzínu apod.

Infračervená spektra [943] a *Ramanova spektra* [944] odpovídají kmitavým a rotačním pohybům atomů kolem rovnovážných poloh v molekule a mají význam



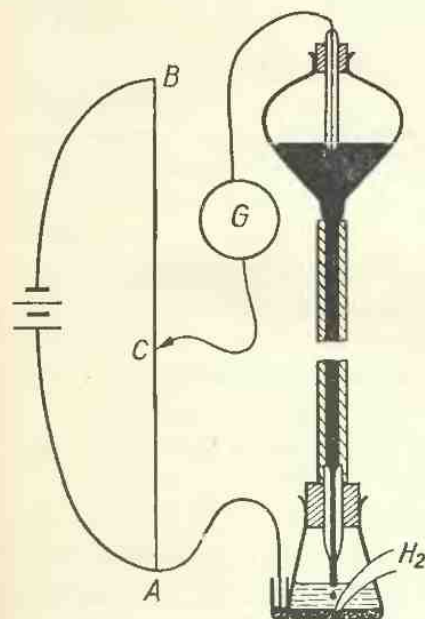
Obr. 6. Ramanova spektra sloučenin typu MeX₄.

pro řešení konstitucí, zvláště u organických sloučenin. Infračervené spektrum je charakteristické pro každou molekulu a dovoluje určovat druh vazeb a skupin v molekule podle typických kmitových frekvencí. Ramanova spektra jsou založena

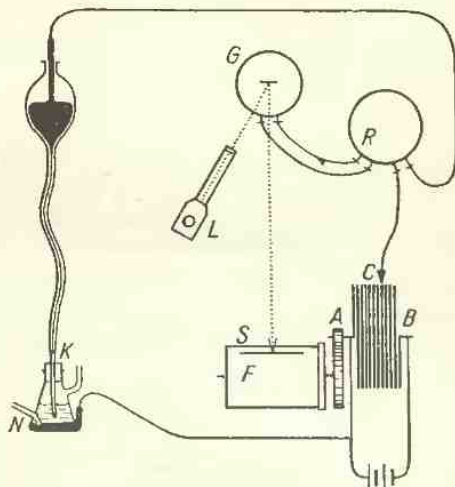
na rozptylu monochromatického světla molekulami. Vazbě každého atomu v molekule odpovídá Ramanova frekvence v určité oblasti spektra a je dána rozdílem $\Delta \nu$ od frekvence primárního záření. Ramanova spektra mají také význam hlavně při řešení konstitucí.

Infračervená a Ramanova spektra se vzájemně doplňují. Prvá vystihují periodické změny dipólových momentů, druhá asymetrické kmity v molekule. Některé kmity odpovídají oběma podmínkám a jsou registrovány v obou spektrech, jiné jsou zastoupeny jen v infračerveném spektru nebo v Ramanově spektru.

Infračervená spektra zachycují jen malou oblast rotačních pohybů atomů a mají hlavní význam pro pohyby kmitavé. Dokonale registrují rotační pohyby mikro-



Obr. 7. Schéma polarografického zapojení.



Obr. 8. Schéma polarografu Heyrovského.

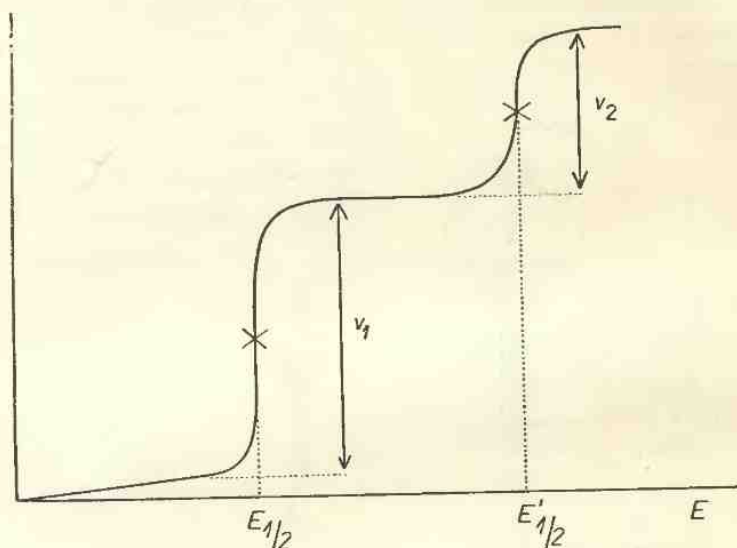
vlnná spektra. Jsou jednoduchá a charakteristická pro každou molekulu. Speciální aparatura pro získání mikrovlnných spekter je poměrně složitá a v praxi dosud málo běžná.

Polarografie [22] je speciální druh elektrolýsy s polarisovatelnou kapkovou elektrodou a nepolarisovatelnou elektrodou srovnávací, takže registruje elektrochemické reakce na kapkové rtuťové elektrodě. Heyrovského polarograf zaznamenává závislost proudu na polarizujícím napětí. Tyto polarogramy vyjadřují např. vylučování kovu z roztoku elektrolytu v podobě polarografických vln. Jsou-li vylučovací potenciály kovů v daném roztoku dostatečně rozdílné, přísluší každému z nich samostatná vlna (obr. 9).

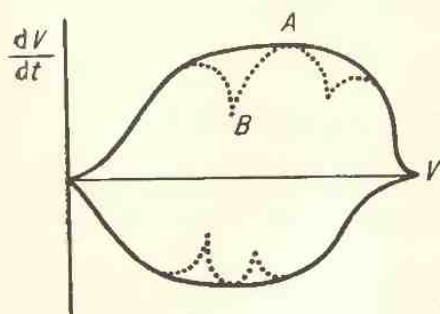
Kvalitativně je každý depolarisátor v roztoku základního elektrolytu určen potenciálem půlvlny, kvantitativně výškou difusní vlny (ν_1 , ν_2). To dovozuje současně

kvalitativní i kvantitativní určování depolarisátorů v témže roztoku. Roztok se při tom nemění a polarogramy je možno s týmž roztokem dokonale reprodukovat.

Potenciál půlvolny má pro každý reversibilní depolarisátor v daném elektrolytu konstantní hodnotu [822], která je nezávislá na koncentraci depolarisátoru. Je dán



Obr. 9. Schéma polarografických vln dvou depolarisátorů.



Obr. 10. Křivky $dV/dt = f_1(V)$: A — křivka základního elektrolytu. B — křivka dvou depolarisátorů, reversibilního (vlevo) a ireversibilního (vpravo).

bodem vratu polarografické vlny a měří se v polovině výšky vlny. Jsou-li půlvolnové potenciály dvou depolarisátorů blízké, lze je často rozlišit podle maxim derivační křivky nebo volíme jiný základní elektrolyt, v němž komplexováním iontů dochází k většímu rozdílu půlvolnových potenciálů.

V *oscilografické polarografii* jsou pro analytické účely nejdůležitější křivky $dV/dt = f_1(V)$, které mají u základního elektrolytu elipsoidní tvar. Přítomnost depolarisátoru se projevuje zářezy jak na horní katodické větvi, tak na dolní anodické větvi (obr. 10). Lze je dobře registrovat

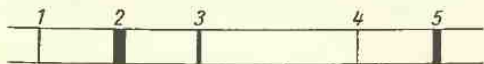
polaroskopem Heyrovského. Poloha maxima zářezu na ose V je kvalitativní charakteristikou depolarisátoru (podobně jako potenciál půlvolny), hloubka zářezu je jeho kvantitativní mírou. U reversibilních reakcí leží zářezy katodické i anodické větve

proti sobě, u ireversibilních jsou v anodické části posunuty k pozitivnějším potenciálům [928].

Oscilografická polarografie dovoluje řešit četné úkoly, které jsou jinak nesnadné, např. dokazování stop Cd^{2+} , Pb^{2+} , In^{3+} v roztocích solí zinečnatých, současné dokazování různých isomerů aj.

Velkou předností polarografických metod je jednoduchost v provedení kvalitativního i kvantitativního rozboru v jednom vzorku, který se analýsou nemění. Polarografické metody různého druhu mají v analytické chemii obsáhlé použití a jejich význam byl oceněn udělením Nobelovy ceny za chemii v r. 1959 akademiku J. Heyrovskému.

Hmotová spektra [936]. Od Astonových prací určování isotopů hmotovými spektry se technika měření zdokonalila tak, že se stala důležitou metodou kvalitativní analýsy, zvláště při dokazování stopových látek. Zkoušenou látku nutno převést do stavu iontů. U plynů nastává ionisace např. proudem elektronů ze žhavené katody, u pevných látek vznikají ionty termicky, když stopu látky na kovové fólii ve vakuu vypařujeme žhavením fólie elektrickým proudem. Kovy nebo pevné látky lze ionisovat vysokofrekvenční jiskrou ve vakuu.



Obr. 11. Část hmotového spektra znečištěnin uranu: 1 — ${}^7\text{Li}$, 2 — O^{2+} , 3 — ${}^9\text{Be}$, 4 — ${}^{11}\text{B}$, 5 — ${}^{12}\text{C}$.

Paprsek elektricky nabitých iontů o různých hmotách je při průchodu magnetickým polem štěpen podle poměru hmoty iontů (m/e). Mají-li všechny ionty stejnou energii, postačí k rozkladu sektor homogenního magnetického pole. Při různé energii iontů se předřazuje elektrické radiální pole nebo se použije dvouohniskového magnetického pole, které uchyluje ionty o různé energii a stejné hmotě na totéž místo desky a nezeslabuje paprsek jako předřazené elektrické pole.

Hmotová spektroskopie slouží pro dokazování stop plynů, např. kyslíčníku uhličitého, který se štěpí na ionty molekuly CO_2 o hmotovém čísle 44 a ionty štěpných produktů O_2 , CO , O a C o hmotových číslech 32, 28, 16, 12. Ve spektru pozorujeme čáry všech těchto iontů. Uhlovodíky se štěpí na větší počet zlomků, hmotové spektrum je však pro každý uhlovodík charakteristické. Velmi vhodná je hmotová spektrografie pro dokazování stop lehkých kovů v kovech těžkých. Lze tak dokazovat 10^{-3} až 10^{-6} % znečištěnin, např. Li , Be , C , O , Na , Ca v kovovém uranu nebo v olovu, což je důležitý úkol v radiochemii. Podmínkou citlivosti těchto metod je, aby slabé čáry lehkých znečištěnin byly dostatečně vzdáleny od intenzivních čar těžkého prvku, které způsobují při nutné delší expozici závoj desky, v němž jsou blízké slabé čáry těžko zjištělné. Moderní hmotové spektrografy a spektrometry se staly důležitou analytickou pomůckou.

Radiometrické metody [840, 858]. Radioaktivní isotopy jsou kvalitativně charakterisovány poločasem rozpadu, kvantitativně intenzitou záření. K měření aktivity se analyticky nejvíce používá Geigerova-Müllerova počítače pro měření β -záření.

Lze dosáhnout citlivosti v mezích 10^{-8} — 10^{-12} g aktivního isotopu. Speciální úpravy počítačů pro α -záření o krátkém dosahu a velké absorpční schopnosti se užívá jen ve zvláštních případech.

Radiometrické metody jsou spolehlivé při identifikaci jednotlivých isotopů. Analýsou rozkladné křivky lze sice identifikovat 2 i 3 isotopy vedle sebe, pravidelně však směsi nejprve dělíme, a potom dokazujeme jednotlivé isotopy.

Radiometrie má analytický význam pro velkou citlivost. Stopy radioaktivních isotopů jsou spolehlivými indikátory pro sledování prvků, ke kterým náležejí. Účastní se všech chemických reakcí neaktivního prvku v rovnoměrném poměru. Tak můžeme sledovat dokonalost srážení, rozpustnost, adsorpce, přesnost dělicích metod. Oblast použití je velmi široká, protože většinu prvků dovedeme přeměňovat v radioaktivní isotopy.

Radioaktivní analýsou lze zkoušet čistotu polovodičů až do množství znečištění 10^{-9} — 10^{-12} g. Při ozáření vzorků proudem neutronů z reaktoru vznikají aktivní isotopy, které možno radiometricky zjišťovat i ve stopových koncentracích.

Chemická analýza je základní metodikou kvalitativní analýsy a je založena na chemických reakcích vzorku. Na základě chemických analýs se propracovávají fyzikálně chemické metody a také se jimi kontrolují.

V chemické analýze sledujeme reakce vzorku a dělíme směsi na jednodušší součásti buď přímo na základě rozdílných vlastností (rozpustnosti, zplynovatelnosti, adsorpce, difuze), nebo chemickými reakcemi přeměníme složky v nové sloučeniny o rozdílnějších vlastnostech, a tím dělení usnadníme. Směsi nemusíme dělit, když reakce složek jsou tak charakteristické, že postačí k jejich důkazu vedle sebe.

Kvalitativní chemická analýza se historicky dělí na analýsu „na suché cestě“ při žhání nebo tavení vzorku, popř. s různými přísadami, a na analýsu „na mokré cestě“, při níž sledujeme reakce v roztocích. Analýsy na suché cestě se dnes používá hlavně pro první orientaci o složení vzorku, a potom se přistupuje k vlastní analýze na mokré cestě. Při rozpouštění vzorku dochází často k jeho změnám (solvatace, ionisace, solvolýsa). Při rozpouštění v kyselinách nebo v zásadách probíhají chemické reakce, které vedou k rozdílům ve složení původního vzorku a roztoku. Tyto změny nutno mít v patrnosti při závěrech o složení původního vzorku. Předpokládá to dokonalou znalost reakcí a jejich reakčního mechanismu.

II. TEORETICKÁ ČÁST

A. ROZTOKY

Při kvalitativních reakcích sledujeme chemické změny v roztocích, které představují homogenní soustavy o dvou nebo více chemických složkách. Převládající složku označujeme jako rozpustidlo, ostatní jako látky rozpuštěné. V homogenních roztocích jsou rozpuštěné látky dispergovány jako molekuly nebo ionty.

Rozpustností látky rozumíme její koncentraci v nasyceném roztoku při dané teplotě a tlaku. Za daných podmínek má konstantní hodnotu. Vyjadřujeme ji v gramech rozpuštěné látky na 1 litr roztoku, u pevných látek a kapalin s údajem teploty, u plynů s údajem teploty a tlaku.

Často užíváme zředěnějších roztoků než nasycených a udáváme jejich koncentrace počtem molů rozpuštěné látky v 1 litru roztoku (*molaritou*) nebo počtem ekvivalentů na 1 litr roztoku (*normalitou*). Tyto prakticky užívané údaje koncentrací jsou ovlivňovány teplotou, na které je závislý objem roztoků. Přesněji je udána koncentrace *molalitou* roztoku, vyjadřující počet molů rozpuštěné látky na 1000 g rozpustidla. Vypočteme ji z molarity, když přesně stanovíme hustotu roztoku.

Podle elektrické vodivosti dělíme roztoky na *elektrolyty*, obsahující ionty s elektrickým nábojem kladným (kationty) a záporným (anionty), a na *neelektrolyty*, které vodí elektrický proud jen velmi špatně (roztok cukru). V kvalitativní analýze minerálních látek sledujeme v roztoku většinou reakce iontů, v roztocích organických sloučenin převládají molekuly. S tím souvisí také odlišný postup analýsy látek minerálních a organických. Elektrolyty vznikají buď rozpuštěním ionisované látky (NaCl), nebo reakcí rozpuštěné látky s rozpustidlem ($\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$).

Specifická vodivost elektrolytů závisí na množství a velikosti náboje iontů v roztoku a mění se s koncentrací roztoku. Pro srovnávání vodivosti roztoků různých látek volíme proto *ekvivalentovou vodivost*,

$$\Lambda = \frac{\kappa}{\eta} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2,$$

kde κ vyjadřuje specifickou vodivost a η počet gekv. elektrolytu v 1 ml roztoku. Specifická vodivost κ není přímo úměrná koncentraci elektrolytu, a proto se ekvivalentová vodivost Λ nemění úměrně s koncentrací roztoku. Souvisí to se změnami aktivity iontů a s ionisací molekul v roztoku. Proto ze závislosti ekvivalentové vodivosti na zředění extrapolujeme pro ionty v roztoku tzv. ekvivalentovou vodivost při nekonečném zředění Λ_∞ , která je podle Kohlrauschova vztahu rovna součtu ekvivalentových vodivostí kationtů a aniontů v roztoku (při nekonečném zředění):

$$\Lambda_\infty = \Lambda_k + \Lambda_a$$

a vyjadřuje nezávislé putování jednotlivých iontů v roztoku vlivem elektrického proudu.

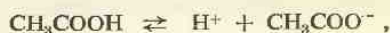
U silných elektrolytů si můžeme představit úbytek ekvivalentové vodivosti se vzrůstající koncentrací tak, že dochází k inaktivaci iontů elektrostatickým zmenšováním náboje při přibližování opačně nabitých iontů. U slabých elektrolytů platí Arrheniovy představy o ionisaci molekul v ionty. *Ionizační stupeň* α vyjadřuje poměr počtu molekul disociovaných na ionty k celkovému počtu molekul v roztoku (ne-disociovaných i disociovaných) a je dán poměrem ekvivalentové vodivosti při daném a při nekonečném zředění.

$$\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}.$$

Tabulka 1
Ionizační stupeň roztoku 1 g molu
kyseliny octové při 25°C

V	α
8 l	0,0119
16 l	0,0167
32 l	0,0238

Při objemu 8 l je v roztoku 1,19 % iontů vodíkových a rovněž tolik octanových a 98,81 % molekul zůstává neionisovaných. Čtyřnásobným zředěním se ionisace zvětší na 2,38 % a 97,62 % molekul zůstane neionisovaných. To vede k představě, že molekuly kyseliny octové a její ionty jsou v roztoku v rovnovážném stavu,



který se zředováním roztoků posunuje ve prospěch iontů. Rovnovážný stav je při dané teplotě určován koncentrací roztoku, a je-li reakce dokonale vratná, probíhá v rovnovážném stavu rozpad molekul v ionty se stejnou rychlostí jako jejich rekombinace v molekuly. To platí obecně. Např. pro ionisaci



je rychlost v daném okamžiku podle *Guldbergova-Waageova zákona* úměrná koncentraci reagujících složek:

$$v_1 = k_1 c_{\text{A}^+} c_{\text{B}^-},$$

$$v_2 = k_2 c_{\text{AB}}$$

a rovnovážný stav se ustavuje při $v_1 = v_2$, kdy

$$k_1 c_{\text{A}^+} c_{\text{B}^-} = k_2 c_{\text{AB}},$$

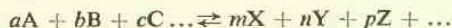
z toho

$$\frac{c_{\text{A}^+} c_{\text{B}^-}}{c_{\text{AB}}} = \frac{k_1}{k_2} = K_t.$$

Rovnovážnou konstantu K_t označujeme jako *ionizační konstantu*, která je charakteristikou všech slabých elektrolytů a závisí pouze na teplotě. U silných elektrolytů mění tato konstanta se vzrůstající koncentrací svou hodnotu, „není konstantní“,

protože nejde o rovnovážné stavy ionisace molekul, ale vzájemného působení iontů v roztoku. Proto Arrheniova teorie platí u zředěných roztoků slabých elektrolytů a nevyhovuje pro roztoky silných elektrolytů, kde místo ionisace molekul musíme počítat se změnami aktivity iontů v roztoku.

Guldbergův-Waageův zákon o působení aktivní hmoty, vyjádřené koncentrací nebo aktivitou reagujících složek, platí pro rovnovážné stavy všech vratných reakcí. Rovnovážná konstanta K_t obecné reakce



je dána vztahem

$$\frac{[X]^m[Y]^n[Z]^p \dots}{[A]^a[B]^b[C]^c \dots} = K_t.$$

V roztoku binárního slabého elektrolytu je

$$\frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = K_t,$$

a protože

$$[A^+] = [B^-] = \frac{\alpha}{v},$$

$$[AB] = \frac{1 - \alpha}{v}$$

(podle hořejší definice ionisačního stupně), můžeme hodnotu ionisační konstanty K_t vypočítat z Ostwaldova vztahu

$$K_t = \frac{\left(\frac{\alpha}{v}\right)^2}{\frac{(1 - \alpha)}{v}} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)v}.$$

Je-li α zanedbatelně malé proti 1, můžeme výraz zjednodušit na

$$K_t = \frac{\alpha^2}{v},$$

$$\alpha = \sqrt{K_t v}.$$

Ionisační stupeň α vzrůstá u slabých elektrolytů s druhou odmocninou zředění (Kohlrausch). Tohoto vztahu užíváme pro určování ionisačních konstant z vodivostních měření α nebo pro určování ionisačního stupně při daném zředění, známe-li ionisační konstantu K_t daného elektrolytu.

Př. 1. Roztok 1 molu kyseliny octové ve 126,50 ml má při 18°C

$$\Lambda_v = 16,5 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}; \Lambda_\infty = 350,2 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \text{ (z tabulek).}$$

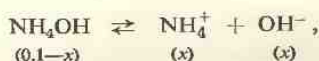
$$\alpha = \frac{16,5}{350,2} = 0,0472,$$

$$K_{18} = \frac{0,0472^2}{126,5} = 1,76 \cdot 10^{-5}.$$

Ionizační konstanty K_i vyjadřují rovnovážné stavy mezi molekulami a jejich ionty v roztoku a jsou analyticky důležitými hodnotami pro slabé elektrolyty. Guldbergův-Waageův zákon vyjadřuje také rovnovážné konstanty disociace komplexních sloučenin a rovnovážné konstanty vratných reakcí a má v analytické chemii obsáhlé použití při výpočtech koncentrací iontů v roztocích.

Př. 2. Jaká je koncentrace NH_4^+ v 0,1-N-NH₄OH, je-li $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$?

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5},$$



$$\frac{x^2}{0,1-x} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Protože $x \ll 0,1$ můžeme rovnici upravit na

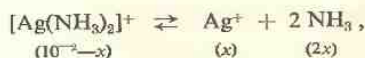
$$\frac{x^2}{0,1} = 1,8 \cdot 10^{-5},$$

$$x = [\text{NH}_4^+] = 1,3 \cdot 10^{-3}.$$

Př. 3. Kolik procent stříbra je v 0,01M-[Ag(NH₃)₂]⁺NO₃⁻ jako ionty Ag⁺, je-li komplexní konstanta $6,8 \cdot 10^{-8}$?

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{NO}_3^-] = 10^{-2},$$

$$\frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = 6,8 \cdot 10^{-8},$$



$$\frac{4x^3}{10^{-2}-x} = 6,8 \cdot 10^{-8}.$$

Protože $x \ll 10^{-2}$, upravíme

$$\frac{4x^3}{10^{-2}} = 6,8 \cdot 10^{-8},$$

$$x = [\text{Ag}^+] = 5,5 \cdot 10^{-4},$$

$$\alpha = \frac{5,5 \cdot 10^{-4}}{10^{-2}} = 5,5 \cdot 10^{-2}.$$

V roztoku je 5,5% přítomného stříbra jako Ag^+ ionty, jejich koncentrace je $5,5 \cdot 10^{-4}$ molar, tj. roztok obsahuje 59,3 mg Ag^+ v 1 litru. Podobným způsobem můžeme početně řešit i velmi složité rovnovážné stavy v roztocích [819].

Při těchto úvahách zatím nepřihlížíme k hydrataci iontů ve vodných roztocích, která je zjištělná z převodních čísel iontů. Rovněž předpokládáme konstantní teplotu, pro kterou platí rovnovážné konstanty. Ionizační stupeň při zvyšování teploty zpravidla vzrůstá, protože se při ionisaci absorbuje teplo. Klesá jen zřídka, a to v těch případech, kde se ionizační teplo uvolňuje (princip van t'Hoffův-Le Chatelierův).

Vedle roztoků pravých, které představují dokonale homogenní soustavu, setkáváme se v kvalitativní analýze často s roztoky, které se sice jeví na pohled homogenní, ale chovají se podstatně jinak než roztoky pravé. Jsou to roztoky koloidní. Jejich nehomogenitu lze prokázat opticky rozptylem světla při Tyndallově efektu a jinými fyzikálními vlastnostmi. Skládají se z velmi jemně dispergovaných částecek hmoty v dispergujícím prostředí a obě složky představují samostatné fáze.

Velikost dispergovaných částecek a jejich dispersní stupeň rozhodují o vlastnostech koloidních roztoků. Dispergované částecky vykazují *Brownův pohyb*. Jsou větší než ionty nebo molekuly běžných velikostí, ale menší, než aby je bylo možno pozorovat mikroskopem. Procházejí póry filtračního papíru o průměru $1,5\text{--}4,8\ \mu$ a zadrží se teprve membránovým filtrem o pórech menších než $0,1\ \mu$. Jejich průměr je v mezích $1\text{--}100\ \text{m}\mu$. Veliké organické molekuly, které svými rozměry spadají do těchto mezí, tvoří také roztoky pravé, ale koloidní (bílkoviny, vysokomolekulární polymery). Je-li průměr dispergovaných částic větší než $100\ \text{m}\mu$, mluvíme o suspensích nebo emulsiích. Jsou-li částecky v roztoku zrakem viditelné, označujeme je jako hrubé disperse (zákaly).

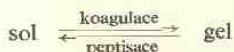
Název koloidů pochází od klišovitého zbytku, který zanechávají jejich roztoky po odpaření ($\kappa\acute{o}\lambda\lambda\alpha$ = kliš).

Koloidní roztoky vznikají snadno při rozpouštění amorfních látek. Setkáváme se s nimi často při srážení a promývání amorfních sraženin, např. hydroxydů a siřníků těžkých kovů. Ztěžují filtraci tím, že procházejí póry filtračního papíru a při větších koncentracích je ucpávají. Utvořená membrána znemožňuje další filtraci. Koloidní stav je však obecnou vlastností hmoty a za určitých podmínek lze převést všechny látky, i krystalické, do koloidního stavu. Přechod od hrubých suspensí přes koloidy až po pravé roztoky je plynulý a rozdělení podle stupně dispersity je jen pomocné. Jednu a tutéž látku můžeme mít ve všech dispersních stupních, volíme-li pro to vhodné podmínky. I zlato se vylučuje v koloidním stavu při srážení Cassiova purpuru nebo při Bredigově rozprašování elektrickým obloukem pod vodou. Hydroxydy nebo siřníky přecházejí snadno do koloidních roztoků peptisačním působením alkalických hydroxydů nebo sirovodíku. Hydrolysou kovových solí při zředování roztoků vznikají koloidní roztoky produktů hydrolysy. Oxydaci sirovodíkové vody vzdušným kyslíkem vznikají koloidní roztoky síry.

Koloidní roztoky pevné fáze v kapalně označujeme jako *soly*, ve vodě jako hydrosoly. *Emulze* jsou koloidní roztoky kapalin v kapalinách, *dýmy* a kouře obsahují pevnou fázi jemných částecí (prach) v plynech, *pěny* jsou disperze plynů v kapalinách. Koloidní roztoky nacházíme také při dispersích pevné fáze v kapalných taveninách, které po ztuhnutí představují dvě pevné fáze (pyrosoly). Jsou to např. skla zbarvená koloidně rozptýlenými kovy nebo jejich kyslíčníky, boraxové a fosforečné perličky, užívané při analytických zkouškách.

Částičky solů mají elektrický náboj, který je důležitý pro stabilitu dispergované fáze, zabráňuje shlukování částecí ve větší celky a koagulaci solů. Náboj částecí může být kladný nebo záporný. Koloidní částičky hydroxydu železitého putují při elektroforese ke katodě, jsou nabitý kladně, částičky siřníku arsenitého k anodě, jsou nabitý záporně. Ztrátou náboje částic se koloidní roztok stává labilní, snadno koaguluje. Lyofobní soly se srážejí přidáním elektrolytů velmi snadno a ireversibilně, lyofilní soly jsou stabilnější, jejich částičky jsou chráněny solvátovými obaly a jejich srážení elektrolyty bývá zvolnější a reversibilní. U amfolytů je stabilita koloidních roztoků velmi závislá na aciditě roztoku a je nejmenší v *isoelektrickém bodě*, v němž nepřevládá na povrchu částecí ani kladný, ani záporný náboj (bílkoviny).

Veliký povrch a elektrický náboj částecí solů vedou k velké adsorpční schopnosti pro opačně nabitě ionty, která je závislá na stupni disperze částecí. Koloidní roztoky kovových hydroxydů zadržují na povrchu anionty barviv, což bývá provázeno změnami zbarvení solů, kterých se analyticky využívá. Žlutý sol As_2S_3 koaguluje při ztrátě náboje přidáním kationtů (K^+ , Ba^{2+} , Al^{3+}), sol hydroxydu železitého přidáním aniontů (Cl^- , SO_4^{2-}), protože neutralisují jeho náboj. Při tom je lhostejno, které soli kationtu nebo aniontu použijeme. Vícemocné ionty jsou energičtější koagulans než jednomocné. Stálost koloidních roztoků je pravidelně tím větší, čím větší je potenciální rozdíl mezi dispergovanými částicemi a prostředím. Zmenšování tohoto rozdílu při přidání elektrolytů se stává koloidní roztok labilnější, až při nepatrném rozdílu v okolí isoelektrického bodu snadno koaguluje. Při *koagulaci* solů na gel se pravidelně zvětšuje objem dispergovaných částic jejich shlukováním. To může vést až ke vzniku hrubých dispersí a v roztoku pozorujeme vyloučení sraženiny. Při obráceném postupu, *peptisaci*, se částičky tříští v menší.



Když se dispergované částičky zvětšují pouze vázáním dispersního prostředí, nikoliv vzájemným spojováním v částičky větší, mluvíme o *bobtnání*, které je speciálním případem solvatace. Když ponoříme kousek kaučuku do benzenu, zmnohonásobí za několik minut bobtnáním svůj objem. Při bobtnání se mění struktura gelu, ultramikroskopické částice se dělí dále a současně se obalují dispersním prostředím za značného zvětšování objemu, což se projevuje velkým tlakem na okolí (klíčící semena).

Velikost solvatovaných částic zbobtnalých gelů spadá do rozmezí mezi hrubé disperse a koloidy, jejich struktura může být ultramikroskopická až mikroskopická. Zbobtnalé gely vyplňují zkumavku jako huspenina a při obrácení zkumavky nevytečou. Při dalším zředování rozpustidlem přecházejí nakonec v soly. Neelastické gely jsou rovněž schopny pojmout značné množství kapaliny, při tom však nemění podstatně objem, kapalina je vázána pouze v jejich pórovité struktuře (silikagel).

Některé soly vytvářejí při bobtnání zvláštní strukturu. Např. sol bentonitu stáním přechází ve vláknitou strukturu gelu, ztrácí tekutost. Protřepáním se však tato struktura porušuje a roztok se stává opět tekutý.

Zbobtnalý gel časem zvolna tuhne a smršťuje svůj objem (agar). Při tom se orosí kapkami, které nejsou čistým rozpustidlem, ale obsahují koloidně a molekulárně rozptýlené součástky gelu. Graham nazývá tento zjev „*syneresis*“. Není to vratný pochod bobtnání ve vlastním slova smyslu. Některé gely se *syneresi* rozpadají na dvě souvislé vrstvy, lišící se pouze koncentrací. Velmi dobře jsou tyto zjevy známy z biochemie, např. při oddělování krevního séra.

Dlouhým stáním ztrácejí gely zvolna svou koloidní povahu, přecházejí v hrubé disperse v podobě viditelných slizovitých až vločkovitých sraženin a v určitých případech přecházejí zvolna až do prvních náznaků krystalových struktur ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$). Tyto zjevy zahrnujeme do velmi širokého pojmu „*stárnutí*“ sraženin, které můžeme vnějším zásahem (teplotou) zrychlovat.

S koloidními stavy se v analytické praxi velmi často setkáváme. Při srážení sírníku arsenitého sirovodíkovou vodou dostáváme koloidní žluté roztoky, které nesnadno koagulují a procházejí filtrem, jenž má souhlasný negativní náboj. Teprve při větších koncentracích kyseliny a při zavádění plynného sirovodíku, který koncentraci kyseliny podstatně nezmenšuje, vzniká vločkovitá sraženina sírníku arsenitého. Vylvločkování koloidních roztoků podporujeme přidáním kyselin (sírníky) nebo solí (hydroxydy).

Pro čištění gelovitých sraženin je vhodné srážení za tepla a za přítomnosti elektrolytů. Vznikají sraženiny kompaktnější a lépe filtrovatelné než při srážení za studena. Často je vhodné po promytí rozrušit strukturu sraženiny vysušením a vyžiháním a znovu promývat. Ze sraženiny hydroxydu měďnatého, vyloučené alkalickým hydroxydem, nikdy nevymyjeme poslední zbytky alkálií. Když jej vysušíme a vyžiháme na kysličník, podaří se horkou vodou odstranit další část adsorbovaných alkálií. Tam, kde je to možné, srážíme hydroxydy kovů amoniakem za přítomnosti solí amonných ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$). Vznikající sraženiny jsou hutnější, lépe se filtrují i promývají než při srážení alkalickými hydroxydy. Velké adsorpční schopnosti gelu kyselinou křemičitou zmenšujeme opětovným odpařováním s kyselinou chlorovodíkovou do sucha, a tím měníme strukturu gelu. Amorfni sraženiny se nesnadno zbavují adsorbovaných solí a při promývání vodou se současně se stupněm čištění počnou přeměňovat v soly. Proto je nepromýváme čistou vodou, ale roztokem solí, které vytěsňují znečištění na sraženině a současně ji udržují v koagulovaném stavu.

Musíme ovšem zvolit takové soli, které v dalším postupu nepřekážejí (nejčastěji amonné).

Filtrační papír s negativním povrchovým nábojem koaguluje pozitivní koloidy a rozptyluje negativní. Tohoto zjevu prakticky používáme při kapilárním dělení na filtračním papíře u kapkových reakcí.

Pro kolorimetrické metody snažíme se naopak udržet roztok ve stavu solu co nejdéle a zamezit jeho koagulaci. Užíváme k tomu tzv. *ochranných koloidů* (malé množství želatiny, dextrinu, arabské gumy), které obalují dispergované částice, a tím je chrání před koagulací solemi. U emulzí se stabilita zvětšuje přidáním emulgátorů, které snižují mezipovrchové napětí droboučkových kapiček (mýdla pro olejové emulze apod.).

B. ANALYTICKÉ REAKCE

1. Rozdělení reakcí

Od analytické reakce požadujeme, aby její průběh byl sledovatelný podle změn fyzikálních vlastností systému, aby byla dostatečně rychlá a citlivá a při tom charakteristická pro určitou látku nebo skupinu látek. V kvalitativní analýze jsou nejužívanější reakce provázené vznikem sraženin, změnou zbarvení nebo vývojem charakteristických plynů. Tyto požadavky omezují velký počet reakcí obecně možných na malé množství reakcí analyticky použitelných a mezi nimi dalším výběrem zhodnocujeme reakce podle stupně citlivosti a selektivnosti. Tak dospíváme nakonec k omezenému počtu analytických reakcí vhodných pro dokazování určitého iontu v roztoku a jejich kombinací dovedeme každý ion jednoznačně dokazovat.

Podle reakčního mechanismu můžeme reakce shrnout do několika základních skupin:

1. reakce acidobasické,
2. reakce redoxní,
3. reakce srážecí,
4. reakce spojené se vznikem nebo rozkladem komplexních sloučenin.

Z analytického hlediska jsou důležité také reakce *katalytické* a *indukované* a reakce *organických činidel*, které spadají svým reakčním mechanismem do některé ze shora uvedených skupin. Mají však některé charakteristické vlastnosti, pro něž je uvádíme samostatně.

2. Acidobasické reakce

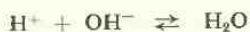
Podle Arrheniovy teorie je *neutralisace reakcí kyseliny se zásadou za vzniku soli a vody*:



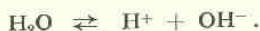
Kyselina je definována jako látka schopná v roztoku odštěpovat vodíkové ionty, zásada jako látka schopná odštěpovat hydroxylové ionty:



Neutralisace je potom reakcí vodíkových a hydroxylových iontů za vzniku vody:



Reakce roztoku je přesně neutrální, když všechny kladné vodíkové ionty jsou vyváženy stejným počtem záporných iontů hydroxylových. Tak je tomu v dokonale čisté vodě, která ionisuje na ekvivalentní množství iontů vodíkových i hydroxylových, i když v míře jen nepatrné:



Podle Kohlrauschových měření elektrické vodivosti je součin koncentrace vodíkových a hydroxylových iontů ve vodě při 25°C 10^{-14} :

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} = K_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{iontový součin vody}).$$

Podmínkou neutrální reakce je $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, kdy

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}}} = 10^{-7}.$$

Roztoky jsou kyselé, když převládají ionty vodíkové, $[\text{H}^+] > 10^{-7}$, alkalické, když převládají ionty hydroxylové, $[\text{H}^+] < 10^{-7}$.

V Sørensenově vyjádření zápornými logaritmy dostaneme:

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} = 14,$$

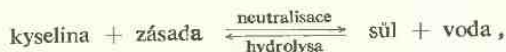
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}.$$

V neutrálních roztocích je $\text{pH} = \text{pOH} = 7$.

Roztoky jsou při

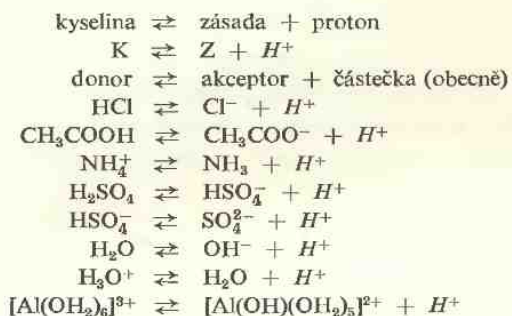
$$\text{pH} \begin{cases} < 7 & \text{kyselé} \\ = 7 & \text{neutrální} \\ > 7 & \text{zásadité} \end{cases}$$

Při tomto výkladu je voda produktem neutralisace a její zpětnou reakcí nastává v systému hydrolysa soli za částečného vzniku původní kyseliny a zásady, jejichž relativní síla rozhoduje o neutrální, kyselé nebo zásadité reakci roztoku při smíchání ekvivalentních množství kyseliny a zásady:



Arrheniova teorie nevystihuje všechny zjevy při neutralisaci a nedovoluje zobecnění i na nevodná prostředí. Vodíkové ionty z Arrheniovy teorie představují protony, neschopné v roztocích samostatně existence. Proto má obecnější význam *Brønstedova teorie* [27], která definuje kyseliny jako látky schopné odštěpovat protony a zásady jako látky schopné vázat protony.

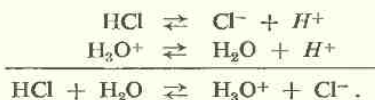
Podle Brønstedovy teorie je každá kyselina spřažena se zásadou v konjugované soustavě:



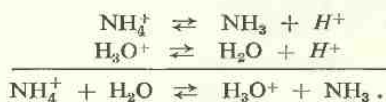
Každá kyselina je v rovnovážném stavu se svou zásadou. Kyselinou je HCl, NH_4^+ , HSO_4^- , H_2O i komplexní kation hexakvohlinový a ke každé kyselině patří konjugovaná zásada Cl^- , NH_3 , SO_4^{2-} , OH^- , kation pentakvomonohydroxohlinový apod. Všechny látky sloupce K jsou povahou kyseliny, všechny látky sloupce Z k nim přiřčené zásady. Voda a ion HSO_4^- z horčí tabulky jsou amfiprot, protože mohou mít funkci kyseliny (sloupec K) i zásady (sloupec Z).

Protony nejsou schopny samostatně v roztoku existovat. Jejich aktivitu nedovedeme také přímo měřit. Funkce kyseliny nebo zásady se může projevit teprve spřažením dvou dílčích soustav, mezi nimiž je možný přechod protonů. Jednou z dílčích soustav může být rozpouštědlo, v běžném případě voda.

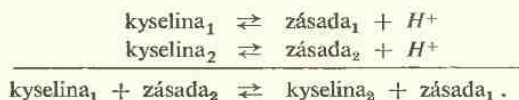
Acidobasická reakce nastává podle Brønsteda teprve spojením dvou spřažených soustav. Chlorovodík reaguje s vodou jako zásadou za vzniku silné kyseliny, představené ionty hydroniovými H_3O^+ :



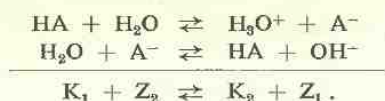
Podobně soli amonné reagují ve vodném roztoku jako kyselina:



Obecně



Při reakci acidobasické soustavy s vodou jako amfiproteem dává kyselina HA ionty hydroniové, zásada A^- ionty hydroxylové,



Rovnovážné konstanty vyjádřené aktivitou pro reakci kyseliny a sprzęžené zásady s vodou jsou:

$$K_k = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_z}{a_k},$$

$$K_z = \frac{a_{OH^-} \cdot a_k}{a_z}.$$

Ve zředěných roztocích pokládáme aktivitu vody za konstantní, takže z hořejších vztahů odpadá. Z toho plyne:

$$K_k K_z = a_{H_3O^+} a_{OH^-}.$$

Součin $a_{H_3O^+} a_{OH^-}$ je pro čistou vodu při 25°C přibližně 10^{-14} a byl označen jako K_{H_2O} , takže

$$K_k K_z = K_{H_2O} = 10^{-14},$$

$$pK_k + pK_z = 14.$$

Z toho plyne

$$pK_k = 14 - pK_z,$$

$$pK_z = 14 - pK_k.$$

Konstanty K_k a K_z jsou pro vodné roztoky u většiny kyselin a zásad dobře známy z Arrheniovy teorie, takže jich můžeme pro vodné roztoky použít v novějším pojetí Brønstedovy teorie.

Při srovnání síly kyselin a zásad ve vodném roztoku podle K_k při 25°C dostaneme řadu, v níž síla kyselin vzrůstá v opačném směru než síla zásad (tab. 2). Kyselina je tím silnější, čím slabší je vznikající zásada.

Z tab. 2 je patrné, že síla kyselin klesá shora dolů, kdežto síla zásad v témž směru vzrůstá.

Jednotlivé reakce mohou vzájemným sprzęžením vyvolávat reakce další, při čemž nesmíme zanedbávat interakci s rozpustidlem, v našem případě s vodou, která rozhoduje o relativní síle kyseliny nebo zásady, a tím také o průběhu další reakce.

Reakcí kyseliny se zásadou se tvoří nová soustava kyseliny a zásady, rozhodující o výsledné reakci roztoku, která zdaleka nemusí být neutrální, jak to také odpovídá skutečnému stavu.

Podle Brønstedovy teorie je voda reagující složkou, dávající vznik hydroniovým iontům, které jsou nositelem kyselosti ve vodných roztocích. Soli nejsou produktem neutralizační reakce a v Brønstedově pojetí představují prosté soustavy

Tabulka 2

Kyselina ₁	Zásada ₁	K_k	pK_k
$\text{CCl}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CCl}_3\text{COO}^-$		$3 \cdot 10^{-1}$	0,52
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HC}_2\text{O}_4^-$		$6,5 \cdot 10^{-2}$	1,19
$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_3^-$		$1,3 \cdot 10^{-2}$	1,89
$\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$		$1,0 \cdot 10^{-2}$	2,00
$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$		$7,6 \cdot 10^{-3}$	2,12
$\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$		$7,2 \cdot 10^{-4}$	3,14
$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_2^-$		$4,5 \cdot 10^{-4}$	3,35
$\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCOO}^-$		$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$		$6 \cdot 10^{-5}$	4,2
$\text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$		$5,2 \cdot 10^{-5}$	4,29
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$		$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,76
$[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + [\text{Al}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$		$1,3 \cdot 10^{-5}$	4,89 (15°C)
$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$		$4,3 \cdot 10^{-7}$	6,37
$\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_3^{2-}$		$1,0 \cdot 10^{-7}$	7,0
$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
$\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SH}^-$		$5,7 \cdot 10^{-8}$	7,24
$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CN}^-$		$7,2 \cdot 10^{-10}$	9,14
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$		$3 \cdot 10^{-10}$	9,52
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$		$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,89
$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CO}_3^{2-}$		$4,7 \cdot 10^{-11}$	10,3
$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{PO}_4^{3-}$		$4,8 \cdot 10^{-18}$	12,3

opačně nabitých a vzájemně se neutralisujících iontů, které mohou mít v daném rozpustidle funkci kyseliny nebo zásady. Rovněž pojem hydrolysy, která v Arrheniově představě neutralisace vysvětluje zpětnou reakci iontů s vodou odchylky od přesné neutrální reakce roztoků, ztrácí v novém pojetí svůj původní význam.*) Při acidobasických reakcích vzniká nová kyselina a zásada, takže nepřecházíme k neutrálním roztokům, nýbrž k roztokům o změněné aciditě.

V roztocích koncentrovanějších kyselin a zásad nelze již koncentraci a aktivitu vody zanedbávat jako u zředěných vodných roztoků a pH se stává jen relativní, předem stanovenou veličinou, bez termodynamického opodstatnění [29]. To vedlo k definici *míry acidity* (acidity function) [31] jako míry pro snahu rozpouštědla předávat proton. Veličina pH nemá tedy hodnoty absolutní a je pro dané rozpouštědlo dána rozdílem

$$\text{pH}_1 - \text{pH}_2 = \log \frac{a_{x1}}{a_{k1}} - \log \frac{a_{x2}}{a_{k2}}.$$

K neutrální reakci se ve vodném roztoku přiblížíme pouze tehdy, je-li síla kyseliny jedné z dílčích soustav (K_k) přibližně stejná jako síla zásady druhé z dílčích

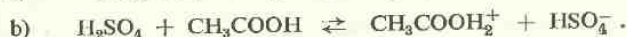
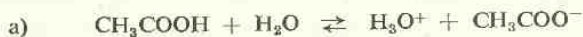
*) Hydrolysa, obecně solvolysa, představuje ustavení rovnovážného stavu mezi kyselinou, její konjugovanou zásadou a rozpouštědlem (vodou).

soustav (K_a). V tom případě se pH roztoku blíží hodnotě odpovídající aktivitě H_3O^+ čisté vody, jak to pozorujeme např. při neutralisaci silné kyseliny H_3O^+ silnou zásadou OH^- , kde reakčním produktem je amfiprotní voda:

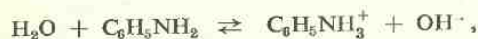


Protože u každého rozpustidla se uplatňuje jeho vlastní afinita k protonům, mění se síla kyselin a zásad v různých rozpustidlech. V kapalném amoniaku jsou dobře ionisovány nejen kyseliny silné ve vodě, ale též slabé, např. H_2S , HCN . Ve vodě slabé zásady jako anilin, močovina stávají se v kapalném amoniaku slabými kyselinami. Naopak v bezvodé kyselině mravenčí je chlorovodík jen částečně ionisován jako slabá kyselina, kdežto močovina je ionisována jako silná zásada.

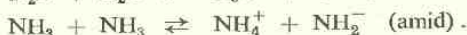
Kyselina octová je ve vodě slabou kyselinou (a), v bezvodé kyselině sírové je zásadou (b):



Funkce anilinu jako zásady ve vodě a jako kyseliny v kapalném amoniaku je vyjádřena reakcemi:



Rozdíl síly kyseliny octové ve vodě a v amoniaku je dán rozdílem příslušné konstanty od protolytické konstanty vody nebo amoniaku, které jsou určovány rovnovážnými stavy:

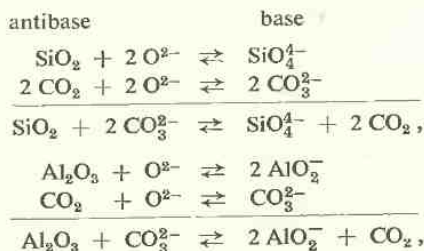


Stupnice pH je v kapalném amoniaku rozsáhlejší než ve vodě:

$$[\text{NH}_4^+][\text{NH}_2^-] = 10^{-33,*}) \quad [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14},$$

v kyselině mravenčí zase daleko kratší, její autoprotolytická konstanta je řádu 10^{-7} . Ještě kratší je tato stupnice v bezvodé kyselině sírové ($\text{p}K_{\text{H}_2\text{SO}_4} \doteq 5$), v bezvodé kyselině octové je jen o trochu kratší než ve vodě ($\text{p}K_{\text{HA}} \doteq 13$). Vzájemné srovnání stupnic pH pro různá prostředí studoval Tomíček [32] a určil jejich vzájemný poměr.

V bezvodém prostředí alkalických tavenin jde o reakci iontů O^{2-} , které tvoří zásadu s korespondující kyselinou, označovanou podle Bjerruma jako antibase:



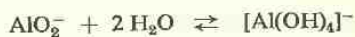
*) Nověji byl nalezen iontový součin $[\text{NH}_4^+][\text{NH}_2^-] = 10^{-29 \pm 1}$.

obecně



Síla basi a antibasi v taveninách je závislá na těkavosti složek konjugované soustavy. Ion CO_3^{2-} je velmi silnou zásadou, protože jeho antibase CO_2 je těkavý plyn a v tavenině se fysikálně nerozpouští.

Při rozpouštění taveniny ve vodě přecházíme do nového prostředí, hlinitan hydrolysuje na hydroxohlinitan:



Omezíme-li se na vodné roztoky, kterých v analytické chemii nejběžněji používáme, stávají se poměry jednoduššími. *Acidita vodných roztoků je dána aktivitou hydroniových iontů.* Volíme-li ionizační konstantu kyseliny za konvenční konstantu kyslosti a za standardní kyselinu hydroniový ion, můžeme vzájemně srovnávat sílu kyselin ve vodném prostředí. Za dalšího předpokladu konstantní koncentrace rozpouštědla a zředěných roztoků, u nichž aktivity odpovídají koncentracím, dostaneme pro kyselinu octovou z rovnovážného stavu:



$$K_k = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]},$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_k \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}.$$

Podobně u amoniového iontu:

$$K_k = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]},$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_k \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}.$$

U zásad můžeme konvenčně zvolit za standardní zásadu hydroxylový ion a vyjádřit relativní zásaditost jeho koncentrací v roztoku z rovnovážného stavu:



$$K_z = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]},$$

$$[\text{OH}^-] = K_z \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^]}.$$

Za těchto předpokladů můžeme srovnávat relativní sílu kyselin nebo zásad ve vodném roztoku. *) U koncentrovanějších roztoků dosadíme do těchto vztahů aktivity místo koncentrací nebo násobíme koncentrace příslušnými aktivitními koeficienty.

*) Absolutních hodnot neznáme.

Když teorii kyselin a zásad dále zobecníme, přecházíme k *teorii Lewisově*, podle níž je zásadou látka vlastnící volný elektronový pár, je donorem elektronů, kterými váže proton za vzniku kyseliny. Kyselina je potom akceptorem elektronového páru a neutralisace kyseliny zásadou představuje vznik vazby. V analytické chemii této teorie dosud neužíváme pro nedostatek číselných konstant k propočtům.

Společným základem Brønstedovy a Arrheniovy teorie pro vodné roztoky je iontový součin vody $K_{H_2O} = 10^{-14}$. Rozdíl je ve způsobu vyjádření K_{H_2O} a v definování zásady:

$$[H_3O^+][OH^-] = K_{H_2O} \quad (\text{Brønsted}),$$

$$[H^+][OH^-] = K_{H_2O} \quad (\text{Arrhenius}).$$

Podle Arrhenia je zásadou látka odštěpující OH^- ionty, kdežto podle Brønsteda jsou OH^- ionty zásadou, která je schopná vázat protony.

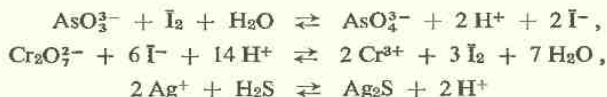
Uvědomíme-li si, že označení H^+ z Arrheniovy teorie pro vodné roztoky představuje hydratované protony H_3O^+ z teorie Brønstedovy, můžeme v dalších výkladech podržet zjednodušenou a běžně užívanou symboliku H^+ místo H_3O^+ a pH místo pH_3O .*)

Silné kyseliny ($HClO_4$, HCl , HNO_3) jsou ve vodě prakticky úplně štěpeny na hydroniové ionty a anionty, jejichž zásaditá povaha je zanedbatelná. Rovněž *silné zásady* (KOH , $NaOH$) jsou úplně štěpeny na OH^- a kationty, které nemění pH roztoků. Můžeme proto jejich aciditu ve zředěných vodných roztocích vyjadřovat přímo koncentracemi hydroniových nebo hydroxylových iontů, které jsou rovny celkové koncentraci silné kyseliny nebo zásady, vyjádřené jejich normalitou:

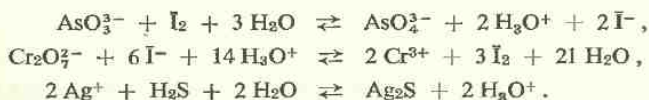
$$[H^+] \doteq c_k; \quad pH \doteq -\log c_k,$$

$$[OH^-] \doteq c_z; \quad pH \doteq 14 - \log c_z.$$

*) Sørensenův výraz pH pro záporný logaritmus koncentrace vodíkových iontů je tak vžitý, že nepokládáme za vhodné nahrazovat ho novější symbolikou pH_3O . Z didaktických důvodů ponecháváme potom také označení H^+ místo H_3O^+ pro lepší přehlednost chemických rovnic. Nemusíme potom pro uvolnění hydroniové ionty, označené v rovnici jako H^+ , počítat potřebný počet molekul vody na jejich hydrataci, a tím komplikovat běžné formulace chemických reakcí. Potom budeme i dále psát reakce např.



místo:



Také kyseliny budeme ve vodném roztoku označovat HCl , $HClO_4$, HNO_3 místo H_3OCl , H_3OClO_4 , H_3ONO_3 . Naše označení H^+ nepředstavuje v dalším výkladu volné protony, nýbrž hydratované protony ve formě hydroniových iontů H_3O^+ .

Běžně se označují také ionty Cu^{2+} , Co^{2+} aj. místo hydratovaných iontů $[Cu(OH_2)_4]^{2+}$, $[Co(OH_2)_6]^{3+}$, aniž to ruší správnou představu o stavu těchto iontů ve vodném roztoku.

Tabulka 3

HCl	[H ⁺]	pH	NaOH	[OH ⁻]	pOH	pH
0,1N	10 ⁻¹	1	0,1N	10 ⁻¹	1	13
0,01N	10 ⁻²	2	0,01N	10 ⁻²	2	12
0,001N	10 ⁻³	3	0,001N	10 ⁻³	3	11

Tyto hodnoty jsou při složitých poměrech roztoků jen přibližné a přesně platí jen pro roztoky velmi zředěné. Se vzrůstající koncentrací roztoků se zvětšuje vzájemné elektrostatické působení opačně nabitých iontů v roztoku a zeslabuje tak jejich „aktivitu“. Podle Lewise musíme potom počítat v rovnovážných stavech s aktivitními koeficienty f , které jsou u velmi zředěných roztoků blízké jednotce a zmenšují se s rostoucí koncentrací roztoku.

$$\frac{f_1[\text{H}^+]f_2[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_k.$$

Nebo vyjádříme rovnovážný stav přímo aktivitami,

$$\frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} = K_k,$$

kde

$$a_{\text{H}^+} = f_1[\text{H}^+], \quad a_{\text{A}^-} = f_2[\text{A}^-], \quad a_{\text{HA}} = [\text{HA}].$$

Tabulka 4

pH roztoků kyselin a zásad různé koncentrace podle vodivosti roztoků

	1N	0,1N	0,01N	0,001N
HCl	0,101	1,034	2,013	3,004
HNO ₃	0,098	1,031	2,008	3,002
H ₂ SO ₄	0,286	1,231	2,091	3,026
CH ₃ COOH	2,42	2,879	3,387	3,928
KOH	13,89	12,95	11,98	10,90
NaOH	13,86	12,95	11,97	10,98
NH ₄ OH	11,57	11,15	10,60	10,07

V roztoku 2N-H₂SO₄ je [H⁺] = 2, ale $a_{\text{H}^+} = 1$, protože aktivitní koeficient je při této koncentraci 0,5. Ve fyzikálně chemických měřeních se používá 2N-H₂SO₄ jako základního roztoku o aktivitě vodíkových iontů rovné 1 a pH = 0. Aktivitní koeficienty se mění také přítomností jiných iontů v roztoku vedle iontů kyseliny (iontovou silou roztoku).*)

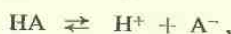
*) Iontová síla roztoku μ je dána polovičním součtem součinů molarity M a druhé mocniny valence Z každého z přítomných iontů:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum (MZ^2). \quad [30]$$

Logaritmus aktivitního koeficientu pro ion o mocnství Z počítáme podle zjednodušeného vztahu:

$$\log f = -0,5Z^2/\sqrt{\mu}.$$

U roztoků *slabých kyselin* vypočteme jejich aciditu pomocí ionizační konstanty a koncentrace kyseliny. Pro kyselinu HA platí



$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_k$$

a také $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$, dosazením

$$\frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{HA}]} = K_k,$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_k[\text{HA}]}.$$

U nepatrně ionisovaných kyselin je $[\text{HA}]$ přibližně rovno koncentraci kyseliny c , takže

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_k c}$$

v záporných logaritmech

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_k - \frac{1}{2}\log c$$

Pro normální koncentraci kyselin je $c = 1$ a $\log c = 0$;

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_k$$

Normální roztoky slabých kyselin mají pH rovno polovině záporného logaritmu ionizační konstanty K_k .

Podobně pro *slabou zásadu* obecného typu BOH dostaneme:

$$\frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{BOH}]} = K_z,$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_z[\text{BOH}]} = \sqrt{K_z c}.$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{2}(\text{p}K_z + \log c) \quad *)$$

Příklady výpočtu $[\text{H}^+]$ a pH roztoků kyselin a zásad

1. Jaké pH mají roztoky 1N- CH_3COOH a 0,1N- CH_3COOH , je-li

$$K_k = 1,8 \cdot 10^{-5} \quad (\text{p}K_k = 4,75). **)$$

*) Hodnoty $\text{p}K_z$ vypočteme z tab. 2 na str. 36 ze vztahu: $\text{p}K_z = 14 - \text{p}K_k$, např. pro amoniak v soustavě $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3$ je $\text{p}K_k = 9,25$, $\text{p}K_z = 14 - 9,25 = 4,75$. K výpočtu pH můžeme také použít hodnoty K_k podle vztahu $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{p}K_k + \frac{1}{2}\log c_2$.

**) Přepočítávání K na $\text{p}K$ a obráceně:

1. Je-li $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$, je $\text{p}K = -\log 1,8 + 5 = 4,74$.

2. Je-li $\text{p}K = 4,6$, je $K = 10^{-4,6} = 10^{+0,4-5} = 2,5 \cdot 10^{-5}$

(rozložení $-4,6$ na $0,4-5$, abychom měli numerus kladného logaritmu $+0,4$).

Podobně přepočítáváme hodnoty $[\text{H}^+]$ a pH.

Např. $\text{H}^+ = 3 \cdot 10^{-4}$,

$$\text{pH} = -\log 3 + 4 = 3,52.$$

Normální kyselina má $\text{pH} = \frac{4,75}{2} = 2,38$.

Decinormální kyselina má $\text{pH} = \frac{4,75}{2} + \frac{1}{2} = 2,88$.

2. 10 ml konc. HCl ($h = 1,190 \dots 443 \text{ g HCl/l}$) zředíme do 1 litru vodou.

$$[\text{H}^+] = \frac{4,43}{36,4} = 0,12 = 1,2 \cdot 10^{-1},$$

$$\text{pH} = 1 - \log 1,2 = 0,92.$$

3. 10 ml konc. H_2SO_4 ($h = 1,840$; 95,6%) zředíme do 1 litru vodou.

$$10 \text{ ml} \dots 17,6 \text{ g } \text{H}_2\text{SO}_4,$$

$$[\text{H}^+] = \frac{17,6}{48} = 0,37 = 3,7 \cdot 10^{-1},$$

$$\text{pH} = 1 - \log 3,7 = 0,44.$$

4. 1 g NaOH v 1 litru vody.

$$[\text{OH}^-] = \frac{1}{40} = 0,025 = 2,5 \cdot 10^{-2}; \quad \text{pOH} = 2 - \log 2,5 = 1,6$$

$$\text{pH} = 14 - 1,6 = 12,4$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-12,4} = 10^{0,6-13} = 4 \cdot 10^{-13}$$

5. 10 ml koncentrovaného amoniaku zředíme do 1 litru vodou ($h = 0,90$, 28,3%, $K_z = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

$$\frac{9 \cdot 28,3}{100} = 2,55 \text{ g } \text{NH}_4\text{OH}; \quad \frac{2,55}{35} = 0,0727 \text{N-}\text{NH}_4\text{OH},$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{\sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 7,27 \cdot 10^{-2}}} = 8,7 \cdot 10^{-12}; \quad \text{pH} = 11,1.$$

Výpočet je jednodušší přímo z logaritmických vztahů:

$$K_k = 1,8 \cdot 10^{-5}; \quad \text{p}K_k = -\log 1,8 + 5 = 4,74,$$

$$c = 7,27 \cdot 10^{-2}; \quad -\log c = -\log 7,27 + 2 = 1,14,$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}(4,7 + 1,14) = 11,1.$$

6. 10 ml ledové kyseliny octové (100%) o $h = 1,049$ zředíme do 1 litru vodou. $\text{p}K_k = 4,8$.

$$c = \frac{10,49}{60} = 0,17 \text{N-}\text{CH}_3\text{COOH},$$

$$\text{pH} = 2,4 - \frac{1}{2} \log 1,7 = 2,68.$$

7. Kolik ml konc. HCl (viz př. 2) musíme zředit na 1 litr, abychom dostali roztok o $\text{pH} \doteq 1,2$?

$$[\text{H}^+] = 10^{-1,2} = 10^{-0,8+2} = 6,3 \cdot 10^{-2},$$

$$6,3 \cdot 10^{-2} \cdot 36,4 = 2,29 \text{ g HCl},$$

$$4,43 : 10 = 2,29 : x,$$

$$x = 5,2 \text{ ml konc. HCl}.$$

8. Kolik ml ledové kyseliny octové musíme zředit na 1 litr, abychom dostali roztok o $\text{pH} = 3$?

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{k}} - \frac{1}{2} \log c,$$

$$3 = 2,4 - \frac{1}{2} \log c,$$

$$\log c = -1,2 = 0,8 - 2; \quad c = 0,06,$$

$$x = \frac{0,06}{1,049} \cdot 60 = 3,4 \text{ ml led. kyseliny octové}.$$

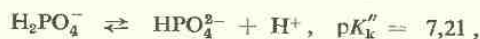
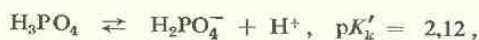
Vícesytné kyseliny a zásady mají pro každý ionizační stupeň samostatnou konstantu, např.



Protože $\text{p}K''_{\text{k}}$ je o mnoho větší než $\text{p}K'_{\text{k}}$, nedopustíme se velké chyby při výpočtu pH kyseliny uhličitě, když zanedbáme ionisaci do druhého stupně a počítáme pH z jednoduchého vztahu:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K'_{\text{k}} - \frac{1}{2} \log c.$$

Kyselina fosforečná ionisuje do tří stupňů:



V roztocích kyseliny fosforečné převládají ionty H_2PO_4^- , koncentrace iontů HPO_4^{2-} je nepatrná a koncentrace PO_4^{3-} mizivě malá. Srážením PO_4^{3-} však můžeme posunout všechny rovnovážné stavy až do úplného vymizení kyseliny fosforečné z roztoku.

Soli, které vznikly neutralisací *silných kyselin silnými zásadami*, mají ve vodném roztoku reakci neutrální. Rovněž *soli slabých kyselin a slabých zásad* mají ve vodě reakci skoro neutrální. Úchyly od neutrálního bodu jsou způsobeny rozdílem ioni-

sačních konstant příslušné kyseliny (K_{k_1}) a zásady (K_{z_2}), jejich acidita je dána nezávisle na koncentraci vztahem:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{k_1}}{K_{z_2}} K_{H_2O}}$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{H_2O} + pK_{k_1} - pK_{z_2}).$$

Použijeme-li v těchto výpočtech ionizačních konstant obou konjugovaných kyselin, dostaneme:

$$[H^+] = \sqrt{K_{k_1} K_{k_2}},$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{k_1} + pK_{k_2}).$$

Soli silných kyselin a slabých zásad mají reakci kyslou, *soli slabých kyselin a silných zásad* zásaditou. Typickým příkladem je kyselá reakce roztoků chloridu amonného a alkalická reakce roztoků octanu sodného. Acidita roztoků těchto solí je závislá na ionizační konstantě slabé zásady nebo slabé kyseliny a na koncentraci roztoku.

Pro roztoky solí silných kyselin a slabých zásad platí vztah:

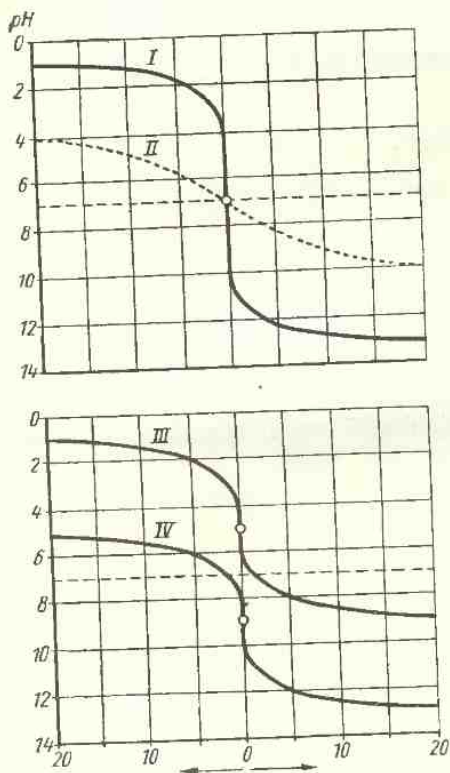
$$pH = \frac{1}{2}(pK_{H_2O} - pK_z - \log c),$$

pro roztoky solí slabých kyselin a silných zásad:

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{H_2O} + pK_k + \log c).$$

Reakci solí různých typů názorně ukazují neutralizační křivky na obr. 12, kde kroužkem označený ekvivalentní bod udává pH vznikající soli v roztoku. Neutralisace silných kyselin silnými zásadami a obráceně (křivka I) vede k neutrálnímu bodu $pH = 7$. U slabých kyselin a slabých zásad (křivka II) dochází k ekvivalenci při $pH = 7$ jenom tehdy, je-li $K_{k_1} = K_{z_2}$, kdy

$$pH = \frac{1}{2}pK_{H_2O} = 7.$$



Obr. 12. I — Neutralisace silné kyseliny silnou zásadou.
 II — Neutralisace slabé kyseliny slabou zásadou.
 III — Neutralisace silné kyseliny slabou zásadou.
 IV — Neutralisace slabé kyseliny silnou zásadou.

Ekvivalentní bod při neutralisaci silné kyseliny slabou zásadou (křivka III) je posunut do kyselé oblasti, při neutralisaci slabé kyseliny silnou zásadou (křivka IV) do alkalické oblasti.

Vodorovně probíhající části neutralizačních křivek vykazují jenom nepatrné změny pH při přidání kyselin nebo zásad. V těchto vzdálenějších oblastech od

ekvivalentního bodu odpovídá křivka současné přítomnosti kyseliny a její konjugované zásady („soli“) nebo zásady a její kyseliny. Roztoky mají v těchto oblastech poměrně stálou kyselost a označujeme je jako *roztoky tlumivé*.

V okolí ekvivalentního bodu, kde koncentrace kyseliny nebo zásady je nepatrná, je tlumivost roztoků minimální a vzrůstá se zvětšující se koncentrací kyseliny nebo zásady v obou směrech. Maximální tlumivosti roztoků dosáhneme, když právě polovina kyseliny nebo zásady je neutralisována, takže roztok představuje *ekvivalentní směs kyseliny a její zásady* („soli“). Tento bod leží uprostřed vodorovných větví neutralizačních křivek a slouží nám také k určování hodnot pK_k nebo pK_z , neboť v tomto bodě je $pH = pK_k$ a $pOH = pK_z$.

V roztoku kyseliny a její zásady je pH dáno vztahem:

$$pH = pK_k + \log \frac{c_k}{c_z},$$

kde c_k znamená koncentraci kyseliny, c_z koncentraci její konjugované zásady (aniontu příslušné kyseliny). Je-li koncentrace kyseliny a jejího aniontu (soli) v roztoku stejná, je

$$\frac{c_k}{c_z} = 1,$$

$$pH = pK_k.$$

Na tomto podkladě připravujeme roztoky o stálé aciditě. Máme-li připravit tlumivý roztok o daném pH , zvolíme kyselinu nebo zásadu o pK velmi blízkém požadované hodnotě pH a neutralisujeme ji z jedné poloviny, popř. až do dosažení požadovaného pH . Kapacita tlumivých roztoků je dostačující v mezích $pH = pK_k \pm 1,7$, tj. při poměru koncentrací kyseliny a její „soli“ 2 : 100 až 100 : 2. Závisí hlavně na koncentraci roztoků.

V kvalitativní analýze jsou nejběžnější tlumivé roztoky ekvimolárních směsí kyseliny octové a octanu sodného o $pH = 4,7$ nebo amoniaku a chloridu amonného o $pH = 9,3$. Při smíchání stejných objemů 2N roztoků složek je jejich tlumivá kapacita pro většinu případů plně dostačující. Zředováním silných kyselin nebo zásad nedostaneme stálých roztoků o těchto středních hodnotách kyselosti nebo zásaditosti, protože při takových zředěních již stopy alkálií ze skla nebo kysličníku uhlíčitýho ze vzduchu mění podstatně pH těchto roztoků. Tlumivé roztoky o daném pH v mezích $pH = 1 - 12$ lze připravit z různých kyselin a jejich solí, nejužívanější jsou soustavy roztoků Sørensenových, Clarkových-Lubsových a Brittonových-Robinsonových [33].

V kvalitativní analýze často otupujeme aciditu silných kyselin přidáním octanu sodného, alkalitu silných zásad přidáním chloridu amonného. Prakticky tím přecházíme z prostředí silné kyseliny do prostředí slabé kyseliny octové a z prostředí silné zásady do slabě zásaditého prostředí amoniakálního a současně vzniká tlumič.

Aciditu roztoků sledujeme v kvalitativní analýze pomocí *indikátorových papírků*. *Lakmusový papírek* dovoluje jen hrubé rozlišení roztoků vysloveně kyselých a alkalických. Lakmus představuje směs barviv a nemá ostrého barevného přechodu, jak se vyžaduje od indikátorů. Vhodnější je kombinace indikátorových papírků s vyhraněným barevným přechodem v určitých oblastech pH:

Tabulka 5

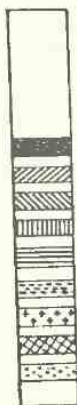
Indikátor	Barevná změna při pH	Zbarvení	
		kyselé	alkalické
methylooranž neutrální červen fenolftalein	3,1— 4,4	oranžové	žluté
	6,8— 8,0	červené	žluté
	8,2—10,0	—	červené

Kapku roztoku vzorku dáme na modrý a na červený lakmusový papírek a podle barevných změn zjistíme, jde-li o roztok kyselý, zásaditý nebo přibližně neutrální. Přesněji lze rozlišit roztoky kyselá od alkalických na papírku s neutrální červení.

Kyselé roztoky zkoušíme potom papírkem s *methylooranží*. Oranžové zbarvení svědčí o silné aciditě ($\text{pH} = 0-4$), žluté zbarvení o slabé aciditě ($\text{pH} = 4-7$). Alkalické roztoky zkoušíme dále *fenolftaleinovým* papírkem. Zůstane-li bezbarvý, je roztok slabě alkalický ($\text{pH} = 7-9$), zčervená-li, je roztok silně alkalický ($\text{pH} > 9$).

Pevné látky zkoušíme tak, že jejich prášek dáme na indikátorový papírek a pokropíme vodou. Po chvíli shrneme skleněnou tyčinkou prášek stranou a pozorujeme zbarvení, které vyvolal vodný roztok látky.

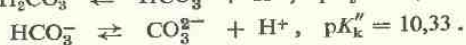
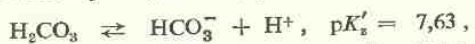
Přesněji odhadujeme pH roztoků papírkem nasyceným *universálním indikátorem*, který se skládá ze směsi indikátorů tak volených, aby se vzrůstajícím pH se měnilo zbarvení ve sledu spektrálních barev. Výsledné zbarvení papírku se srovnává s barevnou stupnicí pH. Universální indikátor Čůty a Kámena [34] pro pH 1,2–12,7 dovoluje odhady i v desetínách pH. V praxi se užívá také tzv. *lyfanových papírků*, které pro různé oblasti pH obsahují proužek indikátoru vedle proužků barevné stupnice (obr. 13).



Obr. 13. Lyfanový papírek (G. K.) pro pH = 5,5–10.

3. Amfiproty

Některé sloučeniny mohou zastupovat funkci kyselin i funkci zásad, jsou schopny odštěpovat i vázat protony. Takové amfiprotní vlastnosti má např. voda, ionty vícesytných kyselin při stupňovité ionisaci HCO_3^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} aj. Sloučeniny těchto vlastností označujeme jako *amfiproty*.



V prvním stupni má HCO_3^- funkci zásady, v druhém funkci kyseliny. Hodnotu $\text{p}K'_z$ můžeme převést na $\text{p}K'_k$ kyseliny uhličitě, $\text{p}K'_k = 14 - \text{p}K'_z = 6,37$.

V autoprotolytické reakci při kombinaci obou soustav má HCO_3^- současně funkci kyseliny i zásady a může existovat ve větší koncentraci, je-li $K'_k > K''_k$, což je ve většině případů dáno ionisací prvního stupně.



$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]^2} = \frac{K''_k}{K'_k} = K_k.$$

Protože koncentrace HCO_3^- jako kyseliny i jako zásady je stejná, je pH roztoků nezávislé na koncentraci a dáno vztahem:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K'_k + \text{p}K''_k).$$

V případě NaHCO_3 je $\text{pH} = \frac{1}{2}(6,37 + 10,33) = 8,35$.

Známe-li ionizační konstanty jednotlivých stupňů kyseliny, můžeme podle hořejšího vztahu počítat pH roztoků solí jednotlivých stupňů. Např. pro roztoky NaH_2PO_4 :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(2,1 + 7,2) = 4,7,$$

pro roztoky Na_2HPO_4 :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(7,2 + 12,3) = 9,8.$$

Amfiprotý jsou některé hydroxydy kovů. Jejich zásadité i kyselé vlastnosti byly dobře známy z rozpustnosti jejich sraženin v kyselinách i v zásadách. Odtud jejich název *amfoterní hydroxydy* na rozdíl od neamfoterních, které ve vodném prostředí jeví vlastnosti jen zásadité a nerozpouštějí se v přebytku alkalických hydroxydů.

Hydroxydy těžkých kovů představují složité soustavy, komplikované také přechody do koloidních stavů, které po stránce kvantitativní nejsou řešitelné. Můžeme však předpokládat, že v těchto soustavách existují také jednoduché molekuly hydroxydů, i když v malé koncentraci. Změny v koncentraci těchto jednoduchých molekul vedou k posunům rovnovážných stavů až k úplnému rozpuštění nebo vysrážení celé soustavy. Za tohoto předpokladu můžeme vyjadřovat reakci celé soustavy omezením na základní reakce jednoduchých hydroxydů (např. $\text{Me}(\text{OH})_2$, $\text{Me}(\text{OH})_3$).

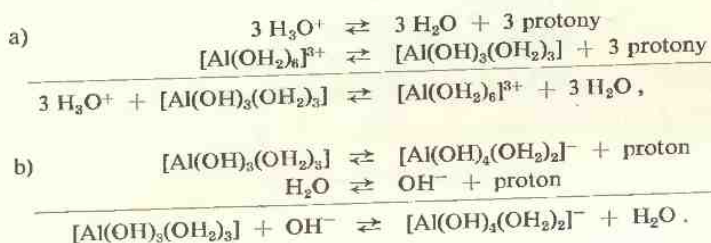
Hydroxyd hlinitý se rozpouští v kyselinách za vzniku solí hlinitých, rozpouští se také v alkalických hydroxydech za vzniku hlinitanů. V jednoduché formulaci reakcí hydroxydu hlinitého můžeme tyto změny vyjádřit takto:



Heyrovský [35] bezpečně prokázal existenci iontů $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ v roztocích hlinitanů a nevylučuje, že ve velmi koncentrovaných roztocích mohou existovat také ionty $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$. Tím vyvrátil názor, že $\text{Al}(\text{OH})_3$ reaguje s alkalickým hydroxydem

jako slabá kyselina svými H^+ ionty a dokázal vznik hydroxokomplexů při rozpouštění hydroxydů v alkáliích. Hlinitaný představují alkalické soli slabé kyseliny $H[Al(OH)_4]$ a fyzikálně chemická měření ukazují, že v roztocích vedle iontů $[Al(OH)_4]^-$ existují jen stopy koloidního hydroxydu $Al(OH)_3$.

Ionty hliníku mají nejstabilnější konfiguraci při koordinačním čísle 6, a přistupíme-li tuto možnost i u hydroxydu hlinitého, můžeme hořejší reakce formulovat v protolytických soustavách,

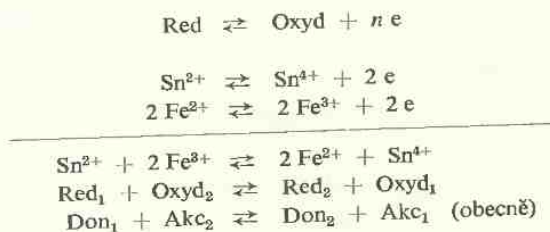


V soustavě a) má hydroxyd hlinitý vyslovenou funkci zásady, v soustavě b) kyseliny ke konjugované zásadě hlinitanového aniontu.

Pojem amfoternosti hydroxydů těžkých kovů omezujeme na vodná prostředí. Obecně jsou všechny hydroxydy tohoto druhu amfoterní a záleží pouze na podmínkách, v nichž se tato amfoternost projevuje. Hydroxyd železitý tvoří tavením s alkalickým hydroxydem také železitany, ale ve vodném prostředí velmi nestálé. Proto železitany nevznikají rozpouštěním hydroxydu železitého nadbytkem louhu. Vyžadují pro svůj vznik $pH > 14$. Hydroxyd železitý pokládáme proto ve vodném prostředí za neamfoterní podobně jako $Bi(OH)_3$, $Cu(OH)_2$, kdežto hydroxyd hlinitý za amfoterní podobně jako $Cr(OH)_3$, $Sb(OH)_3$, $Pb(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Be(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Sn(OH)_4$ aj.

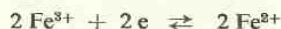
4. Redoxní reakce

U neutralizačních reakcí jde v podstatě o výměnu protonů, v redoxních reakcích jde o výměnu elektronů v konjugovaných soustavách oxydovadla a redukovadla:



Srovnáním těchto vztahů s Brönstedovým vyjádřením acidobasických reakcí vidíme úplnou analogii reakčního mechanismu. Rozdíl je pouze ve směřitelné částice, kterou je při acidobasických reakcích proton, při redoxních reakcích elektron.

Spřaženost dílčích reakcí vyžaduje, aby tam, kde se jedna látka oxyduje, jiná látka se ve stejné míře redukovala. Vyměňované elektrony nejsou schopny samostatné existence v roztoku a množství elektronů uvolněné redukovadlem musí být hned vázáno oxydovadlem:



Bez přítomnosti jedné z těchto dílčích složek nemůže redoxní reakce proběhnout. Ionty Sn^{2+} se stávají redukovadlem teprve tehdy, setkají-li se s látkou oxydačních vlastností, která je oxyduje na ionty Sn^{4+} a sama se při tom zredukuje (např. Fe^{3+} na Fe^{2+}).

Redoxní síla takové soustavy je dána rozdílem *redoxních potenciálů* obou dílčích pochodů. Z Peltersova vztahu

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

můžeme vyčíslením konstant $R =$ = plynová konstanta, $T =$ = absolutní teplota, $n =$ = počet vyměnitelných elektronů a $F =$ = náboj 1 faradaye, 96 500 coulombů) a převedením na dekadické logaritmy odvodit potenciál:

$$E = E_0 + \frac{0,058}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (\text{pro } 20^\circ\text{C}).$$

Pro stejné koncentrace oxydovadla a redukovadla $[\text{Ox}] = [\text{Red}]$ je

$$E = E_0$$

a takto definovaný potenciál E_0 označujeme jako normální potenciál. Podle normálních potenciálů můžeme redoxní soustavy hodnotit.

I když hodnoty norm. potenciálů jsou namnoze jen přibližné, lze z jejich řady vyvozovat důležité poznatky. Řada začíná nejsilnějšími redukovadly, kovy alkálií a alkalických zemin a končí nejušlechtlejšími kovy platinové skupiny a zlata a nejenergičtěšími oxydovadly (MnO_4^-). Vzájemné působení jednotlivých členů řady je relativní, teoreticky je každý člen řady schopen redukovat všechny následující členy s potenciálem pozitivnějším a oxydovat všechny předcházející členy s potenciálem

Tabulka 6

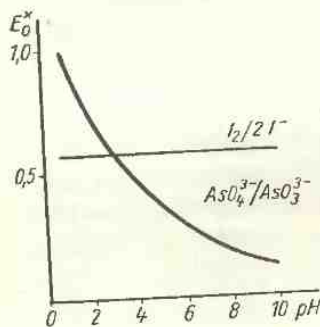
Normální redoxní potenciály
(při základu norm. vodíkové elektrody)

V		V	
Li/Li ⁺	— 3,02	H ₂ /2 H ⁺	± 0,00
K/K ⁺	— 2,92	Sb/Sb ³⁺	+ 0,10
Ca/Ca ²⁺	— 2,8	Sn ²⁺ /Sn ⁴⁺	+ 0,14
Na/Na ⁺	— 2,71	Bi/Bi ³⁺	+ 0,23
Mg/Mg ²⁺	— 2,34	As/As ³⁺	+ 0,30
Al/Al ³⁺	— 1,33	Cu/Cu ²⁺	+ 0,34
Zn/Zn ²⁺	— 0,76	2 I [−] /I ₂	+ 0,58
Fe/Fe ²⁺	— 0,44	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	+ 0,78
Cd/Cd ²⁺	— 0,40	Ag/Ag ⁺	+ 0,81
Ni/Ni ²⁺	— 0,25	Hg/Hg ²⁺	+ 0,86
Sn/Sn ²⁺	— 0,14	Pd/Pd ²⁺	+ 0,99
Pb/Pb ²⁺	— 0,13	2 Br [−] /Br ₂	+ 1,07
H ₂ /2 H ⁺	— 0,00	Pt/Pt ²⁺	+ 1,2
		Cr ³⁺ /CrO ₄ ^{2−}	+ 1,3
		2 Cl [−] /Cl ₂	+ 1,36
		Au/Au ³⁺	+ 1,36
		Mn ²⁺ /MnO ₄ [−]	+ 1,50

negativnějším. Tato redoxní schopnost bude tím větší, čím větší bude rozdíl potenciálů soustav při reakci zúčastněných.

Kovový zinek redukuje v roztoku ionty Fe^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} na elementární kovy, a to tím snáze, čím jsou v řadě potenciálů vzdálenější. Z roztoku Mg^{2+} však neredukuje kovový hořčík, nýbrž obráceně hořčíkem vyredukujeme ze soli zinečnatých kovový zinek. Manganistan oxyduje v této řadě všechny předcházející soustavy s negativnějším potenciálem. Soustava $2\text{I}^-/\text{I}_2$ o normálním potenciálu $+0,58\text{ V}$ je uprostřed řady. Jod bxyduje všechny soustavy v řadě předcházející, kdežto jodid redukuje všechny soustavy v řadě následující. Jodu proto užíváme pro zkoumání redukčních vlastností, roztoků jodidu v kyselém prostředí pro zkoumání oxydačních vlastností roztoků.

Z tab. 6 můžeme také vyčíst, že zinkem můžeme redukovat Fe^{3+} až na kov, kdežto cinem pouze na Fe^{2+} . Chlorová voda (Cl_2) je energickým oxydovadlem bromidů i jodidů, bromová voda je slabším oxydovadlem jodidů než chlorová voda a není oxydovadlem chloridů. Bromidy jsou redukovadlem chloru, nikoliv jodu. Podobných vztahů můžeme z tabulky redoxních potenciálů vyčíst ještě více.



Obr. 14. Závislost redoxních potenciálů na pH.

Při přesném sledování reakcí v kvantitativní analýze nemůžeme vycházet jen z těchto normálních potenciálů, které jsou vztaženy na ideální soustavu polochlanků, ale počítáme s tzv. *formálně normálními potenciály*, do nichž při měření zahrnujeme všechny odchylky, které se v daném případě vyskytují [26]. Jsou to potom skutečné hodnoty daného stavu, poněkud odchýlné od úzce vymezených fyzikálních hodnot.

Takové odchylky od normálních potenciálů působí změny pH, změny aktivity iontů způsobené iontovou silou roztoku nebo vznikem komplexů apod.

Redoxní potenciály jsou závislé na pH roztoků zvláště tehdy, nastává-li při reakci současně změna v koncentraci vodíkových iontů. Např. při oxydaci arsenitanů na arseničnany vzniká kyselé prostředí:



Oxydace arsenitanů jodem bude dokonalá ve slabě alkalickém prostředí (NaHCO_3), které váže vznikající kyselinu. Když oxydovaný roztok okyselíme konc. kyselinou chlorovodíkovou, proběhne kvantitativně zpětná redukce arseničnanu jodidem na arsenitan nejen pro posun rovnovážného stavu vlevo:



ale současně pro podstatnou změnu redoxního potenciálu soustavy $\text{AsO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O}/\text{AsO}_4^{3-}$, jak ukazuje obr. 14.

Formálně normální potenciál (E_0^*) se v soustavě $I_2/2 I^-$ změnou pH nemění, ale potenciál soustavy AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-} značně klesá, takže arseničnan je v silně kyselém prostředí oxydovadlem jodidů, ve slabě kyselém a v alkalickém prostředí je jod oxydovadlem arsenitanů. Průsečík obou křivek vyjadřuje pH rovnovážného stavu obou soustav.

5. Reakce srážecí

Při některých reakcích vznikají málo rozpustné sloučeniny, které se vylučují z roztoku jako sraženiny. Tvoří-li ionty A^- a B^+ nerozpustnou sraženinu, ustavuje se mezi pevnou fází a jejími ionty v roztoku rovnováha, a protože rozpustnost je pro danou teplotu veličinou konstantní, je také konstantní koncentrace iontů v nasyceném roztoku nad sraženinou. To platí pro nasycené roztoky látek poměrně rozpustných (NaCl) i málo rozpustných (AgCl). V prvním případě získáme u nasycených roztoků pevnou fázi odpařováním rozpustidla nebo změnami teploty soustavy a mluvíme o *krytalisaci*. V druhém případě se vylučuje pevná fáze hned po smíchání roztoků obsahujících ionty sraženiny a mluvíme o *srážení*. Např. při smíchání roztoků s ionty Ag^+ a s ionty Cl^- se sráží AgCl.

Mezi pevnou fází a jejím nasyceným roztokem je rovnovážný stav, vedoucí ke stejné aktivitě iontů v obou fázích. U málo rozpustných sloučenin je koncentrace neionisovaných molekul*) v nasyceném roztoku mizivě malá (prakticky nulová), je však pro danou teplotu konstantní a dovoluje nám použít Guldbergova-Waageova zákona pro vyjádření rovnovážného stavu,

$$\frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl]_r} = K_t.$$

Protože $[AgCl]_r = K'$,

$$[Ag^+][Cl^-] = K'K_t = S_t.$$

Konstantu S_t , která vyjadřuje součin koncentrací jednotlivých iontů v nasyceném roztoku pro danou teplotu, označujeme jako *součin rozpustnosti*. Je to veličina charakteristická pro rozpustnost každé jednotné sloučeniny při dané teplotě.

Obecně pro sloučeninu A_mB_n , ionisovanou na mA a nB , je součin rozpustnosti

$$S_t = [A]^m [B]^n.$$

Roztok je nasycen, když při dané teplotě dosáhl součinu rozpustnosti S_t . Při překročení tohoto součinu nastává vylučování pevné fáze, při nedosažení součinu rozpustnosti nastává rozpouštění pevné fáze, a to až do rovnovážného stavu daného hodnotou S_t nebo až do úplného rozpuštění, nemůže-li být součinu rozpustnosti dosaženo.

U málo rozpustných sloučenin můžeme vypočítat hodnoty S_t přímo z rozpustnosti vyjádřené v molech/l za předpokladu, že v nasyceném roztoku málo rozpustných

*) U iontových sloučenin jde o zlomek neaktivností iontů.

sloučenin je rozpustnost rovna koncentraci jednotlivých iontů. Rozpustnost AgCl při 20°C je $1,25 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1,25 \cdot 10^{-5},$$

$$S_{\text{AgCl}} = 1,25 \cdot 10^{-5} \cdot 1,25 \cdot 10^{-5} = 1,56 \cdot 10^{-10}.$$

Tabulka 7

Rozpustnost a součiny rozpustnosti
při laboratorní teplotě (18–25°C) [36]

Látka	Rozpustnost v mol/l	S
<i>Halogenidy:</i>		
AgCl	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$1,56 \cdot 10^{-10}$
AgBr	$8,8 \cdot 10^{-7}$	$7,7 \cdot 10^{-13}$
AgI	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-16}$
Hg_2Cl_2	$6,5 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-13}$
PbCl_2	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
<i>Síraný:</i>		
PbSO_4	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$
BaSO_4	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
SrSO_4	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$
CaSO_4	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{-6}$
<i>Šťavelany:</i>		
CaC_2O_4	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$
SrC_2O_4	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-8}$
BaC_2O_4	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$
<i>Uhličitany:</i>		
BaCO_3	$7 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-9}$
SrCO_3	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$
CaCO_3	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-9}$
<i>Chromany:</i>		
PbCrO_4	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-11}$
Ag_2CrO_4	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-12}$
BaCrO_4	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-10}$
SrCrO_4	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$
CaCrO_4	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$

U *amorfních sraženin*, jako jsou hydroxydy a sírníky těžkých kovů, je rozpustnost nesnadno zjistitelná. Přejchody do koloidních roztoků a nejednotnost takových sraženin v jejich složení vedou při odhadu rozpustnosti k velkým rozdílům číselným. V tab. 8 jsou uvedeny rozpustnosti některých hydroxydů a sírníků pouze pro přibližná srovnávání řádovými hodnotami. Novější pokusy o stanovení těchto rozpustností nasvědčují tomu, že ve skutečnosti jsou rozpustnosti sírníků podstatně nižší, než uvádí tab. 8 [37, 38].

U hydroxydů jsou naopak novější údaje součinů rozpustnosti vyšší než starší údaje. Např. pro hydroxyd nikelnatý bylo nalezeno pro $\mu = 1$, $S_{\text{Ni}(\text{OH})_2} = 10^{-15}$ [802], podle rozpustnosti v kyselině chlorovodíkové $S_{\text{Ni}(\text{OH})_2} = 6,5 \cdot 10^{-15}$ [605], gravimetricky $S_{\text{Ni}(\text{OH})_2} = 10^{-16}$ [804], kdežto starší údaje z potenciometrických

titrací dávají hodnotu $S_{\text{Ni}(\text{OH})_2} = 8,7 \cdot 10^{-19}$ [805]. Z těchto výsledků je také patrné, že číselné hodnoty součinů rozpustnosti *amorfních sraženin* nejsou přesné.

Konstantnost součinů rozpustnosti u *krystalických sraženin* je zachována, když v nasyceném roztoku nad sraženinou je některý z iontů sraženiny v nadbytku.

Tabulka 8
Rozpustnost hydroxydů a siřníků (řádově)

Hydroxydy	Rozp. mol/l	S	Siřníky	Rozp. mol/l	S
Mg(OH) ₂	10 ⁻⁴	10 ⁻¹²	As ₂ S ₃	10 ⁻⁷	10 ⁻²⁹
Pb(OH) ₂	10 ⁻⁵	10 ⁻¹³	MnS	10 ⁻⁸	10 ⁻¹⁵
Mn(OH) ₂	10 ⁻⁵	10 ⁻¹⁴	FeS	10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹⁹
Cd(OH) ₂	10 ⁻⁵	10 ⁻¹³	NiS	10 ⁻¹¹	10 ⁻²¹
Zn(OH) ₂	10 ⁻⁶	10 ⁻¹⁷	CoS	10 ⁻¹²	10 ⁻²³
Ni(OH) ₂	10 ⁻⁷	10 ⁻¹⁹	Sb ₂ S ₃	10 ⁻¹³	10 ⁻⁵⁹
Co(OH) ₂	10 ⁻⁷	10 ⁻¹⁸	Bi ₂ S ₃	10 ⁻¹³	10 ⁻⁶¹
Cr(OH) ₃	10 ⁻⁸	10 ⁻³¹	ZnS	10 ⁻¹⁴	10 ⁻²⁷
Bi(OH) ₃	10 ⁻⁸	10 ⁻³¹	SnS	10 ⁻¹⁴	10 ⁻²⁸
Al(OH) ₃	10 ⁻⁹	10 ⁻³³	CdS	10 ⁻¹⁵	10 ⁻²⁹
Fe(OH) ₃	10 ⁻¹⁰	10 ⁻³⁸	PbS	10 ⁻¹⁵	10 ⁻²⁹
			Ag ₂ S	10 ⁻¹⁷	10 ⁻⁴⁹
			HgS	10 ⁻²⁷	10 ⁻⁶³

Součin rozpustnosti chloridu stříbrného je

$$S_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \doteq 10^{-10}.$$

V nasyceném roztoku je $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] \doteq 10^{-5}$. Když srážíme malým přebytkem chloridu, zvětšíme v roztoku koncentraci jednoho z iontů tvořících sraženinu, dostaneme nerovnost $[\text{Ag}^+] < [\text{Cl}^-]$, a protože součin rozpustnosti musí zůstat konstantní, dospějeme k dokonalejšímu vysrážení Ag^+ . Přbytek 0,01 molu chloridu v 1 litru (10^{-2}) způsobuje snížení koncentrace Ag^+ iontů v roztoku na 10^{-8} molu/l, protože

$$[\text{Ag}^+] = \frac{S}{[\text{Cl}^-]} = \frac{10^{-10}}{10^{-2}} = 10^{-8}.$$

Z toho plyne pravidlo, že *vylučování látek z roztoku je dokonalejší, když použijeme malého nadbytku srážedla, které má společný ion se sraženinou*. Toto pravidlo nemá neomezenou platnost. Větší přebytky srážedla vedou často k obrácenému efektu, k rozpouštění sraženiny a nedokonalému srážení, s čímž se často setkáváme v kvalitativní analýze. Rozpouštění sraženiny přebytkem srážedla pozorujeme zvláště tehdy, vznikají-li rozpustné komplexní sloučeniny. Oranžově červená sraženina jodidu rtuťnatého se snadno rozpouští v nadbytku jodidu za vzniku jodortuťnatanu a sraženina mizí:



Také srážení chloridu stříbrného velkým přebytkem chloridů není dokonalé, i když nepozorujeme hned úplné rozpouštění sraženiny. Tvoří se ionty $[\text{AgCl}_2]^-$, které vedou

ke ztrátám Ag^+ z roztoku, a tím k rozpouštění sraženiny AgCl . Srážení je při velkých koncentracích Cl^- iontů nedokonalé.

Tabulka rozpustnosti AgCl v roztocích NaCl při 25°C [39] ukazuje, že rozpustnost AgCl přidáním malých množství NaCl prudce poklesne, ale se vzrůstající koncentrací NaCl zvolna stoupá, až při $0,35\text{M}$ - NaCl překročí rozpustnost ve vodě

Tabulka 9

Rozpustnost AgCl v roztocích NaCl při 25°C [39]

NaCl mol/litr	Rozp. AgCl mol/litr
0	$1,33 \cdot 10^{-5}$
$3,86 \cdot 10^{-3}$	$0,072 \cdot 10^{-5}$
$9,24 \cdot 10^{-3}$	$0,098 \cdot 10^{-5}$
$1,76 \cdot 10^{-2}$	$0,131 \cdot 10^{-5}$
$8,84 \cdot 10^{-2}$	$0,361 \cdot 10^{-5}$
$3,55 \cdot 10^{-1}$	$1,74 \cdot 10^{-5}$
$9,75 \cdot 10^{-1}$	$8,06 \cdot 10^{-5}$

a roste dále. Z toho plyne, že srážení je nedokonalé, tvoří-li sraženina s přebytkem srážedla rozpustný komplex. Je-li vznikající komplex za daných podmínek stabilní, rozpouští se sraženina v přebytku srážedla úplně, jak jsme pozorovali při rozpouštění jodidu rtuťnatého v roztoku jodidu draselného.

Menší vliv než tvorba komplexů má na rozpustnost sraženin *iontová síla* roztoku. Při větších koncentracích cizích iontů v roztoku nad sraženinou součin rozpustnosti vzrůstá a rozpustnost se zvětšuje. V kvalitativní analýze se tento vliv může projevovat snížením citlivosti srážecích reakcí. Síran barnatý je v $0,036\text{N}$ - KNO_3 2,5krát rozpustnější než ve vodě. Rozpustnost

šfavelanu vápenatého při 18°C ve vodě je $0,55\text{mg CaC}_2\text{O}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ ve 100 ml, v $2,5\%$ roztoku MgCl_2 však $17,3\text{mg}$ ve 100 ml.

Údaje rozpustnosti se vztahují na neutrální vodná prostředí. Při okyselení nebo zalkalísování roztoků nastávají další chemické změny, spojené často s podstatnými změnami rozpustnosti vznikajících produktů. Uhličitán vápenatý je ve vodě nerozpustný, ve zředěných kyselinách se však rozkládá a pozorujeme jeho rozpouštění za vývoje kyslíčnicku uhličitého:



Proto také nemůžeme vysrážet soli vápenaté uhličitánem ze slabě kyselého prostředí.

Soli slabých kyselin se pravidelně rozkládají silnějšími kyselinami, a to tím snáze, čím menší je ionizační konstanta slabé kyseliny. Je to známé vytěsňování slabých kyselin z jejich solí kyselinami silnějšími. Hořkomandlový zápach roztoků kyanidu draselného je způsoben uvolňováním kyanovodíku kyselinou uhličitou ze vzduchu:



Závislost rozpustnosti na aciditě roztoku můžeme pro CaCO_3 vyjádřit koncentrací iontů Ca^{2+} z jednoduchých vztahů:

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = S,$$

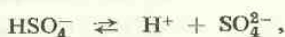
$$\frac{[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K; \quad [\text{CO}_3^{2-}] = K \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]^2}.$$

Dosazením do součinu rozpustnosti:

$$\frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]^2} K = S,$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = S \frac{[\text{H}^+]^2}{K[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K'[\text{H}^+]^2.$$

U solí vícesytných kyselin může být rozpustnost v kyselinách působena vznikem solí nižšího ionisačního stupně. Karaoglanov [40] měřil závislost rozpustnosti BaSO_4 na koncentraci HCl (obr. 15) a ukázal, že 1N- HCl rozpouští 0,84 mg BaSO_4 /l. Rozpustnost vysvětluje tvorbou $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$, jehož stálost je závislá na koncentraci přítomné kyseliny podle rovnovážného stavu:



$$\frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = K[\text{H}^+].$$

Proto srážení BaSO_4 ze silně kyselých roztoků není kvantitativní.

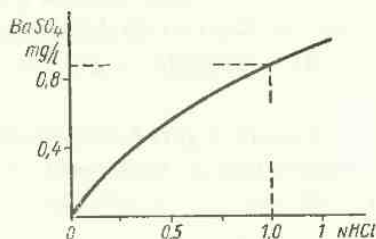
Také při srážení hydroxydů kovů se jeví závislost jejich vylučování na pH prostředí:

$$[\text{Me}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = S,$$

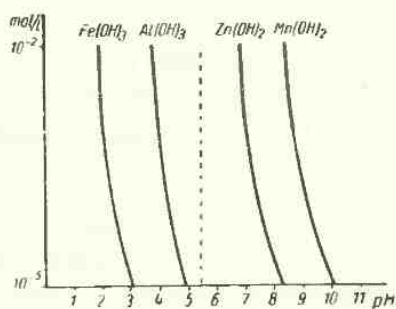
$$[\text{Me}^{2+}] = \frac{S}{[\text{OH}^-]^2} = S \left(\frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^2 = K'[\text{H}^+]^2.$$

Konstanta K' je pro každý hydroxyd charakteristickou veličinou a určuje oblasti pH jeho srážení (obr. 16).

Z toho lze odvodit, že např. roztokem urotropinu o $\text{pH} = 5,8$ můžeme kvantitativně srážet $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, nikoliv však $\text{Zn}(\text{OH})_2$ nebo $\text{Mn}(\text{OH})_2$, poněvadž roztok nedosahuje pH potřebného pro jejich srážení. Kyslíčnickem zinečnatým, který ve vodném roztoku přechází na hydroxyd zinečnatý, můžeme vysrážet všechny hydroxydy, jejichž křivky jsou při nižších hodnotách pH, a oddělit je od hydroxydů, které se vylučují při vyšších hodnotách pH než $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Běžně se používá srážení $\text{Fe}(\text{OH})_3$ kyslíčnickem zinečnatým při dělení železa od manganu, jehož hydroxyd se kyslíčnickem zinečnatým nemůže srážet. Alkalita hydroxydu zinečnatého nestačí pro vylučování $\text{Mn}(\text{OH})_2$, ale je dostačující pro kvantitativní vysrážení $\text{Fe}(\text{OH})_3$ nebo $\text{Al}(\text{OH})_3$, jak je patrné na obr. 16.



Obr. 15. Závislost rozpustnosti BaSO_4 na koncentraci HCl .



Obr. 16. Závislost srážení hydroxydů na pH roztoku.

Rozpusťnost sloučenin je uváděna také v souvislosti s jejich vazebnou charakteristikou [41] elektrostatickou (e^2/r) a kovalentní (elektronovou afinitou iontů). Sloučeniny s vysokou kovalentní charakteristikou jsou ve vodě prakticky nerozpustné. Kationty s malou elektronovou afinitou tvoří např. rozpustné sírníky nebo sírníky snadno hydrolyzující, kationty se střední afinitou k elektronům dávají sírníky již nerozpustné ve vodě, ale rozpustné v kyselinách, kdežto kationty s velkou afinitou tvoří sírníky nerozpustné i v kyselinách. V posledním případě jde o kationty s konfigurací 18 a $18 + 2$ elektronů nebo s nezaplňnými orbity $4d$ a $5d$.

Kationty s velkou afinitou k elektronům a malým nábojem i objemem dávají nerozpustné chloridy. Kationty o poloměru větším než $1,05 \text{ \AA}$ dávají nerozpustné uhličitany a šfavelany, o poloměru větším než $1,25 \text{ \AA}$ dávají ve vodě nerozpustné sírany.

U aniontů se předpokládá podobná závislost mezi kovalentní a elektrostatickou charakteristikou a rozpustností ve vodě. Kovalentní charakteristika rychle klesá s rostoucí afinitou a s poklesem deformability aniontu.

Všechny tyto vztahy mezi rozpustností a vazbou sloučenin jsou teprve v samém počátku svého vývoje a nemají dosud obecné platnosti, lze však očekávat další vývoj v tomto směru.

Dosud jsme předpokládali, že při srážení vzniká *jednotná sloučenina*. Vznik dokonale čistých sraženin je však velmi vzácný zjev. Pravidelně jsou při rychlém vylučování sraženin strhávány na ně vedlejší částčky, které je znečišťují. Toto současné srážení cizích iontů může být způsobeno povrchovou adsorpcí, oklusem, kapilaritou, povrchovými reakcemi nebo isomorfií a označujeme je jako *koprecipitace*. Při rychlém růstu krystalických sraženin nastává často i mechanické uzavírání znečištěnin do krystalické struktury. Povrchově adsorbované ionty mohou být uzavírány na „vnitřních plochách“ krystalů (oklusem), matečný loup může tvořit „kazy“ struktury uvnitř krystalu.

Při srážení BaSO_4 z roztoků, které současně obsahují NaCl , adsorbují se ionty Na^+ na sraženinu a vztah mezi množstvím adsorbovaných iontů Na^+ ve sraženině a koncentrací Na^+ v roztoku je dán Freundlichovou *adsorpční isotermou**)

$$y = ax^b,$$

kde a , b jsou charakteristické konstanty systému. Rovnice platí obecně pro adsorpci rozpustných solí na vznikající krystalické sraženiny. Johnston a Adams [42] vyčíslili Freundlichovu isotermu pro srážení BaSO_4 z roztoků NaCl a dostali vztah:

$$y = 8,6x^{0,38}.$$

Adsorbované ionty Na^+ nelze sebedeším promýváním vodou ze sraženiny BaSO_4 odstranit.

*) V některých případech vyhovuje adsorpce lépe isotermě Langmuirově. Odchyly od isoterm svědčí o složitých dějích na sraženinách.

Adsorpce na povrchu iontových krystalů je zjev zákonitý. Při srážení chloridu stříbrného se adsorbují primárně v monomolekulární vrstvě ty ionty mřížky, které jsou v roztoku v přebytku (Ag^+ nebo Cl^-). Vzniká tak mezifáze s potenciálem, který dává částčkám sraženiny kladný nebo záporný náboj, a tento náboj způsobuje sekundární elektrostatickou adsorpci iontů opačného náboje, vzniká sekundární difusní atmosféra i v roztoku. Primárně adsorbované ionty v mezifázi tvoří součást krystalu, nelze je odstranit promýváním. Lze je částečně vytěsnit výměnou za jiné ionty podobných vlastností. Např. při srážení z kyselých roztoků se kationty kovů konkurenčně vytěsňují z mezifáze ionty vodíkovými a při dostatečné aciditě roztoku mohou vodíkové ionty vytěsnit adsorbované kovové kationty dokonale.

Strhování cizích iontů z roztoku na povrch *krystalické sraženiny* je v *kvalitativní* analýze ve většině případů zanedbatelné pro poměrně malý povrch těchto sraženin. U *amorfních sraženin* však může vést k základním omylům. Velký povrch amorfních sraženin může adsorpcí vázat značná množství iontů, a je-li koncentrace těchto iontů malá, mohou adsorpci na sraženinu prakticky úplně zmizet z roztoku.

Hydroxydy trojmocných a vícemocných kovů ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Zr}(\text{OH})_4$) se vylučují při srážení alkalickými hydroxydy jako amorfní látky z neurčitě utvářených gelovitých částec o velmi jemném rozptýlu a velké adsorpcí schopnosti. Stárnutím zvolna mění svou strukturu a rentgenogramy naznačují zvolné přechody do krystalického uspořádání. Ve sraženinách nelze rozlišovat hydroxydy od hydratovaných kyslíčků ani soudit na stupeň asociace molekul. Voda je pevně vázána adsorpcí, kapilárními silami i chemicky a nelze rozlišovat její vazby. Proto dělení iontů touto cestou není vhodné, alkalické hydroxydy dávají sraženiny hydroxydů o velké adsorpcí schopnosti a málo definovaném složení.

Při běžném srážení iontů trojmocných kovů amoniakem za přítomnosti solí amonných vznikají sraženiny kompaktnější. Alkalita roztoku je omezena tlumivým prostředím a aktivní povrch sraženin se sytí ionty amonnými. Na sraženinu se však strhují značná množství amosloučenin dvojmocných kovů, které by měly zůstat v roztoku jako velmi rozpustné amosoli obecného typu $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. V tab. 10 jsou uvedena procenta ztrát Me^{2+} v roztoku při srážení $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ a $\text{Cr}(\text{OH})_3$ za varu 10 ml 2N amoniaku, při objemu 100 ml roztoku s obsahem 1 milimolu Me^{II} , 1 milimolu Me^{III} a 33 milimolů NH_4Cl [43].

Tabulka 10

Hydroxydy	Ni^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	27,0	48,0	17,9	36,4	19,9	10,3
$\text{Al}(\text{OH})_3$	97,8	98,6	17,6	83,7	50,9	15,1
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	81,5	99,3	72,4	77,9	96,8	56,6

Přes příznivý poměr $\text{Me}^{\text{II}} : \text{Me}^{\text{III}}$ 1 : 1 zadrží čerstvě sražený hydroxyd hlinitý nebo chromitý až 98–99 % přítomných iontů Co^{2+} nebo Ni^{2+} . Ani u ostatních iontů dvojmocných kovů nejsou ztráty strhováním zanedbatelné. Při méně příznivých poměrech se může koncentrace Co^{2+} nebo Ni^{2+} ve filtrátě po sraženině $\text{Al}(\text{OH})_3$ zmenšit až pod mez citlivosti jejich reakcí, což často bylo v praxi pozorováno. Omyl je v takovém případě v metodě, která předpokládá ionty $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ve filtrátě a nikoliv ve sraženině hydroxydů, kde jsou z největší části zadrženy.

Tabulka 11

Koprecipitace Zn^{2+} při poměru 1 $\text{Zn}^{2+} : 12 \text{ Me}$

Sírník	% koprec. Zn^{2+}	Sírník	% koprec. Zn^{2+}
HgS	43,2	Ag_2S	0,28
CdS	56,6	As_2S_3	0,44
CuS	0,60	Sb_2S_3	0,25
Bi_2S_3	11,1	SnS_2	47,7
PbS	0,34		

Tabulka 12

Koprecipitace Tl^+ na sírníky

Sírník	% koprecip. při 1 $\text{Tl}^+ : 1 \text{ Me}$	% koprecip. při 1 $\text{Tl}^+ : 6,9 \cdot 10^5 \text{ Me}$
HgS	1,9	96,0
CdS	4,3	79,8
CuS	4,1	94,8
Bi_2S_3	11,1	91,0
Ag_2S	2,0	28,0
As_2S_3	48,2	88,0
Sb_2S_3	23,2	90,5
SnS_2	22,3	86,0

Při dokazování iontů ve filtrátech po amorfních sraženinách si musíme být vždycky vědomi toho, že jejich značná část je adsorbována na sraženině, a nedokážeme-li hledané ionty v roztoku, musíme je hledat ještě ve sraženině. Zcela pravidelně se stává, že nedokážeme ionty SO_4^{2-} v kationci hlinitém nebo chromitém, jsou-li současně přítomny ještě ionty jiných těžkých kovů, které oddělujeme od aniontů považením roztoků s uhličitanelem sodným. Ve filtrátě po uhličitanech, který má obsahovat anionty vzorku, nezjistíme přítomnost SO_4^{2-} , které zůstanou adsorbovány ve sraženině uhličitannů. Rovněž ionty PO_4^{3-} zůstávají z největší části ve sraženině zásaditých uhličitannů.

Při srážení sírníků je strhování častou příčinou chyb kvalitativní analýsy, postupujeme-li přesně podle soustavy klasického dělení. Při srážení sírníků z kyselého prostředí se strhují na sraženinu i sírníky skupiny sírníku amonného, v kyselinách rozpustné. Malá množství Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} se strhnou kvantitativně do sraženiny sírníků z kyselého prostředí, takže je ve filtrátě po sirovodíkové skupině nedokážeme. Při srážení ZnS z prostředí kyseliny octové sirovodíkem se strhují sírníky MnS , CoS , NiS , FeS aj., které se z kyselého prostředí samy o sobě nesrážejí. Sírník zinečnatý není potom bílý, ale zbarvený strženými sírníky, např. za přítomnosti kobaltu zeleně. Rovněž žlutý sírník kadmnatý se sráží

Při srážení sírníků z kyselého prostředí se strhují na sraženinu i sírníky skupiny sírníku amonného, v kyselinách rozpustné. Malá množství Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} se strhnou kvantitativně do sraženiny sírníků z kyselého prostředí, takže je ve filtrátě po sirovodíkové skupině nedokážeme. Při srážení ZnS z prostředí kyseliny octové sirovodíkem se strhují sírníky MnS , CoS , NiS , FeS aj., které se z kyselého prostředí samy o sobě nesrážejí. Sírník zinečnatý není potom bílý, ale zbarvený strženými sírníky, např. za přítomnosti kobaltu zeleně. Rovněž žlutý sírník kadmnatý se sráží

za přítomnosti Ni^{2+} z kyselého prostředí jako hnědá sraženina, obsahující NiS . Zjevy koprecipitace siřníků byly exaktně potvrzeny použitím radioaktivních izotopů ^{56}Mn , ^{65}Ni , ^{65}Zn , ^{204}Tl [857]. Při srážení siřníků z 0,1M-roztoků v prostředí 0,3N-HCl sirovodíkem koprecipitovaly Mn^{2+} a Ni^{2+} v množství asi 0,5%, při srážení SnS_2 až 2 %. Koprecipitace zinku při poměru $\text{Zn}^{2+} : \text{Me}^{2+} = 1 : 12$ je závislá na povaze srážených siřníků, jak ukazuje tab. 11. Absolutní hodnoty strhování Zn^{2+} jsou také závislé na rychlosti srážení siřníků a na poměru koncentrace kovů. Velká koprecipitace se jeví u Tl^+ a dovoluje zachycení stop thalia na sraženinách některých siřníků.

Při těchto pokusech bylo pozorováno, že se koprecipitace po 24 hodinách stání siřníků v matečném louhu nezměnila.

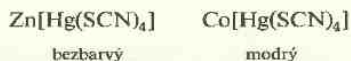
Zjevů strhování užíváme v analytické chemii pro dokazování nepatrných koncentrací iontů (stopové prvky). Zachytíme je na vhodnou sraženinu a po rozpuštění sraženiny dokazujeme. Např. stopy vizmutu z velmi zředěného roztoku nevysrážíme jako siřník. Vznikají pouze koloidní roztoky, které nejsou filtrovatelné. Zachytíme je však přidáním malého množství soli železité a současným srážením siřníků roztokem siřníku sodného. Sraženinu rozpustíme ve 2 ml zřed. kyseliny a přítomnost Bi^{3+} vedle Fe^{3+} snadno dokážeme.

Stopy olova v pitných vodách zachytíme protřepáním s pevným uhlíčitánem vápenatým na jeho povrchu, sraženinu po odfiltrování rozpustíme v malém objemu zředěné kyseliny a dokážeme přítomnost Pb^{2+} , jejichž reakce by při velkém zředění původního vzorku byly negativní. Při dokazování stop arsenu používáme strhování na čerstvě připravenou sraženinu hydroxydu železitého aj.

Adsorpčních zjevů používáme i při vlastních analytických reakcích, při vybarvování koloidního $\text{Mg}(\text{OH})_2$ v alkalickém prostředí titanovou žlutí, jodem a některými azobarvivy [44].

Vedle povrchových adsorpcí se setkáváme u krystalických sraženin se vznikem isomorfních směsí při tvorbě „směsných krystalů“. Jsou běžné u přirozených krystalů různých minerálů. Zde nejde o adsorpci, ale o strukturní změny vzájemným zastupováním iontů v krystalové mřížce. Podmínkou pro jejich vznik je, aby *krystalová mřížka dvou sloučenin byla stejná, chemické vlastnosti podobné a velikost iontů jen málo rozdílná* (až do 5% rozdílu). Poměr isomorfních sloučenin v krystalové mřížce není stechiometrický a může být velmi proměnný.

Síran barnatý, krystalující v romboické mřížce, může tvořit směsné krystalky se síranem strontnatým nebo olovnatým. Bezbarvý a málo rozpustný rhodanortuřnatan zinečnatý tvoří směsné krystalky s modrým a rozpustnějším rhodanortuřnatanem kobaltnatým, takže při srážení solí zinečnaté za přítomnosti stop Co^{2+} jsou krystalky zbarveny modře.



Síran barnatý tvoří krystalické směsi také s KClO_4 , NH_4BF_4 , KMnO_4 . Chemické formulky jsou zde podobné s BaSO_4 , ale ionty mají jiné náboje, což nedovoluje isomorfní zastupování iontů v mřížce. Jde pravděpodobně o záměnu celých krysta-

lových oblastí, takže vzniká mosaika ostrůvků jednotlivých složek. Když srážíme síran barnatý z roztoků obsahujících manganistan draselný, dostaneme růžově zbarvenou sraženinu, která může obsahovat až 60% KMnO_4 . Krystalky jsou na pohled jednotné, chemicky však představují směs dvou sloučenin. Při nepatrných koncentracích manganistanu nenastává současná krystalisace se síranem barnatým jako u směsných krystalků isomorfního zastupování. Existuje dolní koncentrační mez, která nedovoluje použít tohoto typu krystalků ke koncentrování stop manganistanu síranem barnatým jako kolektorem*).

K rozlišování zjevu isomorfních směsí a adsorpce užíváme Chlopinův vztah rozdělovacího poměru [787] a Freundlichovu adsorpční isotermu,

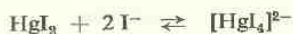
$$y = kx,$$

$$y = ax^b,$$

kde y vyjadřuje množství komponenty ve sraženině, x její koncentraci v roztoku. Prvá závislost je dána přímkou v počátku souřadnic (isomorfie), druhá parabolou (adsorpce).

6. Reakce založené na vzniku komplexů [46]

Při srážení chloridu stříbrného nadbytkem chloridů jsme se již setkali se vznikem komplexního iontu chlorostříbrnanu $[\text{AgCl}_2]^-$, který byl příčinou nedokonalého vysrážení iontů Ag^+ . Když použijeme ke srážení stříbrných solí konc. kyseliny chlorovodíkové, přechodně utvořená sraženina AgCl se v nadbytku kyseliny rozpustí úplně, vzniká ion tetrachlorostříbrnanu $[\text{AgCl}_4]^{3-}$, který je při aciditě konc. kyseliny chlorovodíkové stabilní. Zředěním tohoto roztoku vodou se vylučuje zpět sraženina AgCl , komplexní ion není ve zředěné kyselině dosti stálý a rozpadá se na své složky. Jiné komplexní ionty jsou stále i ve vodném prostředí. Jodid rtuťnatý se rozpouští dokonale v nadbytku jodidu draselného za vzniku jodortuťnatanu, který je stálý nejen v neutrálním, ale i v silně alkalickém prostředí (Nesslerovo činidlo).



V kvalitativních reakcích užíváme skoro všech typů komplexních sloučenin. Velmi hodnotíme zvláště tu okolnost, že jejich vznik bývá často provázen změnami rozpustnosti nebo změnami zbarvení.

Četné nerozpustné soli stříbrné se rozpouštějí v amoniaku, všechny nerozpustné soli stříbrné se rozpouštějí v kyanidu draselném. Zbarvení roztoků se při tom nemění, mění se však rozpustnost solí stříbrných a koncentrace jednoduchých Ag^+ iontů v roztoku.

*) V některých krystalových strukturách mohou být dostatečně velké prostory pro uzavírání cizích molekul a vznikají tzv. „klatráty“. Např. ve struktuře krystalů $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2]$ je dostatek prostoru pro uzavírání molekul benzenu mezi molekulami základní mřížky. Často mohou být uzavírány v takových strukturách molekuly plynů, které lze uvolnit zahřátím, rozpuštěním nebo rozmělněním krystalu.

Při rozpouštění AgCl v amoniaku vzniká rozpustná diamosůl,



při rozpouštění v kyanidu draselném dikyanostříbrnan



Stříbro je v prvním případě centrálním atomem kationtu, v druhém případě centrálním atomem aniontu. Podle klasifikace zakladatele koordinační nauky A. Wernera jde v prvním případě o komplex „včleněný“, v druhém o „přičleněný“ [45].

V roztocích těchto komplexních iontů nemáme více volných iontů Ag^+ , než kolik připouští disociační konstanta komplexního iontu podle rovnovážného stavu:



$$\frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = K_{\text{kompl.}} \doteq 6,8 \cdot 10^{-8} \text{.}^*)$$

Tato disociační konstanta $K_{\text{kompl.}}$ je mírou stálosti komplexního iontu v roztoku. Čím je menší, tím je komplexní iont stálejší. Komplexní iont dikyanostříbrnanu je stálejší než iont diamosoli, jeho komplexní konstanta je řádu 10^{-21} .



$$\frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]} = K_{\text{kompl.}} \doteq 1 \cdot 10^{-21}.$$

Nepatrné koncentrace Ag^+ iontů v roztocích kyanostříbrnanu nestačí pro jejich sražení chloridem nebo bromidem, protože nedosáhneme součinu rozpustnosti halogenidů stříbrných. Roztok kyanostříbrnanu se srazí teprve sirovodíkem, protože součin rozpustnosti Ag_2S (10^{-49}) je nepatrný. Rozdíly v disociační konstantě komplexu a součinu rozpustnosti jsou tedy rozhodující pro vznik sraženiny nebo rozpustného komplexu.

Chlorid stříbrný o součinu rozpustnosti $S \doteq 10^{-10}$ se rozpouští v přebytku amoniaku na komplex $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, který se po vypřechání nebo odstranění přebytku amoniaku (okyselením) ihned rozpadá, a vylučuje se zpět sraženina AgCl. Bromid stříbrný se rozpouští v nadbytku amoniaku nesnadněji a jodid stříbrný se již nerozpouští vůbec, protože jeho nepatrný součin rozpustnosti (10^{-16}) již nepřipouští přechod na amosůl ani velkým nadhytkem amoniaku. V kyanidu draselném však tvoří i jodid stříbrný velmi snadno stálý kyanokomplex o $K_{\text{kompl.}} \doteq 10^{-21}$.

Koncentraci jednoduchých iontů v roztoku komplexní sloučeniny můžeme početně určit, známe-li pro daný případ komplexní konstantu. Pro $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ můžeme odvodit:

$$\frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]} = K_{\text{kompl.}}$$

*) Rozlišuj hranaté závorky jako označení komplexního iontu a jako označení koncentrace iontu.

Za předpokladu, že koncentraci $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ při nepatrné disociaci komplexu můžeme klást rovnu celkové koncentraci roztoku c , dostaneme výpočtem, že

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt[3]{\frac{c}{4} K_{\text{kompl.}}}$$

$$[\text{CN}]^- = \sqrt[3]{2c K_{\text{kompl.}}^*}$$

Komplexní konstanta $K_{\text{kompl.}}$ je pro danou teplotu mírou „nestability“ komplexu. Určuje rovnovážný stav jeho vzniku ze složek nebo jeho disociace ve složky. Stabilní komplexy o dostatečně malé hodnotě $K_{\text{kompl.}}$ se jeví v roztoku jako zcela samostatné součástky charakteristických vlastností ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$).

Chemické změny při vzniku komplexů mají na rozpustnost sraženin daleko větší vliv než změny fyzikální. Může-li iontová síla roztoku změnit součin rozpustnosti až 10krát, mění se tvorbou komplexů rozpustnost sraženin o mnoho řádů.

Stálé komplexy se tvoří u přechodných kovů s malými atomovými objemy a s elektrony zcela nezaplňnými d -orbity, méně stálé u kovů s velkými atomovými objemy, ale schopnost tvořit komplexy je obecnou vlastností všech kovů. Ionty alkalických zemin tvoří stabilní komplexy s kyselinou ethylendiamintetraoctovou (EDTA), ionty Na^+ akvokomplexy se 3 nebo 6 molekulami vody, jak je známe např. u $[\text{Na}(\text{OH}_2)_3][\text{PtCl}_6]$ nebo u čtých hexahydrátů sodných solí. Rozdíly jsou pouze ve stabilitě komplexních sloučenin, v jejich komplexních konstantách.

Stabilita komplexů je závislá na pevnosti vazeb, které vykazují všechny druhy přechodů od stabilních vazeb kovalentních přes polární až po slabé vazby mezimolekulární (van der Waalovy). Nedovedeme ani předvídat, jde-li u daného komplexu o vazby iontové, kovalentní nebo intermediární typy těchto vazeb. Mnoho záleží také na tom, jde-li o rovinnou nebo prostorovou konfiguraci skupin kolem centrálního atomu, a na tom, jaká je struktura elektronového uspořádání kolem centrálního atomu. Magnetický moment dovoluje v některých případech soudit na druh vazby a stereochemické uspořádání atomů. Jeho velikost je závislá na počtu nepárových elektronů. Volný ion Fe^{3+} má při elektronové konfiguraci $3d^5$ celkem 5 nepárových elektronů, jimž odpovídá magnetický moment 5,92 BM.***) U fluoroželezitanu je magnetický moment 5,9 BM zachován, z čehož soudíme, že jde při oktaedrické konfiguraci o iontovou vazbu $4s4p^34d^2$. U kyanoželezitanu zůstává při $\mu = 2,33$ BM jeden nepárový elektron (teoretická hodnota 1,73 BM) a vazba $3d^24s4p^3$ má již převážně kovalentní povahu. Kyanoželeznatan s vazbou $3d^24s4p^3$ je diamagnetický ($\mu = 0$), všechny spiny elektronů jsou kompensovány. Je to převážně kovalentní vazba, podstatně magneticky odlišná od vlastností iontu Fe^{2+} se 4 nepárovými elektrony.

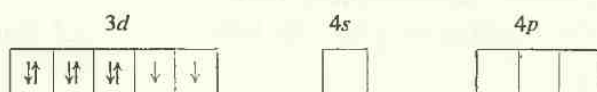
*) $[\text{Ag}^+][\text{CN}]^3 = K_{\text{kompl.}}[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = K_{\text{kompl.}}c$;
 $[\text{Ag}^+] = \frac{1}{2}[\text{CN}^-]$; $[\text{CN}^-] = 2[\text{Ag}^+]$.

**) BM = Bohrov magneton. Pro n nepárových elektronů je hodnota magnetického momentu $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ BM.

Tabulka 13

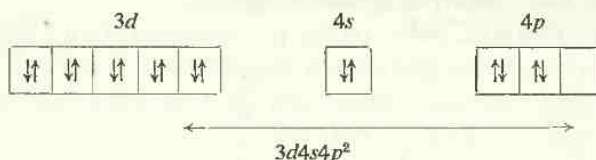
Ion	3d	4s	4p	4d	Nepár. elektr.	Teoret. μ BM
Fe^{3+}	$\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow$				5	5,92
$[\text{FeF}_6]^{3-}$	$\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	5	5,92
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$		1	1,73
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$		0	0
Fe^{2+}	$\uparrow\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow$				4	4,90

Volný ion Ni^{2+} má 2 nepárové elektrony v 3d-orbitu:



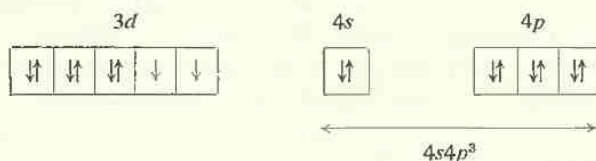
Je paramagnetický o $\mu = 2,83$ BM.

Při vzniku nikelnaté soli dimethylglyoximu se účastní vnitřní d-orbity vazby adend, vzniká plošně kvadratická struktura komplexu s vazbou $3d4s4p^2$:



Tím mizí nepárové elektrony, komplex se stává diamagnetickým o $\mu = 0$ a kovalentní vazby způsobují velkou stabilitu komplexu (lze jej i sublimovat). Ni-komplexy tohoto typu jsou většinou zbarveny červeně a žlutě a mají absorpční maximum v oblasti kolem 4000 Å.

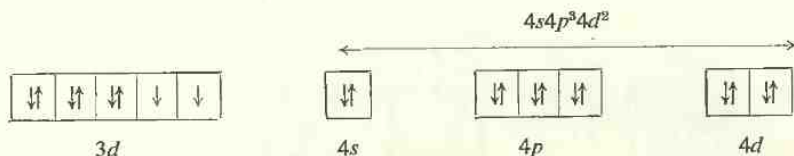
Při tetraedrické konfiguraci komplexů Ni^{II} se účastní vazby adend vnější elektronové orbity, elektronová struktura původního iontu Ni^{2+} zůstává zachována i s 2 nepárovými elektrony:



Vnitřní komplex iontového typu s vazbou $4s4p^3$ je paramagnetický jako volný ion Ni^{2+} s teoretickým magnetickým momentem $\mu = 2,83$ BM. Komplexy tohoto typu se liší již svým zeleným až modrým zbarvením od komplexů kvadraticky planárních. Patří sem bis-acetylacetonát nikelnatý o $\mu = 3,3$ BM. Vyšší hodnota magne-

tického momentu než teoretická (orbitální inkrement) je vysvětlována vlivem orbitální magnetické složky.

Při oktaedrické struktuře komplexů niklu s koordinačním číslem 6 jsou známy hlavně modré až zelené paramagnetické komplexy s vazbou $4s4p^34d^2$, např. $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$:



Diamagnetické komplexy Ni^{II} s vyrovnáním spinů vnitřních d -orbitů při koordinačním čísle 6 jsou poměrně vzácné (rozdíl od Co^{III}).

Z elektronových konfigurací plyne, že komplexy Ni^{III} s jedním nepárovým elektronem musí být při konfiguraci oktaedrické i kvadraticko-pyramidální paramagnetické ($\mu = 1,73$) a komplexy Ni^{IV} v oktaedrické struktuře s vazbou $3d^24s4p^3$ diamagnetické (např. K_2NiF_6). Tyto představy na základě Paulingovy teorie dovolují nejjednodušší cestou předvídat vlastnosti některých komplexů a pro potřebu analytiků zatím postačí. Složitější jsou představy plynoucí z teorie molekulárních orbitů založené na studiu často složitých spekter komplexů.

Magnetických vlastností nelze použít pro charakteristiku komplexů tam, kde není rozdíl v magnetických vlastnostech jednoduchých iontů a komplexů. Např. volný ion Cu^+ je diamagnetický podobně jako planární nebo tetraedrické komplexy Cu^{I} , protože zde není nepárový elektron. Ion Cu^{2+} s jedním nepárovým elektronem je paramagnetický stejně jako komplexy Cu^{II} v kvadratických, tetraedrických i oktaedrických strukturách, takže jejich magnetický moment je stejný a nedovoluje soudit na povahu komplexu.

Dalším kritériem pro rozlišování komplexních vazeb iontových a kovalentních jsou *výměnné reakce* značkových iontů (radioaktivních isotopů). Rychlá výměna komponent (zpravidla koordinovaných složek) mezi roztokem a komplexem v pevné fázi svědčí o iontové vazbě, opak o vazbě kovalentní. Proto u komplexů $[\text{PbI}_3]^-$, $[\text{BiI}_4]^-$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$ usuzujeme na silně polární vazby, kdežto u $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ na vazbu typicky kovalentní. V některých rozpustidlech však může dojít ke změně struktury komplexu a charakteru vazeb, což nutí k jisté opatrnosti při použití této metody. U kovalentních komplexů, u nichž sdílejí vazbu vnější d -elektrony, probíhá také rychlá výměna složek; nelze tedy v tomto případě rozhodnout, zda jde o vazby kovalentní nebo iontové.

Někteří autoři označují stabilní diamagnetické komplexy s oktetem elektronů jako u vzácných plynů jako samostatnou skupinu komplexů „*vkliněných*“ (F. Hein [46]).*)

*) Překlad pojmu „Durchdringungskomplexe“.

Vedle komplexů velmi stálých, jako je diamagnetický ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, známe podobně stavěný komplex $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, který je paramagnetický a nestálý. V prvním případě reakce jednoduchých iontů Fe^{2+} a CN^- v roztoku dokonale selhávají, jejich koncentrace je pod mezí citlivosti běžných reakcí. Proto musíme $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ pokládat za samostatný anion. V druhém případě se hexamosůl v roztoku rychle rozpadá a pozorujeme vesměs reakce iontů Fe^{2+} . Jiné amokomplexy jsou zase stálější, např. $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ můžeme z vodného roztoku vysrážet chloristanem amonným jako málo rozpustnou sloučeninu $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$.

Stabilita polárních vazeb komplexů je sice závislá na dipólovém momentu adend, ani zde však není úplná souběžnost mezi stabilitou a dipólovým momentem:

	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	OH_2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	NH_3	SH_2	CCl_4
μ	2,80	1,85	1,70	1,49	0,93	0

Amosloučeniny jsou obecně stabilnější než akvosloučeniny, i když amoniak má menší dipólový moment. Souvisí to s deformabilitou a indukovanými momenty, které mohou způsobit překročení permanentních momentů. Deformabilita NH_3 o mol. refrakci 5,61 je větší než H_2O o mol. refrakci 3,76. Stabilitu komplexu určuje potom součet permanentního a indukovaného momentu.

Stabilita komplexů je závislá na četných faktorech, obecně na pevnosti jejich vazeb. Nejstabilnější jsou komplexy s vysloveně kovalentní vazbou.

Za těchto složitých poměrů posuzujeme stabilitu komplexů podle komplexních konstant, které byly zjištěny měřením. Vztahujeme je na úplnou disociaci komplexu v jeho složky a zanedbáváme při tom postupnou disociaci jednotlivých stupňů.

Vznik komplexních sloučenin je často spojen se změnami rozpustnosti. V některých případech pozorujeme také barevné změny, které mají význam pro kvalitativní reakce. Jednoduché ionty Cu^{2+} v bezvodém síranu měďnatém jsou bezbarvé, ve vodě

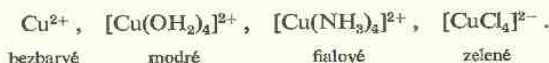
Tabulka 14

Komplexní konstanty (Grinberg [46])

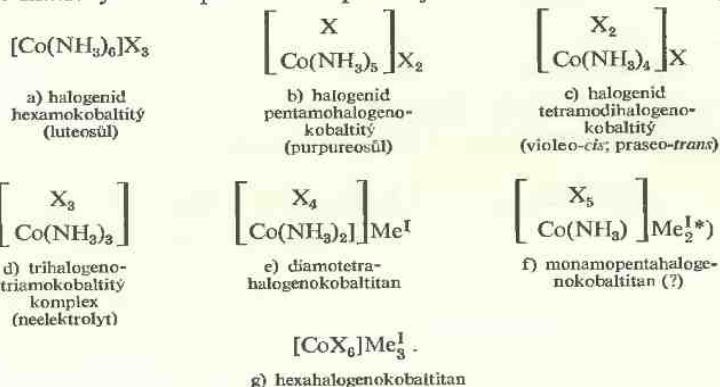
Ion	$K_{\text{kompl.}}$	Ion	$K_{\text{kompl.}}$
$[\text{AgCl}_2]^-$	$2 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$7 \cdot 10^{-8}$
$[\text{AuCl}_4]^-$	$5 \cdot 10^{-22}$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$4 \cdot 10^{-10}$
$[\text{CuCl}_4]^{2-}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Zn}(\text{en})_2]^{2+} *$	$8 \cdot 10^{-13}$
$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	10^{-16}	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2 \cdot 10^{-13}$
$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	$6 \cdot 10^{-17}$	$[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$	$3 \cdot 10^{-20}$
$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	$2 \cdot 10^{-22}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$8 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-22}$	$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	$2 \cdot 10^{-14}$
$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$5 \cdot 10^{-31}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$2 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$1 \cdot 10^{-21}$	$[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$	$3 \cdot 10^{-19}$
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$5 \cdot 10^{-39}$	$[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}$	$3 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$	$5 \cdot 10^{-28}$	$[\text{Fe}(\text{dipyrid})_3]^{2+}$	10^{-15}
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$4 \cdot 10^{-42}$	$[\text{Fe}(\text{fenantri})_3]^{2+}$	10^{-18}
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	10^{-37}		
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	10^{-44}		

*) en = zkratka pro ethylendiamin.

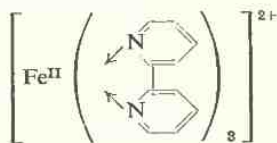
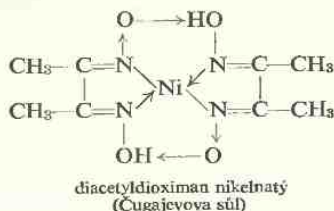
předcházejí v modré akvokomplexy, v amoniaku ve fialové amokomplexy, v konc. kyselině chlorovodíkové na zelené chloromědnatany:



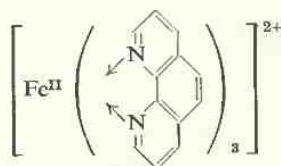
Také v řadě klasických komplexů Co^{III} pozorujeme četné barevné rozdíly:



Z barevných komplexů se v analytické chemii nejvíce cení cheláty s dokonalou kovalentní vazbou centrálního atomu. Jsou pravidelně také izolovatelné v pevném stavu. Jejich typickými příklady jsou:



kation tri-(α, α' -dipyridylo)-
železnatý



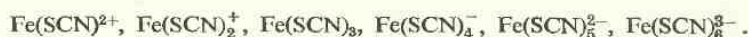
kation trifenanthrolino-
železnatý

Komplexy tohoto typu jsou tak stabilní, že např. ionty železnaté vážou v roztoku 3 dipyridyly a nereagují dále s žádným nadbytkem dipyridyly. Při menší koncentraci dipyridyly, než je třeba k vytvoření komplexu, váže se komplexně jen to množství iontů Fe^{2+} , které vyčerpá všechny přítomný dipyridyl na vznik hořejšího komplexu, zbývající ionty Fe^{2+} zůstanou v roztoku jako takové. Podobně je to u železnaté soli

*) Byla připravena železitá sůl tohoto typu. Kobaltitá sůl dosud připravena nebyla.

fenanthrolinu nebo u nikelnaté soli dimethylglyoximu. Stabilita těchto komplexů i ve velmi zředěných roztocích dovoluje exaktní kolorimetrická stanovení až mikrogramová, protože nenastává postupná disociace.

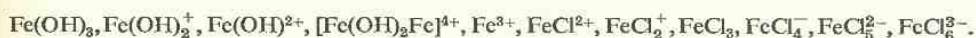
Některé barevné komplexy nelze z roztoku izolovat, i když se jich běžně v analytických reakcích používá. Typickým příkladem je reakce solí železitých s rhodanidem, při níž vznikají intenzivně červené roztoky, stálé i v kyselém prostředí a vytřepatelné do etheru. Teoreticky lze předpokládat stupňovitou řadu komplexů [51, 788]:



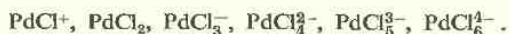
Fotometricky bylo zjištěno, že ve vodných roztocích převládá komplex o poměru $1 \text{ Fe}^{3+} : 1 \text{ SCN}^-$ [831], který je nejstálější při $\text{pH} = 1,5$. Vyšší komplexy, odvozované z potenciometrických titrací [52], nebyly potvrzeny [878]. Teprve v koncentrovaných roztocích nebo v alkoholickém prostředí se rovnováha posunuje k částečnému vzniku komplexu o poměru $1 \text{ Fe}^{3+} : 2 \text{ SCN}^-$. Tyto iontové komplexy nemohou být rozpustné v nepolárním etheru. Při vytřepávání z vodných roztoků do etheru se rovnováha posunuje až ke komplexu $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ a etherický roztok obsahuje neionizovaný komplex o poměru $1 \text{ Fe}^{3+} : 3 \text{ SCN}^-$ [789, 878]. Molekulová váha tohoto komplexu nebyla dosud určena, takže nelze rozhodnout, jde-li o monomer nebo o některý z polymerů.

Při reakci solí titaničitých s kyselinou chromotropovou ukazují fotometrická měření rovnovážné stavy mezi řadou komplexů, v níž lze rozlišit existenci komplexů typu TiOR , TiOR_2 , TiOR_3 i (v konc. roztocích) TiR_4 . Rovnovážné stavy a jejich posuny jsou určovány aciditou roztoků a koncentrací složek [53].

Ve vodných roztocích chloridu železitého předpokládáme řadu:



S klesajícím pH se rovnovážné stavy posunují v řadě směrem vpravo. Ve vodných roztocích chloridu paladnatého mohou existovat vedle iontů Pd^{2+} další formy [793]:

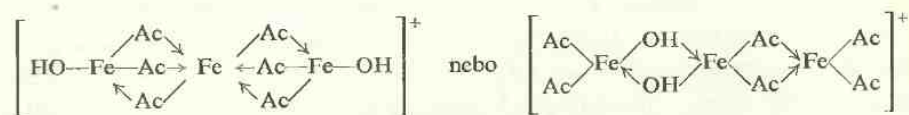


Také v roztocích jednoduchého chloristanu nikelnatého byla zjištěna existence iontu $\text{Ni}(\text{OH})^+$, který podle ionizační konstanty

$$\frac{[\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{NiOH}^+]} = 0,86 \cdot 10^{-5}$$

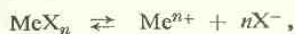
představuje skoro tak silnou zásadu jako amoniak [802]. V konc. roztocích je tento ion polymerisován, zředováním se rozpadá na monomer, který ionisuje na Ni^{2+} a OH^- . V roztocích hydroxydu barnatého byly zjištěny převážně ionty $[\text{BaOH}]^+$ [946].

Při reakci solí železitých s octanem sodným vznikají červenohnědé roztoky, z nichž Weinland [54] isoloval sloučeninu $[\text{Fe}_3(\text{OH})_2\text{Ac}_6]^+$, která představuje vícejaderný komplex



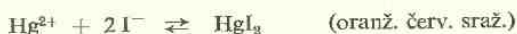
Již zahřátím těchto roztoků nastává hydrolysa až do vylučování hydroxydu železi-tého, což předpokládá řadu komplexních meziproduktů.

Z těchto zjevů lze obecně soudit, že poměry v roztocích jsou složitější, než jak je vyjadřujeme souhrnným vztahem

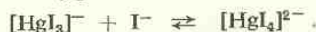
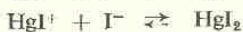
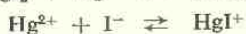
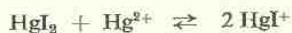


protože zanedbáváme řadu přechodných soustav, které jsou v rovnovážných stavech. Při tom nepřihlížíme ještě k solvataci iontů těchto soustav.

Při vzniku některých komplexů pozorujeme současně změny ve zbarvení i změny v rozpustnosti. Ionty rtuťnaté lze srážet jodidem draselným za vzniku oranžově červené a málo rozpustné sloučeniny HgI_2 . Po jejím úplném vysrážení se malým přebytkem jodidových iontů zmenšuje rozpustnost podle vztahů ze součinu rozpustnosti, ale při větším přebytku jodiidu dochází k obrácenému zjevu, k rozpouštění sraženiny na bezbarvý roztok jodortuťnatanu:



V nasyceném roztoku HgI_2 nemůžeme předpokládat pouze jednoduché ionty Hg^{2+} a I^- , ale podle Bjerrumova předpokladu stupňovité disociace [55] současně komplexní ionty podle soustavy rovnovážných stavů:



Babko [56] vypočítal z rovnovážných konstant těchto dílčích reakcí koncentrace jednotlivých složek v roztoku $1,4 \cdot 10^{-4}$ mol HgI_2 /litr:

$$[\text{Hg}^{2+}] = 3 \cdot 10^{-13}, \quad [\text{HgI}_3^-] = 5 \cdot 10^{-7},$$

$$[\text{HgI}^+] = 5 \cdot 10^{-7}, \quad [\text{HgI}_4^{2-}] = 4 \cdot 10^{-14},$$

$$[\text{HgI}_2] = 1,4 \cdot 10^{-4}, \quad [\text{I}^-] = 1,4 \cdot 10^{-8}.$$

Musíme si být vědomi toho, že zanedbáváním všech těchto složek zjednodušíme skutečné poměry v roztoku, když součin rozpustnosti vyjadřujeme souborným vztahem $[\text{Hg}^{2+}][\text{I}^-]^2 = S$.

Převodem jednoduchých iontů do stabilních komplexů o malé komplexní konstantě zmenšujeme podstatně jejich koncentraci v roztoku, danou rovnovážným stavem jednoduchých a komplexních iontů. Přebytkem komplexotvorného činidla můžeme ještě dále zmenšovat koncentraci iontů v roztoku podle Guldbergova-Waageova zákona. Takové zmenšení koncentrace jednoduchých iontů v roztoku může jít až pod mez citlivosti analytických reakcí, které se stávají negativními. Tento způsob odstraňování iontů z roztoku jejich převedením na komplexy (nejčastěji anionty) označujeme jako *maskování reakcí*.

K maskování reakcí kationtů těžkých kovů používáme často kyanidu draselného, který je převádí v kyanokomplexy o různé stabilitě. Ionty Fe^{2+} se kyanidem draselným přemění ve stálé ionty $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, které představují samostatný anion, nedávající reakci Fe^{2+} . Ionty Cd^{2+} dokazujeme za přítomnosti Cu^{2+} srážením žlutého siřníku CdS , když zamaskujeme Cu^{2+} kyanidem jako stabilní $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, který nedává sirovodíkem černou sraženinu siřníku měďného. Rovněž zinek dokážeme v prostředí kyanidu vedle niklu srážením bílého siřníku ZnS , aniž se sráží černý siřník NiS . Souvisí to s větší stabilitou komplexního aniontu $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ než $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$. Ion $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ je v roztoku tak stálý, že ani při malých koncentracích kyanidu nevnikají přechodné akvokyanokomplexy [801].

K maskování kationtů trojmocných a čtyřmocných kovů se přidává přebytek fluoridu draselného, s nímž tvoří stálé fluorokomplexy $[\text{MeF}_6]^{3-}$ nebo $[\text{MeF}_6]^{2-}$. Lze tak maskovat Fe^{3+} , Al^{3+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , Ge^{4+} , Ti^{4+} aj. Ve zředěných roztocích vznikají komplexy MeF^{2+} , stálé ve slabě kyselém prostředí, rovněž maskující Me^{3+} .

Z organických činidel slouží k maskování reakcí trojmocných kovů hlavně kyselina vinná, citronová a kyselina šťavelová. Tvoří se tartráto-, citráto- nebo oxalátokomplexy, maskující kationty kovů v komplexním iontu. Roztoky solí železitých se nesrážejí hydroxydem sodným po přidání dostatečného množství vinnanu ani nedávají charakteristické červenofialové roztoky s kyselinou sulfosalicylovou. Srážejí se však siřníkem amonným, protože koncentrace Fe^{3+} postačí pro dosažení malého součinu rozpustnosti Fe_2S_3 .

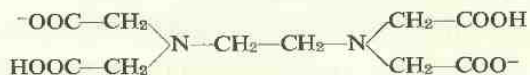
Maskovacím činidlem je také kyselina fosforečná a fosforečnany, zvláště pro ionty trojmocných kovů. Žluté zbarvení solí železitých v roztoku mizí přidáním kyseliny fosforečné, která utvoří komplexní ionty $[\text{FeX}_3(\text{PO}_4)]^{3-}$ až $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$. V ekvimolární směsi FeCl_3 a H_3PO_4 netvoří rhodanid červené roztoky jako s ionty Fe^{3+} .

Také sírany maskují částečně reakce trojmocných a čtyřmocných kationtů, zvláště v koncentrovanějších roztocích pozorujeme znatelné zeslabení jejich reakcí.

Ionty Pd^{2+} lze maskovat přidáním thiosíranu sodného v temně červeném a roz-

puštném komplexu $[\text{Pd}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ do té míry, že se redukčními činidly (CO , HCOONa) nevylučuje z roztoků kovové paladium [57].

Významnými maskovacími činidly jsou „komplexany“, soli aminopolykarbo-
nových kyselin, které dávají s většinou kationtů včetně alkalických zemin komplexní
sloučeniny o různé stabilitě. Byly navrženy Schwarzenbachem [58] a propracovány
jeho školou. Jejich mnohostranné použití v analytické praxi bylo využito v řadě
nových metod gravimetrických, odměrných i kolorimetrických [59]. Nejběžnějším
komplexanem je dvojsodná sůl kyseliny ethylendiamintetraoctové (zkratka EDTA).



Maskuje např. Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} a jiné kationty v dokonale stálých komplexech, kdežto Ti^{4+} , Be^{2+} , UO_2^{2+} tvoří komplexy méně stálé, takže amoniakem dávají sraže-
ninu hydroxydů. Touto cestou lze kvantitativně oddělit Be^{2+} nebo Ti^{4+} od Al^{3+}
a Fe^{3+} , rovněž UO_2^{2+} od Th^{4+} a vzácných zemin [60], což je úkol nesnadno provedi-
telný jinými metodami. Pro dokazování Ca^{2+} lze komplexanem maskovat ostatní
kationty a ionty Ca^{2+} přímo srážet šťavelanem amonným ze slabě kyselého pro-
středí [61].

V amoniakálním roztoku lze za přítomnosti EDTA vysrážet jodidem draselným
pouze Ag^+ , v prostředí octanového tlumiče reagují s difenylkarbazidem rovněž jen
 Ag^+ ionty, ostatní kationty jsou dokonale maskovány [59].

Odmaskování iontů z komplexních sloučenin lze provést vázáním komplexo-
tvorné komponenty na stabilnější komplexy, než jsou v maskovacím komplexu. Např.
ve směsi $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ a $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ odmaskujeme Ni^{2+} přidáním dusičnanu stříbrné-
ho, který váže pouze CN^- ionty Ni-komplexu. Po odfiltrování sraženiny kyan-
ostříbrnanu můžeme ve filtrátě dokazovat Ni^{2+} dimethylglyoximem vedle nerozlože-
ného komplexu $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, který je stabilnější než komplex stříbra, a proto se
při reakci nemění. Již Böttger [62] používal k odmaskování kyanokomplexů iontů
rtuťnatých, které vážou CN^- v neionisovaný a stabilní kyanid rtuťnatý a posunují
tím rovnovážné stavy až do úplného rozpadu komplexního iontu. Touto cestou lze
rozložit feroxyanid měďnatý, berlínskou modř a komplexní kyanosloučeniny růz-
ných kovů.

Odmaskování Fe^{3+} v roztoku $[\text{FeF}_6]^{3-}$ lze provést přidáním kyseliny borité,
která váže F^- na velmi stálou kyselinu fluoroboritou HBF_4 .

S komplexními sloučeninami se v analytické chemii velmi běžně setkáváme.
Rozdíly ve vlastnostech a v reakcích jednoduchých a komplexních iontů jsou důle-
žitou pomůckou při jejich dokazování i při jejich vzájemném dělení. Schopnost tvořit
komplexní sloučeniny je obecnou vlastností všech prvků periodické soustavy.

Grinberg a Jaciminskij [63] vyvodili některá základní pravidla o vztahu stálosti
komplexů k periodické soustavě prvků:

1. Minimální schopnost k tvorbě komplexů mají prvky nulté skupiny a s ní sousedící podskupiny I. a VII. skupiny periodické soustavy (nejstálejší elektronové útvary).

2. Maximální schopnost k tvorbě komplexů mají prvky VIII. skupiny (nejlabilnější elektronové útvary) a k nim se přimykající skupiny, hlavně Cu, Ag, Au a Zn, Cd, Hg.

3. Ve velkých periodách klesá schopnost k tvorbě komplexů směrem ke krajům period a vzrůstá směrem k jejich středu.

Další studium komplexních sloučenin přinese pravděpodobně ještě hlubší vztahy k periodické soustavě a k jejich úplnému zobecnění. Dnes již nemůžeme pohlížet na komplexní sloučeniny jako na zvláštní skupinu, jejich výskyt je daleko hojnější než výskyt jednoduchých sloučenin.

Komplexním sloučeninám chelátovým s organickými činidly, které mají v analytické chemii zvláštní důležitost, věnujeme samostatný výklad v kap. II.9 a II.10.

7. Barevné reakce

Reakce, při nichž vzniká nebo se mění zbarvení roztoku, jsou analyticky důležité pro svou výraznost a citlivost.

Látka je barevná, když absorbuje určitou část bílého světla. Podle fyzikálních zákonů se látka jeví zbarvena komplementárně k absorbovanému světlu.

<i>Absorpce v oblasti:</i>	<i>Zbarvení látky:</i>
purpurové	zelené
červené	zelenomodré
oranžové	modré
žluté	indigové
zelenožluté	fialové (a opačně) .

Je-li zbarvení způsobeno odrazem určitého světla na povrchových vrstvách látky, je komplementární k vlastnímu zbarvení látky a vykazuje často kovový lesk. Fuchsin je zbarven červeně, ale jeho krystalky se jeví zelené a mají kovový lesk.

Intensitu zbarvení dvou roztoků můžeme srovnávat jenom tehdy, je-li zbarvení v obou případech stejné, protože zrak má různou citlivost pro světla různých barev. Pro srovnávání koncentrací dvou roztoků téže barevné sloučeniny platí Beerův vztah:

$$c_1 l_1 = c_2 l_2 .$$

Dva roztoky téže látky mají stejnou intensitu zbarvení, když součin koncentrace (c) a délky vrstvy (l) je v obou případech stejný. Tento vztah je důležitý pro hodnocení citlivosti barevných reakcí.

Barevné reakce jsou provázány buď *změnami stavu látek*, nebo *změnami konstitučními*. U koloidních roztoků je zbarvení závislé na stavu roztoku, na rozptylu a velikosti koloidních částic. Koloidní roztoky téže látky lze připravit v různém

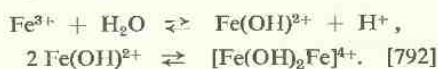
zbarvení. Koloidní zlato Cassiova purpuru můžeme získat ve všech odstínech červeného, žlutého, hnědého, zeleného i modrého zbarvení. Dobře je známa velká variabilita zbarvení pyrosolů koloidního zlata ve sklech chrámových oken.

Konstituční změny při barevných reakcích jsou provázeny změnami struktury elektronových obalů, které jsou vlastní příčinou barevných změn. Absorpce světelné energie souvisí s převodem elektronů na vyšší energetické hladiny. To je tím snazší, čím jsou elektrony volnější (π -elektrony), jako např. u sloučenin valenčně nenasycených. Některá atomová seskupení jsou charakterisována jistým stupněm elektronové volnosti, přivoděným deformacemi vnějších elektronových vrstev, elektrostatickým polem nebo jistými nepravidelnostmi v elektronové struktuře. Absorpce se posunuje k delším vlnám červené oblasti tím více, čím menší energie je třeba k excitaci elektronů do „vzbuzeného stavu“. Se vzrůstem stability vazby se absorpční maximum posouvá do krátkovlnné oblasti. Absorpce komplexních sloučenin ve viditelné oblasti vyžaduje ve všech případech jisté uvolnění kovalentní vazby (polární kovalentní vazba) nebo silně polarisovanou iontovou vazbu.

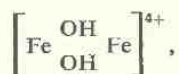
Některé ionty mají vlastní zbarvení. Roztoky MnO_4^- jsou fialově červené, absorbují žlutozelené světlo. Absorpce je způsobena excitací elektronů z neúplné vrstvy pod oktetem valenčních elektronů manganu. Tato neúplná vrstva má volnější elektrony, které snadno přecházejí na vyšší energetické hladiny. U sloučenin s dokonalým obsazením elektronových hladin a bez deformací elektronových obalů nedochází k absorpci viditelného světla a takové sloučeniny jsou bezbarvé, např. ionty Na^+ , K^+ , Ag^+ aj.

Zbarvení solí se skládá aditivně ze zbarvení kationtu a aniontu, nenastanou-li současněstituční změny a nevzniknou-li koloidní roztoky. Bezvodý chlorid kobaltnatý je modrý, jeho roztoky ve vodě jsou růžově červené. Modré zbarvení připisujeme iontům $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, růžové akvoiontům $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$. Akvoionty nikelnaté $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ jsou zelené, amosoli $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ fialové.

Ionty Fe^{3+} jsou bezbarvé (bezvodý síran železitý), hydratované ionty $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ jsou světle fialové (kamenec). Vodné roztoky solí železitých jsou však zbarveny žlutě až žlutohnědě. Okyselením se stávají světle žlutými, alkalisováním přecházejí do temnějšího žlutohnědého zbarvení, což naznačuje souvislost s hydrolysou. Ve vodných roztocích předpokládáme rovnovážné stavy:

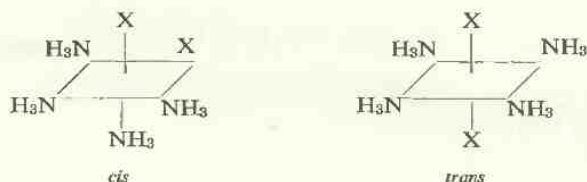


Se vzrůstající aciditou roztoku klesá koncentrace $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, a tím také koncentrace iontů

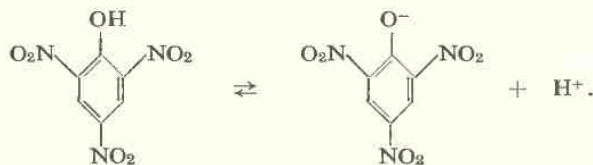


kteří pokládáme za nositele barevnosti žlutých roztoků solí železitých. V málo kyselých roztocích postupuje hydrolysa až na hnědé koloidní roztoky hydroxydu železitého, které při $\text{pH} > 2,2$ koagulují na hnědou amorfni sraženinu.

U komplexních sloučenin nastávají často ve struktuře a uspořádání elektronových obalů podstatné změny, které nemají analogie u jednoduchých iontů. Proto vznik nebo zánik komplexního iontu bývá často spojen s barevnou změnou. Vazba ligandů je ovlivněna ostatními skupinami kolem centrálního atomu a současně závisí na povaze centrálního atomu. Černajevův *trans*-efekt [64] i Grinbergův *cis*-efekt [28], jeví se v různé reaktivnosti adend v *cis*- nebo *trans*-polohách kvadratických nebo oktaedrických komplexů platiny, je možno do jisté míry aplikovat i na výklad barevnosti některých komplexů. Vazba skupiny v *trans*-poloze k polarisující skupině s velkou afinitou k elektronům je zeslabována, skupinu lze snáze vytěsnit než složku v *cis*-poloze. Je to spojeno s nesouměrností silových polí a jistým stupněm uvolnění elektronů. Při koordinaci stejných skupin do všech poloh kolem centrálního atomu tato nesouměrnost mizí, což se projevuje zpětným hypsochromním efektem, kontrapolarisačním efektem. Příkladem je přechod červeného zbarvení jodidu rtuťnatého na bezbarvé ionty $[\text{HgI}_4]^{2-}$. Vliv adend na různé zbarvení komplexů se typicky projevuje u halogenokobaltiaků a jejich *cis-trans*-isomerů (Wernerovy violeo- a praseosoli*).).

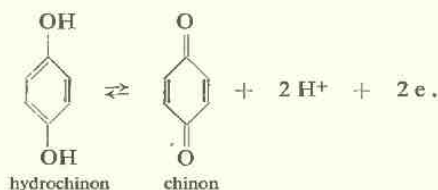


U organických sloučenin mohou být deformace elektronových obalů a s nimi spojené barevné změny způsobeny již ionisací. Kyselina pikrová je bezbarvá, ale její ionty jsou intensivně žluté.



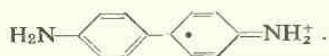
Negativní náboj kyslíkového atomu působí posuny elektronů benzenového jádra a jisté porušení jejich stabilního uspořádání.

Barevné změny pozorujeme také při reakcích redoxních. Bezbarvý hydrochinon se oxyduje na barevný chinon:

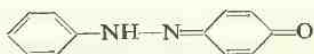


*) Violeo- = fialové, praseo- = zelené soli.

Benzidin se snadno oxyduje na intensivně modrou merichinoidní formu (benzidinovou modř), v níž jedno z benzenových jader má strukturu chinoniminovou, takže dochází ke zvláštní vazbě obou jader, kterou naznačujeme jedním volným elektronem*):



Také při vybarvování kovových hydroxydů azobarvivy můžeme barevné změny přepisovat v některých případech vzniku semichinoidních struktur:



Ke zvláštním změnám ve struktuře elektronových obalů dochází při tvorbě „vnitřně komplexních solí“, které mají často zvláštní zbarvení, odlišné od iontů i od jednoduchých komplexů. Jejich charakteristické zbarvení je důsledkem určitého stupně polarizace vazeb, které vznikají z primárně kovalentní vazby (cykloskupina — kov) a primárně polární vazby (aciskupina — kov, viz dále!). I když rozdíly obou vazeb ve vznikajícím chelátu mizí, zůstává jistý stupeň polarizace kovalentních vazeb, který způsobuje posuny světelné absorpce a změny barevnosti.

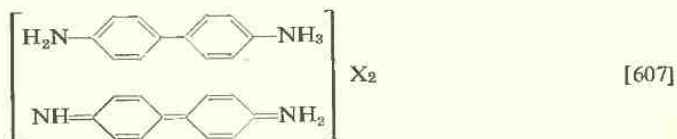
K barevným reakcím můžeme také přiřadit reakce spojené se zjevy *luminiscence*, která se projevuje v různém zbarvení sekundárního záření [65]. Analyticky používáme hlavně fluorescence a chemiluminiscence [945].

Chemiluminiscence je záření vznikající při chemických reakcích (nejčastěji oxydacích) za nižších teplot než tepelné záření, které vzniká při hoření látek. Užívá se např. při dokazování elementárního fosforu Mitscherlichovou zkouškou, při dokazování peroxydu vodíku luminolem za katalytického působení hemoglobinu, heminu nebo kyanoželezitanu draselného. Poslední reakce slouží také k dokazování krevních skvrn.

Fluorescence je sekundární fotoluminiscenční záření. Vzniká zpětným vyzářením absorbované světelné energie, když excitovaný elektron přejde zpět na původní hladinu dříve, než jeho vyšší energie může být přeměněna srážkou s jinou molekulou na energii tepelnou. Intenzita fluorescenčního záření je pravidelně menší, délky vln bývají větší než u primárního záření. Souvisí to s tím, že se část absorbované světelné energie ztrácí jiným způsobem než zpětným vyzářením. Proto vzbuzujeme fluorescenci u. f. světlem o značné intenzitě (rtuťovou lampou, obloukem železa).

Fosforescence se odlišuje od fluorescence pouze tím, že trvá ještě nějakou dobu po přerušení primárního osvětlení. Pozorujeme ji u solí uranylu v pevném stavu

*) Starší formulace merichinoidní formy si vypomáhaly zdvojením molekuly:



nebo v roztoku konc. kyseliny sírové, u sloučenin vzácných zemin, kyanokomplexů platiny a mědi, u siřníků alkalických zemin nebo zinku, které jsou znečištěny stopami těžkých kovů aj.

Fluorescence některých organických sloučenin se projevuje i v roztocích a závisí přímo na složení těchto látek. Jsou to často složité molekuly, jejichž excitované atomy jsou svou polohou do jisté míry chráněny před srážkou s jinými molekulami. Proto mohou vyzářit část energie dříve, než ji zcela ztratí srážkami. Tím si vysvětlujeme, proč některé látky v roztoku fluoreskují, jiné nikoliv.

Soli hlinité dávají s morinem koloidní roztoky intensivně zeleně fluoreskující. Přidáme-li k tomuto roztoku fluorid draselný, rozložíme hlinitou sůl morinu na $[\text{AlF}_6]^{3-}$ a fluorescence roztoku zhasí. Vzniku fluorescence můžeme použít pro dokazování Al^{3+} , zhasení pro dokazování F^- . Mezi intenzitou fluorescenčního záření a koncentrací fluoreskující sloučeniny za stejných excitačních podmínek není lineární závislost. Pro každou sloučeninu existuje určité koncentrační optimum pro maximální intenzitu fluorescence. Pro roztoky hlinité soli morinu v alkoholu je optimum fluorescence při koncentraci 0,0005N [66]. Intenzita fluorescence se zmenšuje s klesající i se vzrůstající koncentrací od optima. Mění se také se změnou rozpouštědla nebo pH roztoků. Závislost fluorescence na pH je podkladem fluorescenčních indikátorů, které umožňují stanovení acidity zbarvených roztoků.

Intensivně fluoreskují roztoky síranu chininu, čehož se hojně používá pro jeho dokazování. Zdá se však, že čím je preparát chininu čistší, tím méně fluoreskuje.

β -Naftol ve stejných dílech ledové kyseliny octové a konc. kyseliny sírové fluoreskuje zeleně, resorcin fialově. Lze tak rozpoznat jejich přítomnost vedle α -naftolu, fenolu, kresolu, glykolu, které nefluoreskují.

Fluorescence dovoluje někdy kontrolovat čistotu preparátů. Čistý alkohol, glycerin, benzen nefluoreskují, stopy znečištění jinými organickými látkami způsobují však fluorescenci.

Často nepatrné stopy znečištění přirozených produktů způsobují fluorescenci, kdežto čisté produkty umělé nefluoreskují. Také technické preparáty, zvláště organické, liší se svou fluorescencí často velmi zřetelně od preparátů chemicky čistých. Pravidlo o fluoreskujících znečištěninách však nelze zobecňovat. Jsou známy případy fluorescence umělých produktů, kdežto přirozené nefluoreskují. Pravděpodobně je důležitý druh znečištění i jejich stav.

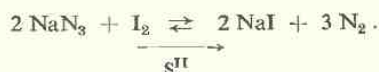
Fluorescenčních zjevů se hojně používá při srovnávacích zkouškách technických surovin, v potravinářství, ve farmakognosii, v archeologii, klenotnictví aj., často také ve spojení s adsorpční chromatografií.

8. Reakce katalytické a indukované

Katalysátory jsou látky, které dovedou reakce vyvolávat, měnit reakční rychlost a usměrňovat reakční průběh. Snižují aktivační energii, potřebnou k překonání tzv.

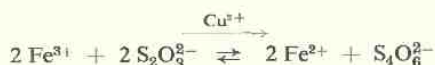
„*prahu energie*“ (Trautz). Při tom katalysátor se často uplatňuje jen v průběhu mezireakcí. Za pozitivní označujeme katalysátory zvěšující reakční rychlost. V analytické praxi používáme těchto katalysátorů buď pro zrychlování reakcí, nebo přímo pro dokazování přítomnosti katalysátorů. Takové důkazy jsou specifické a neobvykle citlivé, dovolují dokazovat i nepatrné stopy katalysátorů. U katalytických reakcí není úměrnost mezi koncentrací katalysátoru a efektem jím způsobeným. Katalysátor není v žádném stechiometrickém poměru k reagujícím látkám. Často stačí i stopy vlhkosti k průběhu reakcí, které v dokonale suchém prostředí pozorovatelně neprobíhají. Katalytické reakce mají svůj základ v mezireakcích a liší se od obyčejných reakcí pouze větší složitostí reakcí dílčích, z nichž některá dává směr celému reakčnímu postupu [67].

Azid sodný reaguje s roztokem jodu tak pomalu, že jeho rozklad zrakem nevnímáme:



Přidáme-li však stopu sirníku nebo sloučeniny obsahující dvojmocnou síru, pozorujeme okamžitě živý vývoj bublinek dusíku a rychlé odbarvování roztoku jodu [68].

Thiosíran reaguje zvolna s Fe^{3+} ionty. Nejprve vzniká fialově zbarvený roztok komplexních meziproduktů $\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)^+$ až $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{3-}$ (podle acidity roztoku) a potom zvolna postupuje odbarvování roztoku. Stopa Cu^{2+} iontů způsobí okamžitě odbarvení roztoku, takže fialový meziprodukt sotva zpozorujeme. Reakce je složitá a schematickým znázorněním



vyjadřujeme pouze počáteční a konečný stav. Když k roztoku soli železité přidáme trochu rhodanidu draselného a thiosíran sodný, pozorujeme po přidání stop soli měďnaté okamžitě odbarvení červeného roztoku, kdežto srovnávací roztok bez přidání katalysátoru se odbarvuje pomaleji.

Čistý povrch hliníkového plíšku se pozorovatelně nemění vzdušným kyslíkem ani za vlhka. Když na něm uděláme čárku zředěným roztokem soli rtuťnaté, amalguje se a vzniklý amalgam katalyzuje tvorbu hydroxydu hlinitého. Po malé chvíli vyroste nad čárkou do výšky několika milimetrů až centimetru vrstvička hydroxydu hlinitého. Když ji setřeme, vyroste za chvíli znovu.

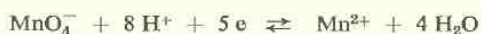
Dokonale čistý siřičitan sodný je ve vodném roztoku poměrně stálý, roztoky běžných preparátů se však oxydují již vzdušným kyslíkem. Když k nim přidáme trochu EDTA, stávají se odolnější vůči vzdušné oxydaci. Z toho soudíme, že oxydace siřičitanů je katalysována stopami iontů těžkých kovů, jejichž zamaskováním se zvyšuje stálost roztoků.

Při některých reakcích vzniká katalysátor jako meziprodukt teprve při průběhu reakce. Označujeme je jako *autokatalytické*. Bývají charakterisovány nápadně časo-

vým průběhem. Příkladem takové reakce je oxydace šťavelanu v kyselém prostředí manganistanem. Když k roztoku šťavelanu, okyselenému kyselinou sírovou, přidáme kapku manganistanu, zůstane roztok po několik minut zbarven růžově. Mírným zahřátím reakci urychlíme a roztok se odbarví. Přidáváním dalšího roztoku manganistanu postupuje oxydace kyseliny šťavelové a odbarvování roztoku již rychle. Oxydačním katalysátorem jsou zde sloučeniny Mn^{III} nebo Mn^{IV} , které se tvoří jako meziprodukty redukce MnO_4^- . Můžeme je pozorovat při reakci jako přechodná hnědá zbarvení koloidní povahy.

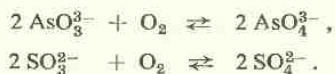
Když k roztoku kyseliny šťavelové přidáme předem ionty Mn^{2+} , nastává oxydace okamžitě již prvními kapkami manganistanu, katalysátor se tvoří přímou oxydaci Mn^{2+} a reakce má rychlý průběh od samého počátku.

V celkovém reakčním schematu redukce manganistanu



musíme předpokládat řadu mezireakcí, vyjadřujících přechody Mn^{VII} přes Mn^{IV} , Mn^{III} až na Mn^{II} . Některá z mezireakcí dává vznik katalysátoru potřebnému pro oxydaci kyseliny šťavelové, aniž se katalysátor projevuje ve výchozích nebo konečných složkách reakce.

Za katalytické reakce pokládáme také *reakce indukované*. Při nich se rychlost základní reakce mění tím, že současně probíhá jiná reakce, která má společnou složku s reakcí základní. Např. roztok arsenitanu sodného se vzdušným kyslíkem neoxyduje nebo jen velmi zvolna. Přidáme-li však k němu siřičitan, který se vzdušným kyslíkem snadno oxyduje na síran, oxyduje se současně také arsenitan.



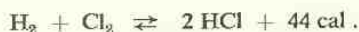
Mechanismus takových spřažených reakcí je složitý. Proto jen schematisujeme průběh indukovaných reakcí, když nazýváme látku, která se účastní obou reakcí (kyslík), *aktor*, látku zrychlující pomalou reakci (SO_3^{2-}) *induktor* a látku, jejíž reakce je zrychlována, *akceptor*. *Indukční faktor* nám potom vyjadřuje rozdělovací poměr koncentrací aktoru mezi induktor a akceptor při průběhu obou reakcí.

Jiným příkladem indukované reakce je oxydace solí manganatých dvojchromanem po přidání arsenitanu. Dvojchroman neoxyduje soli manganaté, při současné oxydaci arsenitanů na arseničnany oxydují se také soli manganaté na manganité.

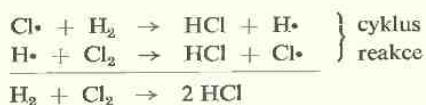
V blízké souvislosti s reakcemi katalytickými a indukovanými jsou *reakce řetězové*. Jsou charakteristické pro reakce molekul. Představy o průběhu reakcí bezprostředním přeskupením vazeb při srážce dvou molekul mohou platit jen ve výjimečných případech. Většinou vyžadují molekulární reakce větších energií (50–100 kcal/mol), než jim může být dodáno prostou srážkou, aby mohlo dojít ke zrušení

kovalentní vazby. Při tom vzniká volný radikál s nepárovým elektronem a značnou reaktivností. Volné radikály reagují s dalšími molekulami tak, že v nich uvolní některou vazbu za vzniku nového radikálu a termodynamicky stálejší molekuly. Nový radikál reaguje s původní inertní molekulou za uvolnění prvotního radikálu a vzniká tak cyklus řetězové reakce, jejímž nositelem jsou volné radikály.

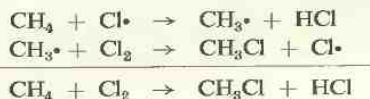
Plynný chlor a vodík v temnu znatelně nereagují, teprve při osvětlení proběhne reakce:



Světlo katalysuje průběh reakce. Jeho působením se štěpí molekula Cl_2 na dva radikály $\text{Cl}\cdot$, které zahajují cyklus řetězové reakce:



Podobně nastává chlorování methanu při osvětlení směsi obou plynů:



Vzniká-li při reakci radikálu s molekulou více nových radikálů než jeden, stávají se všechny iniciátorem dalších reakcí a vznikají řetězce rozvětvené.

Řetězové reakce probíhají s velkou rychlostí a při rozvětvených reakcích o značné aktivitě radikálů se reakce šíří lavinovitě až k explosím. Podobné zjevy známe u jaderných reakcí, z nichž některé vedou k rozštěpení jader atomů za uvolnění velké energie. Některé látky se poměrně snadno rozpadají na radikály, a proto se přidávají k reakční směsi jako *iniciátory* reakce. Reakce končí, když ze soustavy vymizí volné radikály. Vzniká-li reakcí radikálu s molekulou méně aktivní radikál, je reakce brzděna. Takové látky se přidávají ve stopách k reakční směsi jako *inhibitory*. Např. při reakci chloru s vodíkem působí přítomnost malého množství kyslíku zpomalení reakce při osvětlení a zkrácení cyklu, takže nedojde k explosi. Vysvětluje se to vznikem málo aktivních radikálů $\text{HO}_2\cdot$ při interakci vodíkového radikálu s kyslíkem.

Volné radikály mohou ze soustavy mizet také vzájemnou reakcí dvou radikálů za vzniku neaktivní molekuly. Na stěnách nádoby se volné radikály deaktivují, jsou přitahovány k povrchu, kde tvoří labilní, ale při tom neaktivní formace. Tím se vysvětluje vliv objemu a tvaru nádob na reakční rychlosti, který je dlouho znám, ale z hlediska teoretického se stal pochopitelným teprve na základě teorie heterogenní katalysy, která se snaží objasnit pozitivní i negativní aktivity katalysátorů na povrchu pevné fáze.

Řetězové reakce objasňují mechanismus polymerací, chlorování, oxydací a jiných důležitých reakcí. Četné katalytické reakce vykazují příbuznost s reakcemi řetězovými svými mezireakcemi a někteří autoři se domnívají, že i mechanismus iontových reakcí bude třeba studovat z hlediska řetězových reakcí [69]. Spektrografické studium kinetiky oxydace kyseliny šťavelové manganistanem vede k závěru, že jde o autokatalytickou reakci řetězovou, při níž v indukční periodě vznikající meziprodukty Mn^{III} a Mn^{IV} vedou k rychlému vzrůstu reakční rychlosti [70].

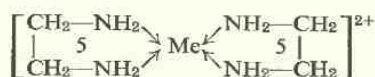
9. Reakce organických činidel [71]

Organická činidla můžeme podle reakčního mechanismu zahrnout do některého z předcházejících reakčních typů. Používá se jich při reakcích acidobasických (indikátory), redoxních i srážecích a nejčastěji spolupůsobí při vzniku komplexních solí. Při tom mohou mít organická činidla funkci zásaditou, kyselou nebo i obojí současně.

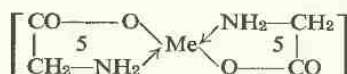
Při reakci pyridinu, chinolinu nebo alkaloidů s jodovizmutitanem se uplatňuje zásaditá povaha organického činidla, tvoří se soli obecného typu $BH[BiI_4]$. Organické kyseliny a fenoly uplatňují zase své kyselé funkční skupiny.

Solí měďnaté za přítomnosti pyridinu a rhodanidu tvoří nedisociované komplexy, rozpustné v chloroformu: $[CuPy_2(SCN)_2]$.

Některé organické molekuly o větším počtu funkčních skupin mohou při tvorbě komplexů zaujímat dvě i více koordinačních míst. Předpokladem je, že obě funkční skupiny nejsou vzájemně příliš vzdáleny, takže mohou vytvořit připojením na centrální atom pěti- nebo šestičetné kruhy, které jsou podle zkušeností nejstálější. Molekula ethylendiaminu nahrazuje při koordinaci 2 molekuly NH_3 , glykokol se váže k centrálnímu atomu jak karboxylovou skupinou, tak aminoskupinou.



I. ethylendiamo-sůl



II. glykokolan

Obecně označujeme tyto kruhy, jejichž článkem je také centrální atom, jako vazby chelátové*) nebo kleškovité [72]. Při tom je lhostejno, o jaký druh vazby jde (I, II). Jsou-li funkční skupiny vzdálenější, než odpovídá možnosti pěti- nebo šestičetných kruhů, jsou vazby volnější a sloučeniny labilnější. Na centrální atom se potom obvykle váže jen jedna z funkčních skupin a molekula zaujímá jen jedno koordinační místo.

*) $\chi\eta\lambda_j^j$ = klepeto.

Samostatnou skupinu, z analytického hlediska velmi důležitou, tvoří sloučeniny typu II, které H. Ley [73] nazval „*vnitřně komplexními solemi*“. Jsou charakterisovány tím, že centrální atom kovu je vázán současně „ionogenně“ i kovalentně na tutéž molekulu nebo radikál. Je to podle představ Wernerových vazba kovu hlavní i vedlejší valencí na tutéž molekulu.

V chelátové vazbě ztrácí „ionogenní“ vazba svůj základní charakter, centrální atom se stává součástí cyklu organické molekuly. Atom kovu je vázán kovalentně k oběma funkčním skupinám organické molekuly, i když jedna z vazeb vznikla spojením elektronu centrálního atomu s elektronem aciskupiny a druhá předáním elektronového páru cykloskupiny. Označování vazby cykloskupiny šipkou je jen formální, naznačuje přechod elektronového páru cykloskupiny při vzniku chelátu. Poněcháváme toto označení pro lepší přehlednost vzniku chelátů a snazší odvozování náboje chelátových iontů.

Pevná vazba centrálního atomu vnitřně komplexních solí se projevuje nepatrnou elektrickou vodivostí a dokonalým maskováním reakcí iontů centrálního atomu. Bývají často špatně rozpustné ve vodě, lépe v organických rozpouštědlech a některé jsou dokonce sublimovatelné bez rozkladu. Tyto vlastnosti připomínají organické sloučeniny a někteří autoři je pokládají za organické heterocykly s jedním kovovým atomem.

V chelátové vazbě zůstává jistý stupeň polarity, způsobený polarisovatelnými atomy, jejich afinitou k elektronům, vlivem centrálního atomu i sousedních skupin. To vede ke zvláštnímu zbarvení některých chelátů. Polarisací vazeb mezi centrálním atomem a adendami lze vysvětlit většinu vlastností chelátů i různé stupně stability, která je určována souborem vlastností kovu, adend, jejich sterickým uspořádáním, indukčními a elektromerními vlivy substituentů a vzájemným působením všech složek molekuly. Hypothese „*vnitřní molekulární disociace*“ chelátů [74], předpokládající disociaci jedné nebo několika vazeb cyklu za vzniku intermolekulárních iontů vedoucích k nové hybridisované vazbě různého charakteru a stability, byla vyslovena na základě empirických zkušeností. Nemá dosud obecnou platnost [832] pro nedostatek fyzikálně chemických podkladů.

Cheláty obecně vznikají, když koordinovaná složka obsahuje ve své molekule dvě nebo více donorových skupin, kterými se může vázat k centrálnímu atomu. Podle počtu vázaných skupin se může tvořit jeden nebo více kruhů a vznikají cheláty bidentální, tridentální, obecně polydentální.

U některých velmi stabilních chelátů (Cu-acetylaceton, komplexy ftalocyaninů, hemů) předpokládáme, že vazba mezi kovem a donorem má charakter dvojné vazby, a mohou se tvořit pěti- a šestičetné cykly s konjugovanými dvojnými vazbami se stabilisujícím efektem podobně jako u molekuly benzenu [75, 880].

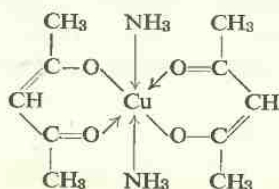
Ve vodíkových můstcích mezi aci- a cykloskupinou zastupuje vodík funkci kovu. Taková vazba podstatně snižuje „kyselost“ tohoto atomu, brání mu v přechodu do funkce protonu. S rostoucí stabilitou vodíkové vazby vzrůstá také stabilita

příslušných chelátů, a tím také citlivost analytických reakcí na nich založených, jak se to jeví např. při reakcích s Ti^{4+} v řadě:

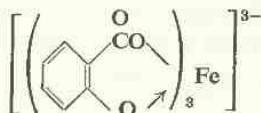
guajakol—pyrokatechin—kyselina chromotropová,

kde citlivost směrem vpravo zřetelně vzrůstá [76].

Chelátovými vazbami nemusí být vaznost centrálního atomu plně vyčerpána. V některých případech může centrální atom vázat ještě další složky do dosažení maximálního koordinačního čísla. Např. měďnatá sůl acetylacetonu může vázat ještě amoniak nebo pyridin:



Vnitřně komplexní vazba může být také složkou stabilního iontu, jak je tomu u železitě soli kyseliny salicylové, která představuje elektrolyt, avšak s vnitřně komplexním aniontem:



Podobných příkladů bychom mohli uvést mnoho a často se s nimi při analytických reakcích setkáváme.

Kombinacemi různých aci- a cykloskupin je možno nalézt činidla vhodná pro určité ionty. Dubský označoval aciskupiny jako solitvorné, cykloskupiny jako komplexotvorné a snažil se jejich kombinacemi vyčerpat možnosti tvorby vnitřních komplexů [77]:

Aciskupiny:



Cykloskupiny:



V každé aciskupině je atom vodíku odštěpitelný jako proton, v každé cykloskupině atom s volným párem elektronů, schopným koordinační vazby.

10. Funkčně analytické skupiny

Kombinacemi různých ligand organických sloučenin v pěti- a šestičetných cyklech s kovovým atomem se dostáváme k řadám chelátů. Některá z kombinací může být pro daný kov analyticky velmi výhodná. Pro jiný kov se osvědčí zase jiná kombinace aci- a cykloskupiny. O tom, zda se kombinace osvědčuje nebo neosvědčuje, rozhoduje povaha skupin, jejich uspořádání v organické molekule, povaha kovu tvořícího chelát a způsob jeho prostorového zaklínění do organické molekuly. Domníváme se, že je zde přímá souvislost s uspořádáním elektronových obalů daného atomu kovu a funkčních skupin, neznáme však dosud zákonitosti a pravidla, která vedou ke zvláštním vlastnostem analyticky důležitých chelátů.

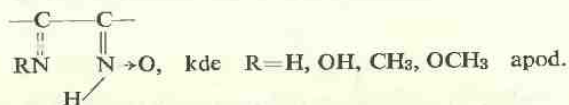
Kulberg [71] nazývá takové analyticky výhodné kombinace funkčních skupin pro určitý kov „*funkčně analytickými skupinami*“, Feigl [71] „*skupinami afinními*“. Poněvadž jde o skupiny, které dávají selektivní, ano i specifické reakce některých iontů, označují je někteří autoři jako skupiny selektivní nebo specifické. Selektivnost reakcí nezáleží jenom na uspořádání funkčních skupin v molekule, ale také na prostředí a reakčních podmínkách.

Z teoretického hlediska nedovedeme selektivnost určitých seskupení pro některé ionty objasnit. Ve většině případů selektivních reakcí organických činidel jsou reakční produkty málo známé a pravidelně vykazují úchytky od normálních vlastností, které jsou základem selektivity reakcí. Tvoří-li kation A se sloučeninou B novou sloučeninu AB, pak příbuzný kation A' má tvořit podobnou sloučeninu A'B, která se liší svými vlastnostmi od AB ve stejném poměru jako kation A od A'. Činidlo B je v tomto případě činidlem skupinovým. Jsou-li však vlastnosti A'B podstatně rozdílné od AB, je to nepravidelnost, která je podstatou selektivnosti reakce.

Ze zkušenosti známe řadu funkčně analytických skupin, které se vyznačují selektivní reaktivností s některými ionty. Jsou cenným a celkem spolehlivým empirickým vodítkem pro přehled organických činidel i pro předvídaní jejich reakcí s jednotlivými ionty. Teoretický základ dosud chybí. Rozmanitost reakcí organických činidel nedovoluje jednotně a obecně vysvětlit všechny jejich zvláštnosti a Kulberg soudí, že „každý typ reakce musí mít vlastní teorii“ [71].

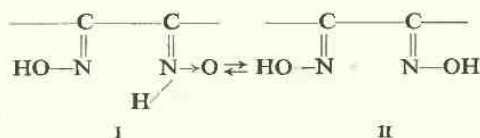
Dnes již známe většinu reakcí různých kombinací funkčních skupin s jednotlivými kationty. Uvedeme z nich pouze nejdůležitější funkčně analytické skupiny s vysloveně selektivními reakcemi:

1. Oxim-iminoskupina v seskupení

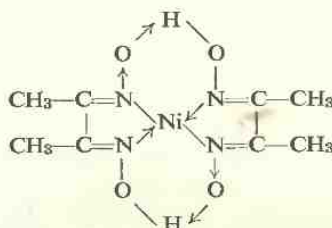


dává s ionty Ni^{2+} ve slabě amoniakálním prostředí nerozpustné červené krystalické soli. Hlavním představitelem skupiny je dimethylglyoxim, označovaný jako Čuga-

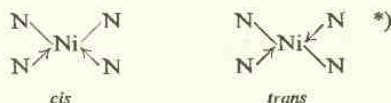
jevovo činidlo [78]. Představuje speciální případ hořejšího seskupení, kde $R = OH$. Ze strukturních forem α -dioximů, k nimž patří Čugajevovo činidlo, je to forma I, která má funkčně analytický význam pro Ni^{2+} :



Kov je při vzniku soli vázán přímo na atomy dusíku [78a]. Forma II s oběma oximovými skupinami stejně uspořádanými nemá pro reakci Ni^{2+} význam. Nikelnatá sůl dimethylglyoximu má podle Bradyho [79] konstituci:



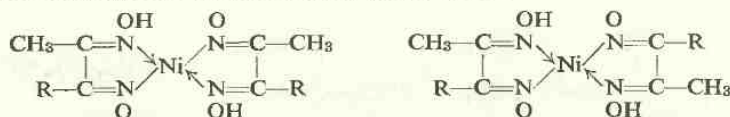
Tato konstituce Ni -soli naznačuje nemožnost valenčních *cis-trans*-isomerů:



Dimethylglyoxim dává v *neutrálním nebo slabě alkalickém prostředí specifickou reakci s ionty Ni^{2+}* , vzniká červená nerozpustná sraženina $Ni(DH)_2$.*) Podobně reaguje s Ni^{2+} většina α -dioximů této struktury:

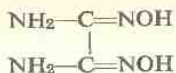
benzildioxim:	$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{---C=NOH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{---C=NOH} \end{array} $	červ. sr. (Atack [80])
methylbenzoylglyoxim:	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{---C=NOH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{---CO---C=NOH} \end{array} $	červ. sr. (Hanus [81])
α -furildioxim:	$ \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_3\text{O---C=NOH} \\ \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{O---C=NOH} \end{array} $	červ. sr. (Soule [82])

*) Sugden (85) připravil *cis-trans*-isomery jiného druhu:

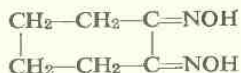


**) Dimethylglyoxim $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2$ se 2 odštěpitelnými protony se zkráceně označuje DH_2 .

oxalendiamiddioxim:

or. sr.
(Čugajev [83])

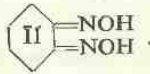
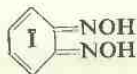
1,2-cyklohexandiondioxim:

červ. sr.
(Wallach [84])*)

Všechna tato činidla jsou použitelná pro dokazování Ni^{2+} . Nejužívanější je původní Čugajevův dimethylglyoxim (diacetyldioxim).

Ve slabě kyselém prostředí zřed. kyseliny chlorovodíkové dává dimethylglyoxim žlutou krystalickou sraženinu s ionty Pd^{2+} , složení $\text{Pd}(\text{DH})_2$. Reakce je v tomto prostředí specifická pro Pd^{2+} . Konečně v amoniakálním prostředí dává velmi charakteristickou reakci s Fe^{2+} , tvoří se krásně červené roztoky $(\text{DH})_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2$. Obě tyto reakce nejsou překážkou specifičnosti Čugajevovy reakce na nikl, reakční prostředí i produkty jsou podstatně rozdílné.

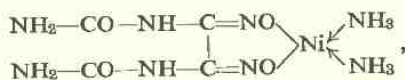
Specifičnost reakcí α -dioximů mizí u aromatických dioximů (I), které dávají s většinou kovových iontů žlutohnědé sraženiny. Specifičnost se znovu projevuje u alicyklických α -dioximů (II), jako je např. cyklohexandiondioxim [84].



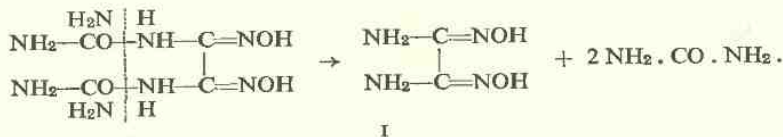
Oximové skupiny vicinálních dioximů se chovají při tvorbě vnitřně komplexních solí různocenně, představují ve slabě alkalickém prostředí jednosytné kyseliny. Přes blízké disociační konstanty ($\text{p}K_1 = 10,6$, $\text{p}K_2 = 11,9$) [86] je diacetyldioxim schopen tvořit soli druhého stupně pouze v silně alkalickém prostředí [87], [88]. Lze to vysvětlit stabilitou vodíkových můstků při tvorbě nikelnatých solí ve slabě alkalickém prostředí, což potvrzuje posun absorpčního maxima vazby O—H v infračervené oblasti [89]. Soli typu NiD nelze proto připravit ve slabě alkalickém prostředí.**)

*) Označuje se jako „nioxim“, novější 1,2-cykloheptandiondioxim jako „heptoxim“. Obě činidla jsou rozpustná ve vodě.

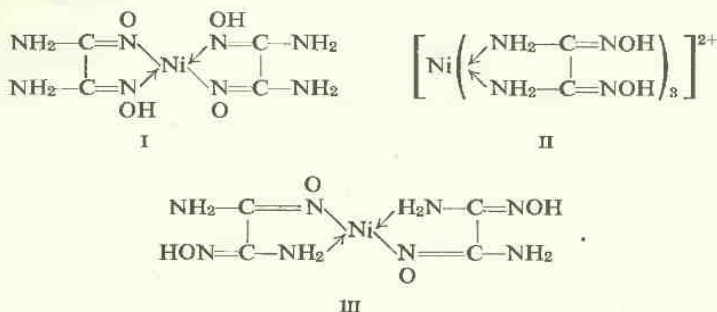
**) Feiglova domnělá Ni-sůl oxalendiuramiddioximu o formulaci



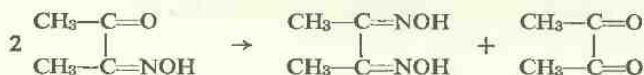
která je v rozporu s těmito poznatky [91], byla identifikována jako známá sůl oxalendiamiddioximu (I) normálního složení, když bylo zjištěno štěpení činidla v amoniakálním prostředí na močovinu a oxalendiamiddioxim [92]:



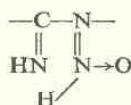
Vzájemný vliv obou oximových skupin se velmi zřetelně projevuje u oxalendiamiddioximu, který ve slabě alkalickém prostředí snadno tvoří vnitřně komplexní sůl I, v kyselém prostředí rozpustnou modrou sůl II, netvoří však soli typu III [90].



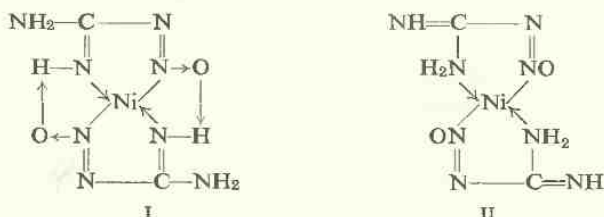
Poznámka: Stabilita Čugajeovy soli je dobře patrná z reakce diacetylmonoximu s Ni^{2+} v amoniakálním prostředí. Při reakci se zvolna vyvíjí červená krystalická sraženina [93], ta však není soli monoximu, který nemá funkčně analytickou skupinu pro tuto reakci, ale Čugajeovou soli dioximu [94]. V reakčním mechanismu dochází k disproportionaci monoximu na dioxim a diacetyl:



Iminooximovou skupinu pro nikl obsahuje také isonitrosoguanidin [95]:



Jeho nikelnatá sůl má analogické vlastnosti jako Čugajeova sůl a má konstituci I, nikoliv konstituci II, neboť u aminooximů jsou známy pouze zásadité soli nikelnaté neurčitého složení [96].

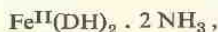


Nikelnatá a paladnatá sůl dimethylglyoximu jsou isomorfní [97], lze připravit jejich směsné krystalky. Podstatný rozdíl je pouze v jejich stálosti při různém pH. Měďnatá a kobaltnatá sůl, $\text{Cu}(\text{DH})_2$ a $\text{Co}(\text{DH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, které vznikají ve slabě

alkalickém prostředí, jsou rozpustné ve vodě, a nejsou-li přítomny v příliš velkých koncentracích, nepřekážejí reakci solí nikelnatých.

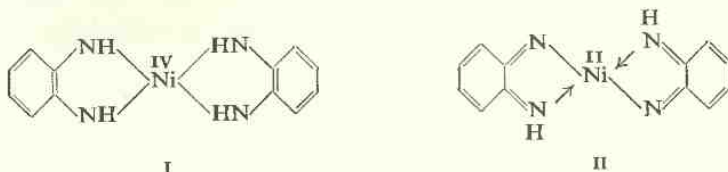
Iminooximová skupina je velmi charakteristickou funkční skupinou a *dává ve slabě amoniakálním prostředí specifickou reakci s Ni^{2+} , ve slabě kyselém prostředí s Pd^{2+} .*

1,2-Dioximy jsou selektivním činidlem pro Fe^{2+} v amoniakálním prostředí, dávají intenzivně červené roztoky. U diacetyldioximu připisujeme červené sloučenině železnaté složení



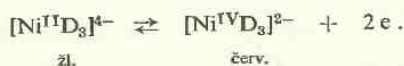
které bylo potvrzeno přípravou železnaté soli cyklohexandiondioximu. Z kyselých roztoků připravená sůl měla po vysušení ve vakuu složení $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OxH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}^*$ a snadno se rozpouštěla v amoniaku i v pyridinu [98].

Zvláštní selektivita di-iminoskupin pro Ni^{II} a Pd^{II} se jeví také při reakci *o-fenylen-diaminu*, který tvoří fialovou sůl nikelnatou a modrou sůl paladnatou. Fialové a rychle hnědnoucí roztoky dávají ještě soli kobaltnaté, sůl platnatá je velmi nestálá. Nikelnatá i paladnatá sůl jsou krystalické sloučeniny, isomorfní, nerozpustné v amoniaku a ve zřed. roztocích alkalických hydroxydů, v kyselinách dávají červenohnědé roztoky, oxydují jodidy na jod, neoxydují však benzidín na benzidinovou modř. V literatuře se traduje nepodložený názor, že jde o nikličitou sůl (I) [99]. Správnější, vlastnostem soli odpovídající je formulace nikelnaté soli *o*-chinondiiminu (II) [100]:



V silně alkalickém prostředí (0,5 až 8N-NaOH) ionisuje dimethylglyoxim po roztržení vodíkového můstku jako dvojsytná kyselina, tvoří ionty D^{2-} a soli typu $\text{DNa}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ [88]. Za přítomnosti niklu vznikají žluté roztoky, z nichž lze izolovat krystalické komplexní sloučeniny typu $[\text{DNi}(\text{OH})_2\text{NiD}]^{2-}$ a $[\text{NiD}_2]^{2-}$ [88a]. Jednoduchý komplex NiD se dosud nepodařilo připravit. Při přebytku dimethylglyoximu byla ve žlutých roztocích zjištěna přítomnost aniontu $[\text{NiD}_3]^{4-}$ [900].

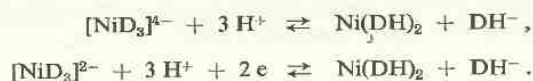
Žluté roztoky alkalickonikelnatých komplexů jsou stále jen v silně alkalickém prostředí (8N-NaOH). V prostředí 0,5 až 4N-NaOH se zvolna oxydují již vzdušným kyslíkem, rychle oxydačními činidly na intenzivně červené roztoky alkalickonikličitého komplexu [900] podle reakce



*) OxH = radikál oximu.

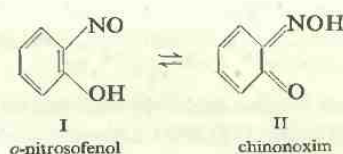
Reakce je vratná. Redukcí červených roztoků (cínatanem, hydrazinem aj.) v inertní atmosféře dostaneme zpět žluté roztoky $[\text{NiD}_3]^{4-}$. Dva negativní náboje červeného komplexu nikličitého lze dokázat elektroforezou nebo potenciometrickým sledováním redukce.

Při neutralisaci žlutých i červených alkalických roztoků kyselinami nebo při jejich zředění vodou se vylučuje Čugajevova sůl $\text{Ni}(\text{DH})_2$.*)

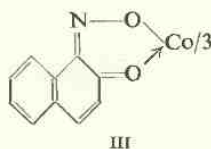


Červené roztoky dimethylglyoximátonikličitanu mají význam pro dokazování stop niklu za přítomnosti oxydačních činidel, která ruší Čugajevovu reakci.

2. *o*-Nitrosofenoly jsou v tautomerní formě chinonoximové (II) činidlem pro soli kobaltu, s nimiž dávají červenohnědé sraženiny solí kobaltitých.



Sraženiny se vylučují z neutrálního prostředí, jsou však po utvoření nerozpustné i ve zřed. minerálních kyselinách. Hlavním činidlem této skupiny je α -nitroso- β -naftol, navržený Iljinskím a Knorrem již r. 1885 [14]. Tvoří kobaltitou sůl III.

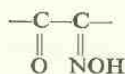


V kyselém prostředí převládá forma nitrosofenolická a sraženina se netvoří. V neutrálním nebo slabě alkalickém prostředí přecházíme k formě chinonoximové, schopné srážet sůl kobaltitou [101], která je po vyloučení již nerozpustná v kyselinách. V alkalickém prostředí sráží činidlo většinu kationtů těžkých kovů. Kolthoff a Langer [102] se domnívají, že nejde o oxydaci na Co^{III} , nýbrž o složitější sůl kobaltnatou. Tvorba kobaltnaté soli je pravděpodobná pouze v kyselém nebo neutrálním prostředí. V alkalickém roztoku však vzniká chinonoxim, který oxyduje sůl

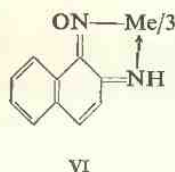
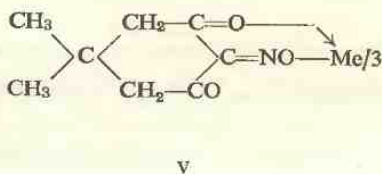
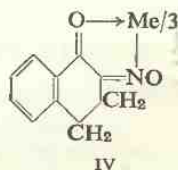
*) V učebnicích je stále ještě uváděna oxydovaná forma Čugajevovy soli jako $(\text{DH})_2\text{Ni}^{\text{IV}}\text{O}$ [99]. Tato sloučenina domněle vznikla při pečlivé neutralisaci alkalických roztoků oxydovaných kyslíčnickem olovičitým, což nemohlo být potvrzeno [88]. Rovněž názory, že jde o nikelnaté nebo niklité soli oxydovaného dimethylglyoximu [481], nejsou plně podloženy.

kobaltnatou na kobaltitou $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_2)_3$, jež se podstatně liší od kobaltnaté i nikelnaté soli $[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_2)_3]^-$ nerozpustností ve zřed. minerálních kyselinách [885].

Isonitrososloučeniny v seskupení

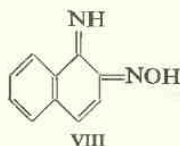
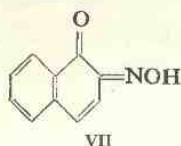


na alifatickém řetěze (benzilmonoxim [898], furilmonoxim [904]) srážejí také charakteristické hnědé Co^{III} -soli. Diacetylmonoxim dává hnědé roztoky. Podobně jako 1-nitroso-2-naftol reagují také 2-isonitroso-1-ketotetralin (IV) [103] a isonitrosodimedon (V) [104].



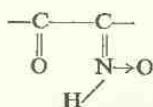
Hnědé kobaltité soli těchto činidel jsou stálé ve zřed. minerálních kyselinách i v amoniaku, rozpouštějí se v pyridinu a v organických rozpouštědlech. Reakce nejsou specifické pro kobalt, podobné sraženiny dávají také ionty Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pd^{2+} , Ni^{2+} .

Funkční isonitrosochinonová skupina může být na aromatickém jádře nahrazena skupinou isonitrosoiminovou. 1-Nitroso-naftylamin (VI) nebo 2-nitroso-naftylamin (VIII) reagují se solemi kobaltnatými podobně jako 1-nitroso-2-naftol nebo 2-nitroso-1-naftol (VII) [105].

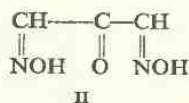
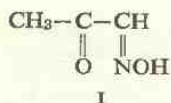


U alifatických sloučenin má oximiminová skupina jinou funkci, dává specifickou reakci s Ni^{2+} (Čugajevova reakce).

3. Alifatické isonitrosoketony

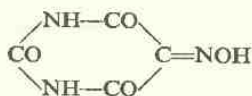


reagují specificky s Fe^{2+} za vzniku intenzivně modrých roztoků ("iron blue"). Modré zbarvení lze vytřepat do organických rozpouštědel. Základním představitelem této skupiny je isonitrosoaceton (I) a diisonitrosoaceton (II) [113, 921],

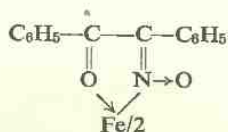


kteřé nedávají charakteristickou reakci s Co^{2+} . Jiné alifatické monoximy 1,2-diketonů dávají rovněž modré roztoky s Fe^{2+} , současně však reagují se solemi kobaltnatými. Aromatické *o*-nitrosofenoly reagují se solemi kobaltnatými, nedávají však modré roztoky se solemi železnatými. Z toho se usuzuje, že pro reakci solí železnatých je třeba, aby karbonylová skupina v sousedství oximové skupiny byla enolisovatelná [922].

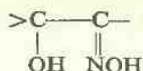
Kyselina violurová (5-isonitrosobarbiturová)



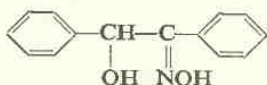
dává se solemi železnatými modré roztoky, v nichž byl zjištěn poměr 1 Fe : 2 činidlům [893]. U benzilmonoximu předpokládáme vznik komplexu:



4. A. Acyloinoximy

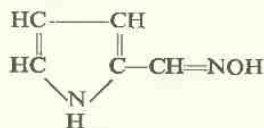


jsou specifickým činidlem pro Cu^{2+} , s nimiž dávají zelené sraženiny. Hlavním činidlem této skupiny je Feiglův benzoinoxim, označovaný jako „kupron“ [106]:



Zelená sraženina Cu-solí obsahuje na každý Cu-atom jednu molekulu činidla a přitom je špatně rozpustná ve zřed. amoniaku, což nasvědčuje koordinačnímu nasycení centrálního atomu mědi. Za zvláštních podmínek se tvoří také soli Co, Ni, Pt, Pd, avšak s poměrem kovu k činidlu 1 : 2 a zcela odchylných vlastností [107].

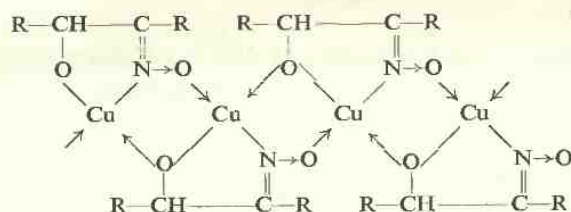
Podobné zelené amorfni sraženiny měďnaté soli o poměru 1 Cu : 1 činidlu dává pyrrol- α -aldoxim a jeho substituční deriváty [108]:



Konstituce měďnaté soli benzoinoximu dosud není rozřešena. Zvláštní poměr komponent a vysoká selektivnost pro měď vybočují z běžných představ vzniku

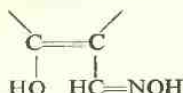
komplexních sloučenin u acyloinoximů. Feigl [106] se domnívá, že acyloinoximy reagují výjimečně s mědí jako dvojsytné kyseliny a že koordinační nasycenost mědi, vyjádřená nerozpustností ve zřed. amoniaku, je způsobena u benzoinoximu koordinační vazbou benzenových jader. Dubský [109] předpokládá normální tvorbu diol-soli měďnaté. Oba názory jsou však v rozporu s některými skutečnostmi, nevystihují zvláštní chování měďnatých solí při reakci s acyloinoximy. O stechiometrickém složení měďnaté soli benzoinoximu svědčí její použití při mikrogravimetrickém stanovení mědi [110].

Za nej přijatelnější pokládáme názor, že u měďnaté soli acyloinoximů jde o řetězové polymery [777],

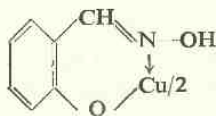


v nichž centrální atomy mědi jsou chráněny velikostí skupiny R před působením amoniaku stericky. Tato formulace je v soulase se složením sraženin, s jejich nerozpustností ve zřed. amoniaku, je-li $R > C_4$, s jejich amorfním stavem i jinými vlastnostmi.

4. B. *o*-Hydroxyaldoximy



Hlavním činidlem této skupiny je *salicylaldoxim*, který reaguje ve slabě kyselém prostředí s ionty Cu^{2+} za vzniku světle žluté sraženiny, nerozpustné ve zřed. kyselině octové (Ephraim [111]):



Složení i vlastnosti této soli jsou zcela odlišné od solí acyloinoximů.

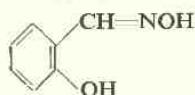
V prostředí zředěné kyseliny chlorovodíkové sráží činidlo pouze Cu^{2+} a Pd^{2+} . V neutrálním nebo alkalickém prostředí se selektivnost činidla ztrácí a sráží se řada jiných solí.

Ostatní činidla této řady (2-naftol-1-aldoxim, *o*-vanilinoxim, chinacetofenonoxim aj.) obsahují vesměs fenolickou skupinu v *orto*-poloze* ke skupině aldoximové a tvoří zcela regulérní vnitřně komplexní soli, z nichž pouze sůl měďnatá se odlišuje

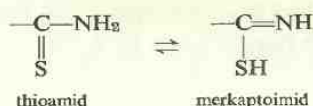
od ostatních špatnou rozpustností ve zřed. kyselině octové. Funkční skupiny jsou vázány na aromatické jádro a podstatně se liší od skupiny acyloinoximové, i když formální podobnost obou funkčních skupin lze vidět v uspořádání:



Vlastnosti měďnatých solí obou funkčních skupin jsou tak rozdílné, že obě reakce nelze vzájemně srovnávat. Za funkčně analytickou skupinu zde nutno pokládat v soulase s názorem Feiglovým [112] seskupení:



5. *Thioamidy*, schopné tvořit tautomerní merkaptoidoformu, reagují s Bi^{3+} za vzniku intensivně žlutých roztoků.



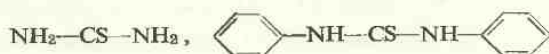
Reakce je selektivní, žluté roztoky dávají pouze Bi^{3+} , Sb^{3+} (méně intensivní) a TeO_3^{2-} [695]. Základními činidly jsou *thiomočovina* a *rhodanidy* [114, 634], jejichž koncentrované roztoky dávají ve slabě kyselém prostředí s Bi^{3+} intensivně žluté roztoky. U thiomočoviny jde pravděpodobně o reakci merkaptoidu, protože acylováním se stává reakce negativní [256].



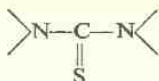
Ze žlutých roztoků jsou však isolovatelné sloučeniny složení $\text{Bi (thiomočovina)}_3\text{X}_3$, které tvoří žlutou a červenooranžovou modifikaci téhož složení [115]. U rhodanidů lze rovněž předpokládat tautomerisaci:



Thiomočovina a její deriváty dávají se solemi ruthenitými červenofialové až modré roztoky [117] a s kyslíčkem OsO_4 růžové až červené roztoky [118]. Hlavními činidly jsou thiomočovina a difenylthiomočovina:

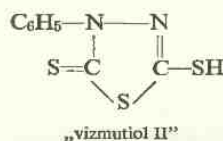
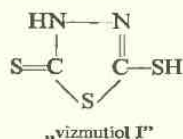


s funkční skupinou:

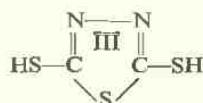
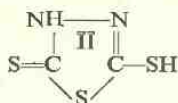
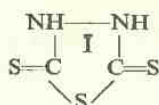


Teluričitany dávají s thiomocovinou v kyselém prostředí intenzivně žluté roztoky [119].

Dimerkaptothiobiazol má kombinaci dvou thiokarbonylových skupin a dává se solemi vizmutitými i v kyselém prostředí červené sraženiny [116]. Běžné kationty dávají světle zbarvené sraženiny, z nichž nejstálější je světle hnědá sůl mědi. Žádný z kationtů však netvoří tak intenzivně červené sraženiny jako Bi^{3+} . Pro toto nápadné zbarvení, které dovoluje rozpoznání Bi^{3+} i za přítomnosti ostatních kationtů, užívá se činidla pod názvem „vizmutiol I“ nebo „vizmutiol II“, který je fenylderivátem základního činidla.



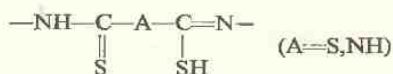
Studium reakcí řady sloučenin s různými obměnami funkčních skupin a složení vznikajících produktů nasvědčují tomu, že ze tří tautomerních forem dimerkaptothiobiazolu reaguje forma II.



Červená sraženina vizmutité soli může mít podle podmínek srážení různé složení:



kde Dt je radikál dimerkaptothiobiazolu. Z prostředí 0,1N-HCl vzniká jednotnější sraženina složení $(\text{Dt})_3\text{Bi}$ [886]. Červené sraženiny dává s činidlem také Pd^{2+} . Za funkčně analytickou skupinu pokládáme zde seskupení:



6. Arsinová skupina

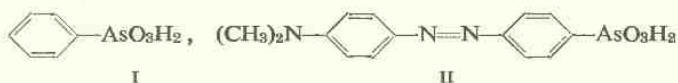


je funkčně analytickou skupinou iontů *zirkonia*, s nimiž dává sraženiny nerozpustné i v prostředí zřed. minerálních kyselin [120]. Reakce souvisí se špatnou rozpustností

arseničnanu zirkonia a je zesilována přibráním organické komponenty, zvláště aromatického jádra. Vznikají normální soli

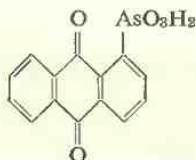


které podle povahy aromatického zbytku (Ar) jsou buď bílé, nebo zbarvené. Nejjednodušším činidlem tohoto typu je *kyselina fenylarseničná* (I), barevným



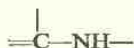
činidlem je *kyselina p-dimethylaminoazobenzenarseničná* (II), dávající hnědé sraženiny solí zirkoničitých [121].

Podobně jako Zr^{IV} reagují Sn^{IV} a Hf^{IV} . Citlivým činidlem na Sn^{IV} je kyselina anthrachinon-1-arseničná [122]:

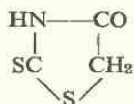


Pro kvantitativní srážení Zr^{4+} a Sn^{4+} se užívá nejčastěji kyseliny *p*-hydroxyfenylarseničné $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_3\text{H}_2$ [123].

7. Iminoskupina v atomovém seskupení



tvoří i ve slabě kyselém prostředí špatně rozpustné stříbrné soli substitucí vodíku iminoskupiny. Základním činidlem této skupiny je *rhodanin* [124],

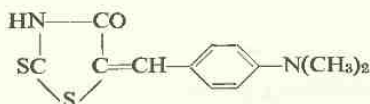


dávající ve slabě kyselém prostředí nerozpustnou krystalickou sůl stříbrnou. Jeho funkční skupinou je podle Dubského [125] skupina:



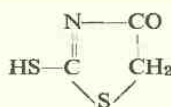
Na filtračním papíře vykazuje rhodanin v u. f. světle intenzivní fluorescenci, která se mění při tvorbě solí. V kvalitativní analýze se používá kondenzačního produktu

rhodaninu s *p*-dimethylaminobenzaldehydem; je zbarven červeně a lépe se hodí pro kapkové reakce. Je to *p*-dimethylaminobenzylidenrhodanin složení [124]:

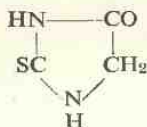


Podobně jako Ag^+ ionty reagují soli Hg_2^{II} , Cu^I , Au^I , Pt^{II} , Pd^{II} , takže reakce nelze použít pro rozlišování stříbra ve skupině drahých kovů, což velmi omezuje její praktický význam [126].

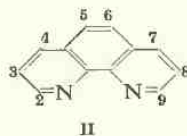
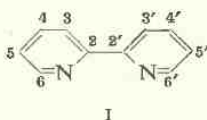
V neutrálním nebo alkalickém prostředí ztrácí rhodanin selektivnost a reaguje s většinou kovů v tautomerní merkaptiformě



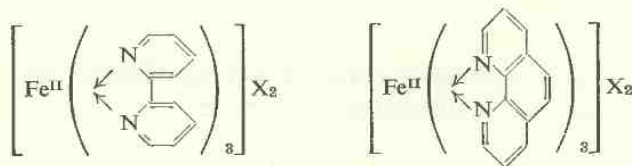
Podobně jako rhodanin reaguje 2-thiohydantoin [833], který má tutěž funkčně analytickou skupinu:



8. 2,2'-Dipyridyl (I) nebo 1,10-fenantrolin (II) dávají intensivně červené roztoky solí železnatých, stále i ve zředěných kyselinách (Blau [127]).



Tvoří soli:



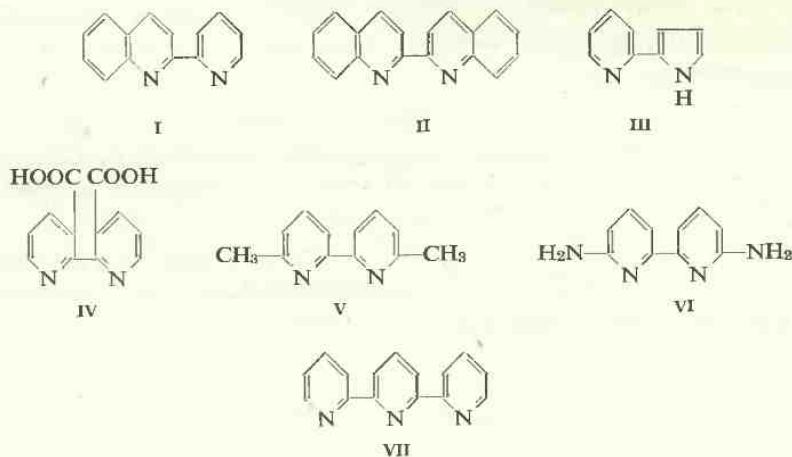
Reakce je velmi selektivní a citlivá pro Fe^{2+} . Červených roztoků obou železnatých solí se užívá jako redoxních indikátorů, železité soli vzniklé oxidací železnatých komplexů jsou zbarveny modravě.

Stabilita červených železnatých solí je připisována optimálnímu prostorovému uspořádání organických molekul kolem centrálního atomu. Nejcitlivějším činidlem pro Fe^{2+} je v této skupině „terosol“, 2,6-bis[4-methylpyridyl]-4-fenylpyridin, a 4,4',4''-fenylterpyridin, nazývaný „terosit“,



které tvoří stabilní cheláty o vysokém molekulárním extinkčním koeficientu, 26 400 a 30 200.

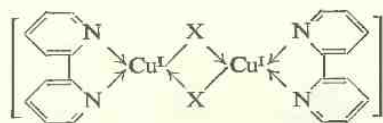
Deriváty 2,2'-dipyridylu se substituenty v polohách 6,6' a deriváty 1,10-fenanthrolinu substituované v polohách 2,9 s dvojmocným železem nereagují. Všechny tyto sloučeniny však dávají se solemi měďnatými po redukci hydroxylaminem purpurově červené roztoky solí měďných, např. α,α' -chinolylpyridin (I), α,α' -dichinolyl (II) [129], α,α' -pyridylpyrrol (III) [130] a substituované deriváty α,α' -dipyridylu (IV, V, VI) [131], terpyridyl (VII) [128].



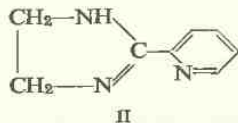
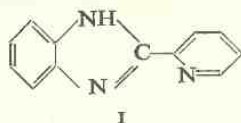
Základním činidlem této skupiny je α,α' -dichinolyl (II), označovaný jako „cuproin“ [132]. Dává purpurově červené roztoky solí měďných, které lze vytřepat do organických rozpouštědel. Obecně lze použít k reakci těchto derivátů 2,2'-dipyridylu, které nereagují s ionty Fe^{2+} , takže reakce se nepřekrývají.

Odlišné chování těchto derivátů s Fe^{2+} je připisováno sterickému vlivu substituentů, které vytáčejí pyridinová jádra z roviny symetrie. Tento sterický vliv spolu s poklesem elektronové hustoty na atomech dusíku a s elektromerním vlivem substituentů jsou pokládány za příčinu nestability chelátů dvojmocného železa.

Za přítomnosti halogenidů, rhodanidů nebo kyanidů dávají soli měďnaté s dipyridylem krásně krystalující soli jednomocné mědi, které se vylučují jako hedvábně lesklé růžově červené šupinky a mají obecné složení [133]:

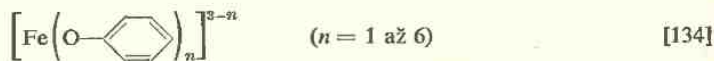


Funkční skupina dipyridylu pro Fe^{II} je zachována u pyridylderivátů imidazolů, 2-(2-pyridyl)benzimidazolu (I) a 2-(pyridyl)imidazolinu (II), které dávají purpurově červené roztoky s Fe^{2+} a žlutooranžové roztoky s Cu^{I} [133a], takže lze soudit na podobné prostorové poměry jako u dipyridylu nebo fenanthrolinu:



9. *Fenoly* dávají řadu charakteristických barevných reakcí, kterých se analyticky běžně používá. Reakce fenolů jsou většinou založeny na vzniku komplexních sloučenin, nebo na oxydaci fenolů. V některých případech se oba reakční typy kombinují a poměry jsou složité.

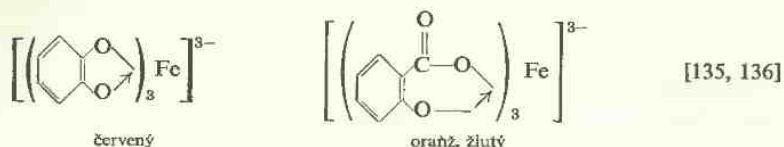
Fenolická skupina je obecně *funkčně analytickou skupinou pro Fe^{3+}* , vznikají barevné roztoky. Přítomnost další kyslíkaté skupiny (OH , CHO , COOH) v *o*-poloze prohlubuje zbarvení i stabilitu vznikajících komplexů. Dostáváme roztoky žluté, červené až modré. Zbarvení roztoků a složení tvořících se komplexů závisí nejen na použitém fenolu, ale také na koncentraci reagujících složek a na pH roztoků. U jednoduchých fenolů byla spektrofotometricky i potenciometricky prokázána postupná tvorba komplexů obecného typu:



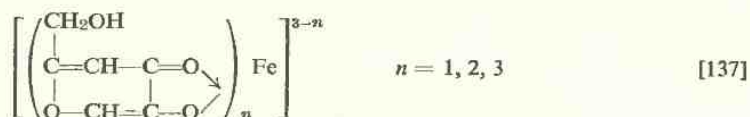
Charakteristické jsou reakce pyrokatechinu nebo „tironu“ (dvojsodné soli kyseliny pyrokatechin-3,5-disulfonové) a kyseliny salicylové nebo rozpustnější kyseliny 5-sulfosalicylové. Pyrokatechin dává s Fe^{3+} při $\text{pH} = 1-3$ modrozelené roztoky, přecházející při $\text{pH} = 3-5$ ve fialové a v alkalickém prostředí v intenzivně červené. Kyselina salicylová dává s Fe^{3+} v kyselém prostředí fialově červené roztoky, při $\text{pH} = 3-5$ rumělkově červené a v alkalickém prostředí oranžově žluté. V obou případech vznikají postupně komplexní ionty:



kde R označuje příslušný zbytek pyrokatechinu nebo kyseliny salicylové. Nejstabilnější z těchto komplexů jsou typy $[\text{FeR}_3]^{3-}$, vznikající v alkalickém prostředí:

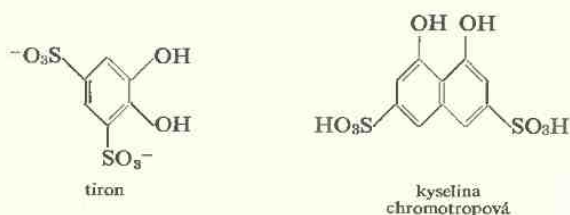


Podobně jako fenoly reagují s Fe^{3+} některé hydroxy- γ -pyrony. Kyselina kojová (5-hydroxy-2-hydroxymethyl- γ -pyron) dává v mezích pH 1–7 červené až oranžové roztoky, v nichž lze fotometricky sledovat stupňovitou tvorbu komplexních solí typu:



Nasvědčuje to značné polaritě vazby $\text{Fe}-\text{O}$ jako u fenolů. Podobně reaguje s Fe^{3+} maltol (2-methyl-3-hydroxy- γ -pyron) a kyselina mekonová (2,6-karboxy-3-hydroxy- γ -pyron) [138].

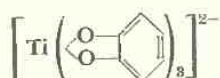
Orto- a peri-difenoly dávají s Ti^{4+} ve slabě kyselém, neutrálním nebo slabě alkalickém prostředí oranžové nebo červené roztoky. Nejběžnějšími činidly jsou pyrokatechin [139] nebo jeho sulfonovaný derivát „tiron“ [140] a kyselina chromotropová [141].



Také kyselina salicylová [142] a jiné *o*-hydroxykarbonové kyseliny reagují s Ti^{4+} za vzniku intensivně žlutých nebo oranžově žlutých roztoků. Ve všech těchto případech lze fotometricky sledovat stupňovitou tvorbu většího počtu komplexních iontů v závislosti na pH roztoku a na koncentraci činidel [143].

Při reakci kyseliny chromotropové se solemi titaničitými se mohou podle podmínek tvořit různé komplexy o poměru 1 Ti na 1–4 molekuly činidla [53]. U pyrokatechinu vzniká ve slabě kyselém prostředí oranžově žlutý komplex o poměru 1 Ti : 1 R, při vyšším pH přechází v komplex o poměru 1 Ti : 2 R a při pH = 5,4 se

tvoří stabilní žlutý komplex o poměru 1 Ti : 3 R, který Rosenheim [144] formuluje jako

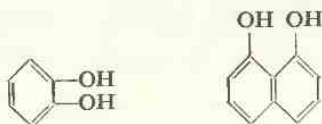


Protože titan je v roztocích o $\text{pH} > 2$ ve formě iontu TiO^{2+} , je pravděpodobnější formulace těchto komplexů jako $[\text{TiOR}]$, $[\text{TiOR}_2]^{2-}$, $[\text{TiOR}_3]^{4-}$. Při tlumení roztoků octanem sodným se tvoří také směsné acetátokomplexy a poměry v roztoku jsou složitější.

Další hydroxyskupina na aromatickém jádře nemá podstatný vliv na reakce Ti^{4+} . Pyrogallol [145] a kyselina gallová [146] reagují s Ti^{4+} ve slabě kyselém prostředí podobně jako pyrokatechin.

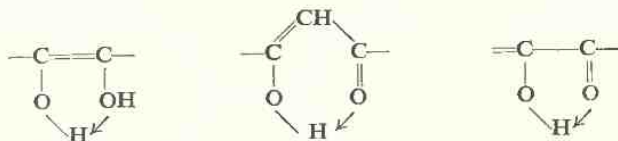
Při methylaci jedné z fenolických skupin (guajakol) zůstává reakce s Ti^{4+} pozitivní, při methylaci obou fenolických skupin reakce Ti^{4+} zaniká. Také bylo pozorováno, že vodíkový můstek obou fenolických skupin má značný vliv na citlivost reakce [143].

Z těchto poznatků plyne, že za funkčně analytickou skupinu pro titan lze pokládat *orto*-difenoly a *peri*-difenoly:



Jedna z obou fenolických skupin může být zastoupena skupinou karboxylovou.

Protože také alifatické *endioly* (kyselina askorbová [147], kyselina dihydroxymaleinová), *1,3-diketony* (acetylaceton) a *hydroxyderiváty γ -pyronů* (kyselina kojová, mekonová) reagují s Ti^{4+} za vzniku žlutých nebo oranžově žlutých roztoků, je nutno pokládat za funkčně analytické skupiny pro titan také skupiny:



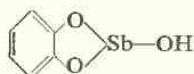
Ve slabě kyselém nebo v neutrálním prostředí reagují *o*-difenoly také s U^{VI} , V^{V} , Mo^{VI} , Nb^{V} , Ta^{V} , Ce^{IV} a vznikají žluté až červenofialové roztoky [949]. Jde většinou o ionty s elektronovou konfigurací 8, které jsou obecně charakterisovány tendencí vytvářet polární vazby $\text{Me}-\text{O}$.

Většina reagujících iontů snadno přechází do několika valenčních stupňů, nejde však o reakce zjevného oxidačního typu, jak dokázal Kuzněčov [74], nýbrž o vznik komplexních sloučenin. Reakce Ti^{4+} v prostředí konc. kyseliny sírové

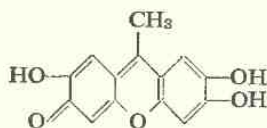
s jednoduchými i vícemocnými fenoly vedou ke vzniku oranžových, červených a fialových roztoků. V prostředí konc. kyselin nelze předpokládat vznik jednoduchých komplexních sloučenin jako ve slabě kyselých nebo neutrálních roztocích, reakční poměry jsou daleko složitější.

Většinou jsou barevné změny při reakcích fenolů v prostředí koncentrovaných kyselin připisovány chinoidním formám činidel [148]. Pyrokatechin, hydrochinon, thymol reagují s Ti^{4+} v prostředí konc. kyseliny sírové v poměru 1 : 1 [149], kyselina chromotropová v poměru 1 : 1 až 1 : 1,5. Ti^{3+} nedává zbarvení ani v konc. kyselinách, ani v prostředí bezvodého alkoholu nebo dioxanu. Zbarvení nejsou také vytřepatelná do polárních rozpouštědel, jako je amylalkohol nebo dioxan. U kyseliny chromotropové bylo zjištěno, že intenzivně červené zbarvení, vznikající při reakci s Ti^{4+} v prostředí konc. kyseliny sírové je identické se zbarvením, které dává kyselina chromotropová s CrO_4^{2-} v prostředí $2\text{N-H}_2\text{SO}_4$ nebo s Cu^{2+} , UO_2^{2+} v prostředí amoniakálním [53].

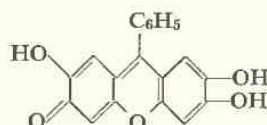
o-Difenoly dávají s Sb^{3+} bílé krystalické sloučeniny poměrně málo rozpustných solí. Rovněž soli Bi^{3+} jsou málo rozpustné. Malá rozpustnost antimonitých solí *o*-difenolů nalezla analytické použití v základní reakci srážení Sb^{3+} ve slabě kyselém prostředí pyrogallolem [150]. Pyrokatechin tvoří podobnou sloučeninu, ale rozpustnější. Z poměru kovu k činidlu 1 : 1 byly formulovány vznikající sloučeniny:



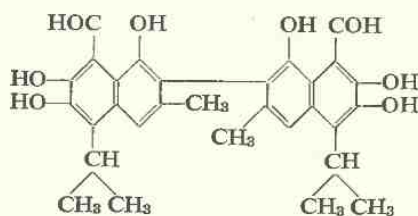
Do této skupiny patří také reakce 9-methyl-2,3,7-trihydroxyfluoronu [145], který dává i v silně kyselém prostředí (1N-HCl) s Sb^{3+} červenou sraženinu. Podobnou reakci dávají Sn^{4+} a Ge^{4+} . Pro dokazování Ge^{4+} doporučuje Gillis [151] analogický fenylfluoron, který při kapkování na papíře dává v silně kyselém prostředí (3–6N-HCl a 6N- HNO_3) s Ge^{4+} stále intenzivně červené zbarvení. Novějším činidlem této řady je „gossypol“, žluté barvivo bavlníkového semene [152].



methyltrihydroxyfluoron

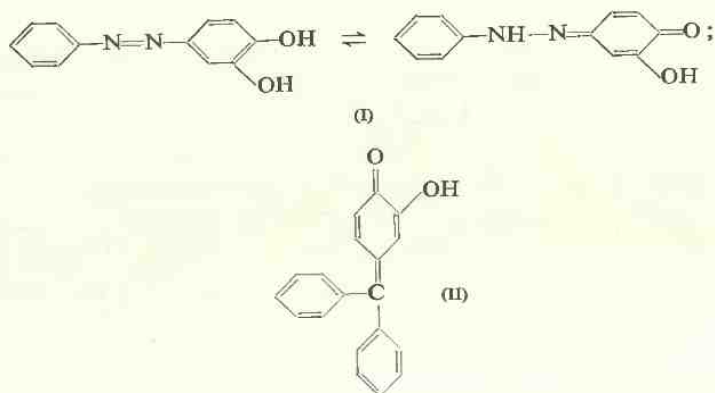


fenyltrihydroxyfluoron



„gossypol“

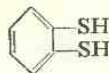
Podle Bévillarda [153] dávají barevné sraženiny s Ge^{4+} všechny *o*-difenoly, mající možnost utvořit chinoidní strukturu. Patří sem 3,4-dihydroxyazobenzen (I), 3,4-dihydroxytrifenylkarbinol (II), které snadno tvoří chinoidní formy:



Dále sem patří reakce hematoxylinu, gallocyaninu, purpurogallinu aj.

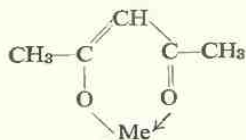
o-Difenoly představují v této skupině reakci *funkčně analytickou skupinu pro* Sb^{3+} a Ge^{4+} . Také Sn^{IV} dává s *o*-difenoly žluté až hnědé sloučeniny, které jsou isolovatelné jako soli organických zásad $[\text{Sn}^{\text{IV}}(\text{pyrokatechin})_3]\text{H}_2\text{B}_2$, kde B = pyridin nebo chinolin.

K *o*-difenolům je možno přiřadit *o*-dithioly,



jejich analytické reakce jsou však podstatně odlišné. Reagují v kyselém prostředí s Sn^{2+} za vzniku červených roztoků až sraženin [602], ve slabě kyselém nebo alkalickém prostředí reagují s četnými kationty za vzniku barevných produktů. Jsou také málo stálé vůči vzdušné oxydaci.

10. *Enolisovatelné 1,3-diketony* alifatické řady (např. acetylaceton) dávají s Fe^{3+} ve slabě kyselém prostředí intensivně červené roztoky [154]. Reakce je odlišného typu od reakcí *o*-difenolů, i když má některé společné znaky. 1,3-Diketony dávají typické vnitřně komplexní soli s většinou kationtů a jejich kovalentní vazba je tak vyslovená, že některé lze sublimovat bez rozkladu [155]. Analyticky se používá acetylacetonu k extrakci chelátových komplexů kovů z vodného prostředí přímo do acetylacetonu [156], takže acetylaceton má současně funkci komplexotvorného a extrakčního činidla. Vznikající komplexy patří k typu vnitřně komplexních solí:



Charakteristicky intenzivně modře je zbarvena sůl měďnatá, které se analyticky rovněž používá.

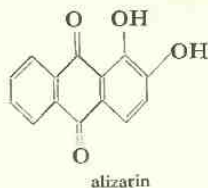
Teoreticky je zajímavá reakce acetylacetonu se solemi thalnými za přítomnosti sirouhlíku. Vzniká oranžově červená sraženina nebo žlutý roztok, které se minerálními kyselinami rozkládají za uvolňování sirouhlíku [157]. Reakce není dosud vysvětlena, jde pravděpodobně o vznik sloučeniny typu:



Vlastnosti této sloučeniny odpovídají vlastnostem dithiokarbaminanů a xanthogenanů, jde však o nový typ těchto sloučenin, který potřebuje další prověření.

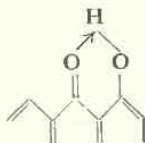
11. *Hydroxyanthrachinony* vykazují při vzniku komplexních solí poněkud složitě poměry. Isolace jednotných sloučenin je velmi nesnadná a zdá se, že ve většině případů jde o tvorbu „laků“, o povrchové vybarvování hydroxydů adsorpce, u nichž nedovedeme rozhodnout, jde-li o adsorpci barviva nebo jeho komplexní sloučeniny se substrátem. Za nejpravděpodobnější pokládáme představu tvorby komplexních solí v povrchových vrstvách hydroxydů, což vysvětluje také jejich podstatně změněné vlastnosti.

Základním činidlem této skupiny je alizarin a jeho ve vodě rozpustné sulfonované deriváty.



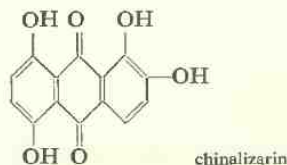
Dává *specifickou reakci se solemi zirkoničitými* i v silně kyselém prostředí (11N-HCl), v němž komplexy jiných kationtů již nevznikají [158]. Nasvědčuje to značné stabilitě vznikajícího intenzivně červeného produktu vůči kyselinám. V prostředí zřed. kyseliny octové dává alizarin *selektivní reakci se solemi hlinitými* [159], vzniká cihlově červený, v daném prostředí stálý lak. Podobně však reagují soli železité, chromité a většina vzácných zemin, soli indité dávají krásně červené roztoky.

Barevné reakce dávají s Al^{3+} také hematoxylín, aluminon, naftazarin a jiné sloučeniny, obsahující kyslíkaté aci- a cykloskupiny v *orto*- nebo v *peri*-poloze. Z toho lze soudit, že funkční skupinou alizarinu je skupina 1-hydroxyanthrachinonová [160]:



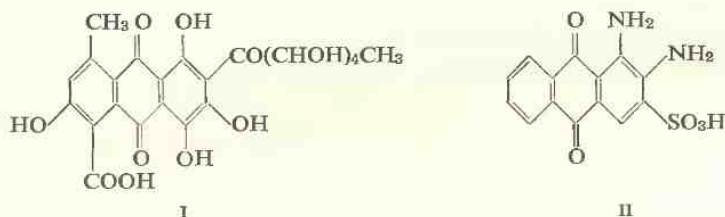
Všechny 1-hydroxyanthrachinony reagují s Al^{3+} podobným způsobem.

Hydroxyanthrachinony vykazují určitou selektivitu reakcí jen v kyselém prostředí. V alkalickém prostředí reagují s četnými ionty, resp. vybarvují jejich hydroxydy. Přesto jsou některé z těchto reakcí dosti charakteristické, např. reakce *chinalizarinu* (1,2,5,8-tetrahydroxyanthrachinon), který vybarvuje hydroxyd hořečnatý a berylnatý chrpově modře [161].



Nejstarším činidlem této skupiny je *alkanová tinktura*, obsahující derivát naftazarinu alkanin, vedle jiných barviv. Používal ji Formánek [162] pro přípravu barevných roztoků s různými kovy, aby je mohl rozlišovat absorpčními spektry.

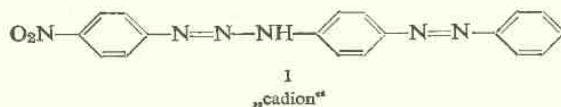
Derivátem 1-hydroxyanthrachinonu je také karmínová kyselina (I), která je barevným principem košenily. Vykazuje v alkalickém prostředí všechny reakce 1-hydroxyanthrachinonů,



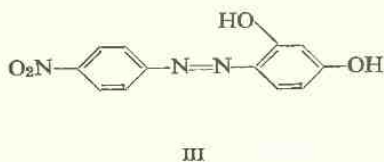
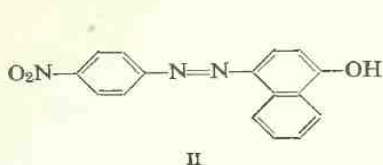
v kyselém prostředí (pH 4,5–5) však selektivně sráží Pb^{2+} jako fialovou sraženinu [163]. 1,2-Diaminoanthrachinon-3-sulfonová kyselina (II) je v alkalickém prostředí citlivým činidlem na Cu^{2+} , vznikají intenzivně modré roztoky [164], použitelné i v kolorimetrii [165]. I zde bylo prokázáno, že jde o adsorpci činidla nebo jeho měďnaté soli na hydroxyd měďnatý [166].

Popsané reakce různých hydroxyanthrachinonů je nesnadné hodnotit z hlediska funkčně analytických skupin, protože jde často o velmi složité poměry.

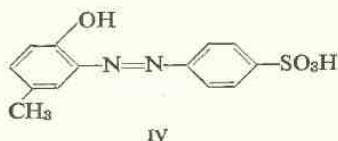
12. *Azobarviva* představují obsáhlou skupinu analytických činidel, která ve většině případů vybarvují hydroxydy kovů za vzniku „laků“ nebo povrchovou adsorpcí. Některá z těchto zbarvení jsou dosti charakteristická pro hydroxydy některých kovů. Např. *p*-nitrobenzendiázoaminoazobenzen (I), označovaný jako analytické činidlo „cadion“ [167], vybarvuje v alkalickém prostředí hydroxyd kademnatý červenooranžově.



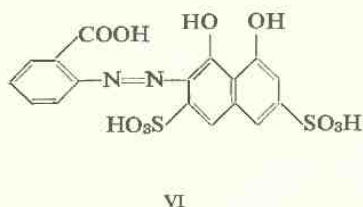
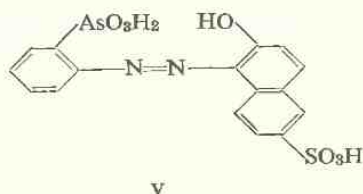
p-Nitrobenzenazo-*p*-hydroxybarviva (II) i analogická *o*-hydroxybarviva (III) vybarvují hydroxyd hořečnatý chrpově modře [168]. Reakční produkt není izolovatelný, jde o zjev povrchového vybarvování hydroxydu hořečnatého [169].



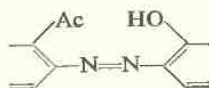
o-Hydroxyazobarviva dávají se *solemi zirkoničitými* těžko rozpustné sraženiny. Nejcitlivějším činidlem této skupiny na Zr^{4+} je kyselina 2-hydroxy-5-methylazobenzen-4'-sulfonová (IV) [170].



Zavedením další aciskupiny do *orto*-polohy k azoskupině na druhém benzenovém jádře vznikají činidla dávající se *solemi thoričitými* v kyselém prostředí charakteristicky zbarvené produkty. Představitelem této skupiny činidel jsou sloučeniny V a VI [171].



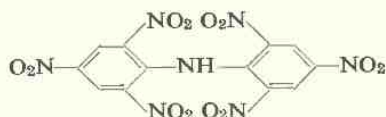
Z pozorování, že sloučeniny obsahující skupinu $-\text{AsO}_3\text{H}_2$ v *p*-poloze k azoskupině dávají jen nerozpustné sraženiny s Th^{IV} , aniž se mění zbarvení, usuzuje Kuzněčov [171], že funkčně analytickou skupinu pro Th^{4+} představuje:



kde $\text{Ac} = -\text{AsO}_3\text{H}_2$ nebo $-\text{COOH}$.

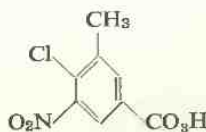
13. Xanthogenany, $\text{RO} \cdot \text{CSSNa}$,

jsou ve slabě kyselém prostředí *selektivním činidlem* na MoO_4^{2-} . Dávají temně fialovou sraženinu, rozpustnou v benzenu, v chloroformu nebo sirouhlíku [172]. V alkalickém prostředí dávají barevné sraženiny s četnými kationty.

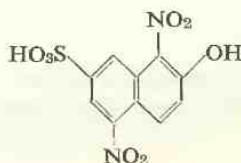
14. *Dipikrylamin* (hexanitrodifenylamin)

obsahuje NH-skupinu, která má vlivem blízkých nitroskupin aktivní vodík, substituovatelný kovem. Soli Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} jsou poměrně rozpustné, kdežto soli K^+ , Rb^+ , Cs^+ jsou špatně rozpustné. Tím je dána selektivita reakce pro K^+ , které tvoří červenou šupinkovitě krystalickou sraženinu draselné soli [173]. Snadná příprava činidla (nitrováním difenylaminu) a možnost přímého dělení K^+ od Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} vedly k jeho rychlému uplatnění v analytické praxi.

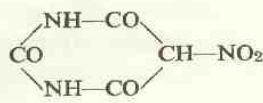
Z alkalických solí nitrosloúčenin bývají draselné soli méně rozpustné než sodné. Jako činidla na K^+ byly navrženy kyselina 6-chloro-5-nitrotoluen-3-sulfonová (I) [174], kyselina 1,5-dinitro-2-naftol-6-sulfonová (II) [175], kyselina dilliturová (III) [176] aj.



I

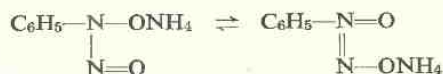


II



III

15. *Nitrosofenylhydroxylamin*, jehož amonné soli se užívá pod názvem „kupferon“, sráží z prostředí zředěných minerálních kyselin ionty Cu^{2+} , Fe^{3+} (odtud název činidla) [177].



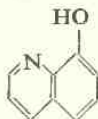
Obě tautomerní formy jsou schopny tvořit vnitřně komplexní soli, z nichž některé jsou snadno rozpustné v etheru (Fe^{III}), jiné jen málo rozpustné (Cu^{II}).



Ner rozpustné sraženiny v kyselém prostředí dávají však také Bi^{3+} , Ce^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , Sn^{IV} , V^{V} , Nb^{V} , Ta^{V} , Mo^{VI} , W^{VI} [178], takže činidlo představuje přechodný typ k činidlům skupinovým. Používá se ho hlavně v kvantitativní analýze pro dělení kovů této skupiny od ostatních.

Pro srážení Cu^{2+} a Fe^{3+} ve vodách byla navržena amonná sůl nitroso-naftylhydroxylaminu $\text{C}_{10}\text{H}_7-\text{N}(\text{NO})\cdot\text{ONH}_4$ pod názvem „neokupferon“ [179].

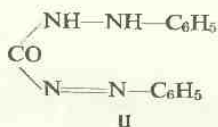
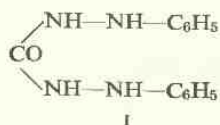
16. 8-Hydroxychinolin,



zkráceně označovaný „oxin“ je skupinovým činidlem pro kationty těžkých kovů [834], s výjimkou alkalických. Dává krystalické sraženiny komplexních solí, většinou žlutě zbarvené. Lze je dělit na menší skupiny úpravou acidity roztoků nebo podle rozpustnosti v chloroformu.

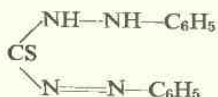
Analogický 8-merkaptochinolin („thiooxin“) dává s většinou kationtů barevné sraženiny, rozpustné v chloroformu nebo v benzenu [817].

17. Difenyلكarbazid (I) i difenyلكarbazon (II)



dávají v kyselém prostředí intenzivně modré roztoky s ionty Hg^{2+} a červenofialové s CrO_4^{2-} [411]. Se solemi měďnatými vznikají červené roztoky, vytřepatelné do benzenu [523c]. Barevné reakce dávají také MoO_4^{2-} , VO_4^{3-} . V neutrálním nebo alkalickém prostředí reagují další ionty Ag^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} aj.

18. Difenyلكthiokarbazon,



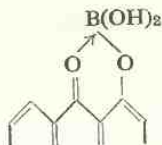
označovaný jako „dithizon“, je skupinovým činidlem pro řadu těžkých kovů, s nimiž dává oranžové až červenofialové komplexy, vytřepatelné do chloroformu nebo do chloridu uhličitého [525]. K reakcím se používá intenzivně zeleného, velmi zředěného roztoku činidla v chloroformu nebo v chloridu uhličitém, který se při protřepání s vodným roztokem vzorku barví do červena i za přítomnosti stop těžkých kovů (Hg^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , ...). Jistého stupně selektivity lze dosáhnout maskováním rušících iontů a úpravou pH roztoků. Reakce jsou ceněny pro velkou citlivost.

19. Tvorba esterů kyseliny borité představuje odlišný typ reakcí od předcházejících. K esterifikaci dochází v prostředí odnímajícím vodu (konc. H_2SO_4), nebo při

odpařování roztoků s činidlem do sucha. Barevné změny při esterifikaci pozorujeme u hydroxyanthrachinonů s OH-skupinou v *peri*-poloze:

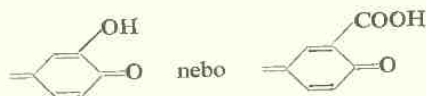
<i>alizarin</i> (1,2-dihydroxyanthrachinon)	oranž. → červ.	
<i>purpurin</i> (1,2,4-trihydroxyanthrachinon)	oranž. → červ.	
<i>chinalizarin</i> (1,2,5,8-tetrahydroxyanthrachinon)	fial. → modr.	[180]
<i>kyselina karminová</i> (polyhydroxyderivát)	červ. → m. fial.	[181]

Barevné změny při esterifikaci kyseliny borité jsou vysvětlovány tvorbou „vnitřně komplexních“ esterů typu:

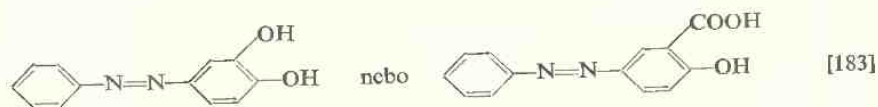


Podobné barevné změny při reakcích 1,4-diaminoanthrachinonů jsou pochopitelné, když předpokládáme, že nejprve nastává přeměna aminoskupin na hydroxyskupiny [182]. Nelze však vylučovat tvorbu N-esterů. Tyto formulace reakcí kyseliny borité nedovedou zahrnout všechny její barevné reakce [950].

Z trifenylmethanových barviv reagují s kyselinou boritou taková, která mohou tvořit chinoidní struktury

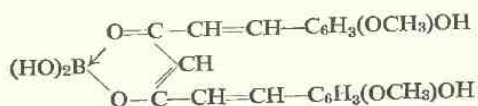


(aluminon, eriochromcyanin R). Z azobarviv reagují sloučeniny o seskupení



Chromotrop 2B [184] i náš preparát chromotrop 2R (kyselina benzenazochromotropová) dávají velmi pěknou barevnou změnu z červeného do modrofialového zbarvení [76]. Barevné změny vykazují však i jiná azobarviva, jako je methylčerven, kongočerven, která mají jiná seskupení.

Na tomto základě se vysvětluje také stará reakce kurkumové tinktury, jejíž reagující složkou je kurkumin a v *enolové* formě může tvořit ester typu:



[182]

Bezbarvé sloučeniny, schopné tvořit podobné „vnitřně komplexní“ estery kyseliny borité (kyselina chromotropová, salicylová, pyrokatechin), však nedávají barevných změn [76]. Nelze proto soudit, že barevné změny jsou způsobeny jen vznikem vnitřně komplexní vazby.

Příčinou barevných změn může být tvorba cyklického esteru kyseliny borité s kovalentní vazbou na molekulu barviva. Nevylučujeme však tvorbu jednoduchých esterů s fenolickým nebo enolickým hydroxylem, aktivovanou silně elektrofilním atomem (O) nebo dvojnou vazbou v sousední *orto*- nebo *peri*-poloze [47].

Při reakcích kyseliny borité nutno se ještě zmínit o krásné fluorescenci s benzoinem v alkalickém prostředí [753].

11. Reakce skupinové, selektivní a specifické

Toto rozdělení reakcí je založeno na rozsahu látek reakcí dokazatelných. *Skupinovými reakcemi* dokazujeme určitou skupinu látek, jejichž chemické složení je sice různé, ale jejichž vlastnosti jsou podobné. U iontů lze odvozovat jejich vlastnosti podle zákonitostí periodické soustavy.

Uhličitán sodný nebo amonný sráží z roztoku kationty skoro všech kovů, s výjimkou alkalických. Sirník amonný sráží velkou skupinu kationtů, nesráží pouze ionty alkálií a alkalických zemin. Takto vysrážené sirníky a hydroxydy se liší namnoze zbarvením i rozpustností v kyselinách, ve směsi však rozeznáme přítomnost jednotlivých sloučenin jen ve zvláštních případech. Sirovodíkem vysrážíme v kyselém roztoku sirníky jen některých kovů (sirovodíková skupina). Soli barnaté, strontnaté a vápenaté se sráží z roztoku společně šfavelanem amonným. Redoxní reakce patří také k reakcím skupinovým. Redoxní činidla oxydují všechny soustavy o negativnějším potenciálu a redukují všechny soustavy o pozitivnějším potenciálu.

Selektivní reakce jsou takové, které za předepsaných podmínek dovolují charakterisovat omezený počet složek. Patří sem velká většina analytických reakcí, kterými dokazujeme jednotlivé ionty. Reakce mohou mít různé stupně selektivity, závislé na reakčních podmínkách, jako např. aciditě, koncentraci, teplotě apod. Kyanoželeznatan draselný sráží četné kationty, je však selektivním činidlem pro soli železité, měďnaté a soli uranylu, s nimiž tvoří nápadně zbarvené sraženiny. Při dokazování určitého iontu volíme několik selektivních reakcí tak, aby záměna s jiným iontem byla znemožněna.

Specifické reakce jsou podle názoru mezinárodní komise pro zkoušení nových reakcí a činidel (1937) pouze takové, které za předepsaných podmínek udávají přítomnost jedné jediné látky nebo iontu. V praxi se spokojujeme vymezením pojmu specifické reakce jako takové reakce, jejíž *pozitivní průběh za předepsaných podmínek jednoznačně dokazuje přítomnost určité látky*. Čugajevův dimethylglyoxim dává v neutrálním nebo ve slabě alkalickém prostředí specifickou reakci s Ni^{2+} , tvoří se

červená krystalická sraženina $\text{Ni}(\text{DH})_2$, která jednoznačně dokazuje přítomnost Ni^{2+} . Reakce však selhává za přítomnosti nadbytku Cu^{2+} nebo Co^{2+} iontů, i když malá množství niklu jsou přítomna. Není tedy negativní výsledek reakce důkazem, že ionty niklu nejsou přítomny.

Skupinové reakce můžeme převést v selektivní nebo i specifické užším vymezením reakčních podmínek. Např. skupinová reakce sirovodíku se stane selektivní reakcí pro Pb^{2+} , Cd^{2+} a Zn^{2+} , když srážíme roztok obsahující dostatečné množství kyanidu draselného, který maskuje ostatní kationty. V tomto případě vysrážíme pouze sirníky PbS , CdS a ZnS . Když roztok před srážením zalkalisujeme hydroxydem sodným zůstane Cd^{2+} ve sraženině s ostatními neamfoterními hydroxydy a po přidání kyanidu se srážejí pouze sirníky PbS a ZnS .

12. Citlivost analytických reakcí

Teoreticky vzniká v roztoku první sraženinka, když koncentrace iontů tvořících sraženinu nepatrně překročí součin rozpustnosti. Tato koncentrace iontů je také teoretickou citlivostí dané srážecí reakce. Prakticky ovšem první stopu sraženiny neuvidíme, musí být již vymaněna ze stavu zárodečných zrn nebo přechodných koloidních stavů, aby ji bylo takové množství, které je zrakem pozorovatelné. Při sledování prvního zákalu nefelometrem citlivost podstatně zvýšíme.

Podobné poměry jsou u reakcí barevných, kde barevná sloučenina musí mít koncentraci zrakem vnímatelnou. Je tedy skutečná citlivost analytických reakcí menší než citlivost teoretická a je závislá na řadě podmínek: na citlivosti našich smyslů nebo přístrojů, na reakčních podmínkách, jako např. na pH roztoků, na teplotě, koncentraci činidla apod.

Citlivosti reakcí udáváme mezním zředěním, při němž je reakce ještě pozitivní.

Např.:

$$\begin{aligned} 1 : 100\,000 &= 1 : 10^5 &= 10^{-5}, \\ 1 : 500\,000 &= 1 : 5 \cdot 10^5 &= 10^{-5.7}, \\ 1 : 15\,000 &= 1 : 1.5 \cdot 10^4 &= 10^{-4.2}. \end{aligned}$$

K označení citlivosti reakce můžeme použít kteréhokoliv z těchto výrazů. Údaje znamenají, že dovedeme dokázat 1 g látky ve 100, 500 nebo 15 litrech roztoku. Předpokladem je, že údaje zředění jsou vztaženy na určitý objem roztoku vzorku, který je dobře znám z popisu reakce. V jedné kapce roztoku zředěného $1 : 10^6$ nerozeznáme totiž vznik zbarvení nebo sraženiny, které jsou dobře patrné při objemu 1 litru roztoku. Komise pro nové analytické reakce a činidla při Mezinárodní chemické unii schválila v r. 1945 jednotné objemy vzorku V pro základní druhy analytických reakcí:

v makrozkumavce	$V = 5 \text{ ml}$	
v malé zkumavce	$V = 1 \text{ ml}$	
v mikrozkumavce	$V = 0,1 \text{ ml}$	
na kapkovací desce	$V = 0,03 \text{ ml}$	} kapkové reakce
na filtračním papíře	$V = 0,03 \text{ ml}$	
pod mikroskopem	$V = 0,01 \text{ ml}$	

Považujeme-li tyto konvenčně smluvené objemy vzorku pro jednotlivé druhy reakcí za dané, je citlivost reakce jednoznačně určena mezním zředěním, protože z popisu reakce je způsob provedení reakce vždycky patrný.

Schválen byl také návrh na vyjadřování citlivostí reakcí záporným logaritmem mezního zředění (1951) s omezením na jedno desetinné místo, takže citlivosti jsou udávány kladnými čísly. Určování citlivosti na větší počet míst není oprávněno pro malou přesnost v jejím měření. Adsorpce na stěnách nádob při postupném zředěování roztoků, přechody do koloidních stavů u velmi zředěných roztoků, délka pozorované vrstvy, různá citlivost zraku, teplota a jiné experimentální podmínky nedovolují velkou přesnost v určování citlivosti, takže i první desetinné místo záporných logaritmů, přípustné komisi, je jen orientační.

Shora uvedené údaje citlivosti $D = 10^{-5}$, $D = 10^{-5,7}$, $D = 10^{-4,2}$ se vyjadřují v záporných logaritmech jako pD :

$$pD = 5; \quad pD = 5,7; \quad pD = 4,2.$$

Tím odpadá vyjadřování citlivosti mezí postřehu [185] (nejmenší dokazatelné množství v μg) a mezním zředěním nebo mezí postřehu a objemem vzorku. Starší údaje, např.

$$10 [D] 5,$$

kde číslo před závorkou znamenalo mez postřehu v μg , číslo za závorkou objem průby v ml, přepočteme na mezní zředění podle vztahu:

$$\text{mezní zředění} = \frac{\text{mez postřehu}}{\text{objem} \cdot 10^6}$$

Citlivost reakce jednoznačně určují kterékoliv dvě z těchto tří veličin (m. zř., m. p., objem). Je-li objem konvenčně určen pro každý druh reakce, je mezní zředění dokonalým vyjádřením citlivosti reakce. Ve starších údajích písmena v závorce označovala způsob provedení reakce [A] — kapkování na desce, [B] — kapkování na papíře, [C] — v mikrozkumavce, [D] — ve zkumavce, [M] — mikroskopicky, [V] — jinými způsoby (zkratka pro varia) a objem vzorku za závorkou se pro každý druh reakce opakoval.

Běžné analytické reakce mají citlivosti $pD = 5-6$. Meze citlivosti analyticky použitelných reakcí jsou $pD = 3-8$. Velmi citlivé reakce, jako např. spektrální důkaz sodíku, nejsou analyticky výhodné. Sodíkové D čáry najdeme v každém pla-

menném spektru. Pro viditelně žluté zbarvení plamene postačí mizivé stopy $0,001 \mu\text{g Na}^+$, ve spektru ještě daleko menší, takže spektrální důkaz Na^+ ztrácí svou analytickou hodnotu pro přílišnou citlivost.

Nepatrné stopy každého prvku jsou přítomny všude. *Mezní koncentrace obecného rozšíření prvků* je zároveň dolní mezí pro citlivost analytických reakcí. Citlivější reakce, určené pro dokazování stop látek při větších zředěních, ale nad koncentrací jejich všeobecného rozšíření, vyžadují zvláštní opatření, jmenovitě však čištění a kontrolu všech použitých činidel a rozpouštědel, aby stopy hledané látky nebyly do vzorku zavlečeny chemickými operacemi.

Citlivost reakce může být snížena přítomností jiných látek v roztoku. U dokonalých reakcí je vliv cizích látek na reakční průběh znám a bývá vyjadřován podle Schoorla [186] *mezním poměrem*, který udává, vedle kolika částí jiné látky lze dokázat jednu část hledané látky. Např. důkaz Ni^{2+} dimethylglyoximem při kapkování na filtračním papíře má citlivost $pD = 5,3$. Za současné přítomnosti železa při mezním poměru $1 \text{ Ni} : 1000 \text{ Fe}$ se snižuje citlivost na $pD = 4,8$, i když Fe^{3+} maskujeme vínanem. Bez maskování je citlivost reakce ještě menší nebo mezní poměr nepříznivější.

Malissa [187], který navrhl používání výrazu pD , rozlišuje ještě tzv. *absolutní citlivost* pD_a a *praktickou citlivost za přítomnosti jiných iontů* pD_p . V hořejším případě bychom to vyjádřili,

$$pD_a = 5,3,$$

$$pD_p = 4,8 \text{ pro } \text{Fe } 1000 : 1.$$

V běžné praxi se těchto výrazů dosud málo používá.

Závislost citlivostí na poměru složek v roztoku lze vyjádřit prostorovým diagramem citlivostí a z těchto grafů jasně plyne, že užívané údaje citlivostí a mezních poměrů jsou velmi relativní [188].

III. TECHNICKÁ ČÁST

1. Způsoby provedení reakcí

Podle způsobů provedení rozlišujeme tyto hlavní druhy reakcí:

1. Reakce zkumavkové

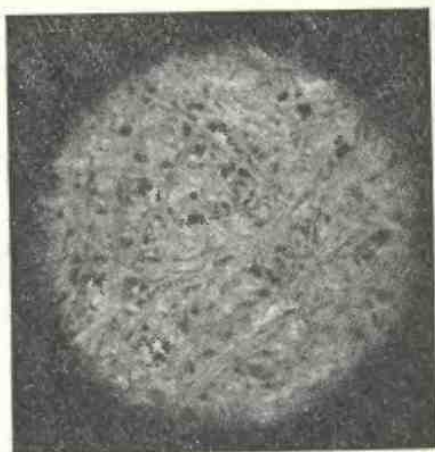
Do *zkumavky* běžných rozměrů s 5 ml zkoumaného roztoku přidáváme předepsané množství činidla. Pro menší množství roztoku volíme *malé* zkumavky rozměrů $8 \times 0,5$ cm pro 1 ml vzorku. Pro nejmenší množství 3 kapek roztoku, objemu asi 0,1 ml, užíváme *mikrozkumavek* rozměrů $30 \times 3,5$ mm.

2. Reakce kapkové

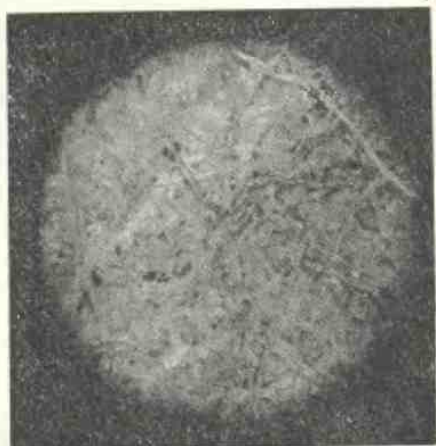
Kapku roztoku objemu asi 0,03 ml dáme na hodinové sklíčko, na porcelánovou nebo skleněnou desku, popřípadě opatřenou vyhloubeninami, do porcelánového kelímku nebo na filtrační papír a pipetkou přidáme kapku roztoku činidla. Podle vlastností reakčního produktu volíme vhodné pozadí bílé nebo černé, aby reakční průběh byl dobře rozeznatelný. Míchání vzorku s kapkou činidla provádíme fouknutím vzduchu pipetou na povrch kapky, nebo promícháme tenkou skleněnou tyčinkou. Dobře se pro kapkování osvědčují silikonované skleněné destičky, na nichž se kapky neroztékají. Povrch destičky očistíme kyselinou chromsírovou a vodou a dokonale vysušíme. Potom destičku ponoříme do 3% roztoku silikového oleje v benzenu, vysušíme na vzduchu a nakonec zahříváme 2–3 hodiny při 300–400°C, abychom získali trvanlivý hydrofobní povlak.

Mnohé výhody má filtrační papír. Kapka vzorku se nasaje kapilárou v podobě kruhovitého terče a po přidání činidla do středu nebo na okraj kruhu nastane částečné oddělení jednotlivých produktů v soustředných kruzích, takže je někdy možno rozpoznat i více komponent vedle sebe. Uplatňuje se při tom adsorpční schopnost jednotlivých iontů. Obyčejný filtrační papír se pro reakce nehodí, obsahuje znečištěniny, zvláště železo, vápník a hořčík, které mohou některé reakce rušit. Užívá se proto filtrů kvantitativních, které představují skoro čistou celulosu s nepatrným obsahem anorganických solí. Kvantitativní filtr má asi $0,8 \mu\text{g}$ popela na 1 cm^2 , z čehož je přibližně polovina SiO_2 , zbytek CaO , MgO , Fe_2O_3 a stopy jiných kyslíčků. Rozpoznáme jej od kvalitativního filtru podle slabě pozitivní reakce na NH_4^+ s Nesslerovým činidlem [868] (viz reakce NH_4^+ !). Stopy NH_4^+ pocházejí z promývání kyselin amoniakem při preparaci kvantitativních filtrů. Každý balíček kvantitativních filtrů zkoušíme předem na rozptyl kapky a na reakce iontů, které chceme dokazovat.

Nejvhodnější jsou srovnávací slepé pokusy vedle vzorku na témž papíru. Nejužívanější jsou hustší filtry (s modrou páskou balení). O rozptylu kapky rozhoduje hustota a struktura vláken jednotlivých druhů filtračního papíru (obr. 17, 18). Pro zkoušení filtračních papírů na znečištěniny jsou vhodné vyhřívané hliníkové bločky s kruhovým otvorem průměru 2 cm (ring-oven), na který se položí filtrační papír [919].



Obr. 17. Filtrační papír s pravidelnou strukturou vláken (zvětšeno 200krát).



Obr. 18. Filtrační papír s nepravidelnou strukturou vláken (zvětšeno 200krát).

Těžké kovy vymýváme 0,02N-HCl ze středu na obvod, kde se ve styku s teplým bločkem roztok odpařuje a kovy koncentrují. Po vysušení je vyvoláme sirníkem amonným jako barevné kroužky. U málo zbarvených sirníků nebo hydroxydů vymyjeme přebytek sirníku amonného vodou a vyvoláme po vysušení vhodným činidlem. Pro málo zbarvené sirníky se hodí jejich převedení s Ag^+ na černý sirník Ag_2S . Pro zkoušení na přítomnost Fe^{3+} je vhodný kyanoželeznatan draselný.

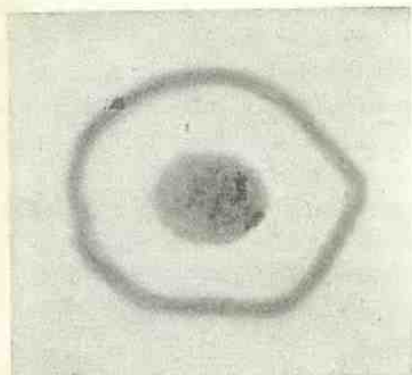
Negativní náboj filtračního papíru způsobuje rozptyl negativních hydrosolů (sirníků) a koagulaci pozitivních hydrosolů (hydroxydů). Je-li papír předem nasycen pozitivním koloidem, má také změněný elektrický náboj a chová se obráceně, koaguluje negativní a rozptyluje pozitivní soly. Proto je při reakcích důležité, zda kápneme na papír napřed roztok vzorku a potom činidla, nebo obráceně. Sražniny na filtračním papíře mají jiný stupeň rozptylu než ve zkumavce a s tím souvisí také jejich změněná reaktivnost i rozpustnost.

V některých případech je výhodné použít papíru nasyceného roztokem činidla. Pro důkaz Al^{3+} se filtrační papír smočí v alkoholickém roztoku alizarinu a vysuší. Na preparovaný papír se dá kapka vzorku, okouří v parách amoniaku a potom okyselí kyselinou octovou. Pro dokazování halogenidů, rhodanidů a kyanidů je vhodný papír impregnovaný Ag_2CrO_4 , který se kapkou vzorku okamžitě odbarvuje. Reagenční papír se připraví napojením roztokem AgNO_3 a po vysušení smočením v roztoku K_2CrO_4 . Po promytí vodou a vysušení je použitelný k reakci. Pro dokazo-

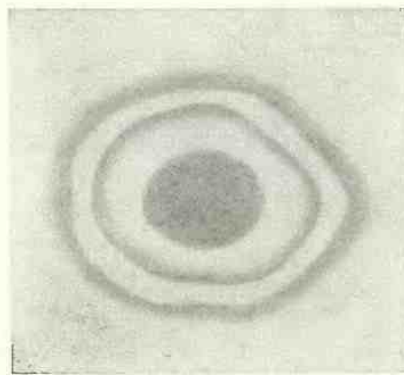
vání těžkých kovů se užívá papírů impregnovaných siřníky CdS nebo ZnS . Papír se smočí v roztoku Cd^{2+} nebo Zn^{2+} a octanu sodného, okouří sirovodíkem a po řádném omytí vodou vysuší. Kapka vzorku, obsahujícího kovy, které dávají méně rozpustné siřníky, vyvolá na papírku barevnou skvrnu.

Reagenční papíry impregnované nerozpustnými sloučeninami jsou pravidelně vhodnější než papíry impregnované rozpustnými sloučeninami.

Kapilárních vlastností filtračního papíru lze užít i k některým kvalitativním dělením. Snadno poznáme současnou přítomnost Sb^{3+} a Bi^{3+} , když do středu skvrny



Obr. 19. Kapilární dělení Bi_2S_3 a Sb_2S_3 .



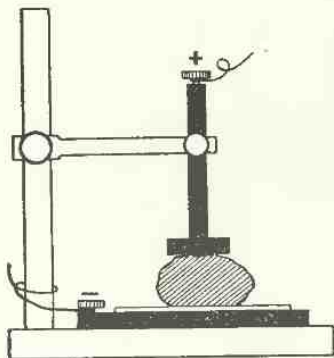
Obr. 20. Kapilární dělení Bi^{3+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} .

vzorku na vhodném filtračním papíru postavíme tenkou kapiláru s roztokem polysiřníku amonného.*) Z vysrážených siřníků se nadbytkem polysiřníku rozpouští Sb_2S_3 na rozpustný thioantimoničnan s negativním nábojem, který je vytlačován z černé skvrny Bi_2S_3 a po několika minutách utvoří soustředný oranžový kruh Sb_2S_3 kolem centrální černé skvrny Bi_2S_3 (obr. 19). Podobně lze dokázat i Bi^{3+} , Sb^{3+} a Sn^{2+} vedle sebe, ale vnitřní světle žlutý kroužek SnS_2 musíme vyvolat po vysušení papíru při 80° , kterým se rozloží siřník amonný, jako černou skvrnu HgS (obr. 20). Dosáhneme toho snadno, když do středu skvrny postavíme kapiláru s roztokem rhodanortuťnatu [189]. Střední černá skvrna patří Bi_2S_3 , první soustředný kroužek siřníku SnS_2 , přeměněnému na HgS a vnější Sb_2S_3 .

Filtrační papír napojený želatinou vykazuje pomalejší difusi kapky, reakce se soustřeďuje na menší ploše a bývá výraznější. Vhodné jsou také reagenční papíry, připravené z obyčejných fotografických papírů odstraněním citlivé vrstvy roztokem thiosíranu (v temné komoře). Při impregnaci se ještě vlhký a dobře vymytý papír ponoří na několik minut do roztoku činidla a potom vysuší na vzduchu. Reakce na želatinovaném papíře probíhají hlavně na povrchových plochách.

*) Kapky nanášíme na filtrační papír dotekem kapiláry, nikoliv skápnutím, při němž se třísť a zkresluje obraz skvrny.

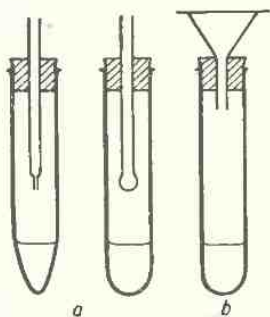
Želatinovaných papírů se užívá při *otiskovacích metodách*. Papír se ponoří na 2–5 minut do roztoku činidla a po odkapání se vlhký přitiskne na očištěnou plochu zkoumaného předmětu tak, aby mezi papírem a předmětem nebyly bublinky vzduchu. Po 5–10 minutách se papír sejme a pozoruje se jeho reakce s předmětem. Při nepřímých metodách se želatinovaný papír napojuje rozpustidlem (kyselinou) a po provedení otisku se zkouší specifické reakce iontů v otisku. K přípravě otisků se hodí i hustý papír neželatinovaný.



Obr. 21. Elektrograf podle Glazunova.

Je-li zkoušený předmět elektricky vodivý, provádíme otisky na reagenční papíry *elektrografickou metodou* podle Glazunova [190]. Na hliníkovou destičku ve funkci katody se položí filtrační papír (po případě želatinovaný nebo celofán) navlhčený činidlem. Na papír se přitiskne zkoušený předmět a spojí buď přímo, nebo pomocí přitisknuté anody z hliníkové destičky s póly kapesní baterie nebo s akumulátorem o 2–4 V napětí. Po 10 až 60 vteřinách expozice pod proudem se zkouší získaný otisk. Lze také papírek napojit jen roztokem neutrálního elektrolytu (KCl , K_2SO_4) a zkoušet po expozici specifickými činidly, která nejsou vystavena vlivům elektrolysy.

Při elektrografickém zkoušení slitin se osvědčilo složení většího počtu filtračních papírků s indiferentním elektrolytem na sebe a po provedené expozici zkouška na jednotlivé kovy v různých hloubkách vrstvy. Lze použít také vrstvy papírků impregnovaných skupinovým činidlem, které dává s různými kovy charakteristická zbarvení, takže máme kovy často rozděleny na jednotlivých papírcích.



Obr. 22. Zařízení pro kapkové zkoušky plynů.

Elektrografická metoda se osvědčuje při analýze slitin [191] a vodivých minerálů [192], při dokazování Ni a Co v ocelích [193], při zkoušení pokovovaného zboží [194] a povrchové struktury slitin [195] aj.

Zkoušíme-li kapkově plynné produkty, zachycujeme je v kapce na kapiláře pipety nebo na malé baničce v úpravě *a* (obr. 22) nebo v kapce činidla na filtračním papíře v úpravě *b*. V jednoduchém případě dáme na zkumavečku volnou skleněnou zátku s visutou kapkou činidla, nebo vyústění zkumavky zavičkujeme vlhkým reagenčním papírem, který zachycuje unikající plyny. Pro zkoušení kapek se dobře osvědčují dvě proti sobě položená hodinová sklička, dolní s kapkou vzorku, horní s visutou kapkou činidla. Pro zahřátí vzorku se sklička postaví na vyhřívanou plotnu.

3. Reakce mikroskopické

Pražský mineralog Bořický (1877) zkoušel tenké výbrusy hornin a minerálů pod mikroskopem po působení plyných činidel (HF , Cl_2 , SiF_4), a tak dokazoval kationty (fluorokřemičitany). Mikroskopická analýza je založena na získávání charakteristických krystalků, podle jejichž tvarů látku poznáváme [196], nebo na zkoušení chemických reakcí pod mikroskopem. Provádíme ji na podložním sklíčku s nepatrnou kapičkou vzorku (0,01 ml), která vznikne krátkým dotykem kapiláry obsahující zkoušený roztok. Reakční zplodiny pozorujeme mikroskopem při zvětšení 80 až 300násobném. Všímáme si hlavně krystalových tvarů a chemických vlastností produktů. Jen v některých případech sledujeme také optické vlastnosti polarisačním mikroskopem, u organických sloučenin určujeme body tání [197].

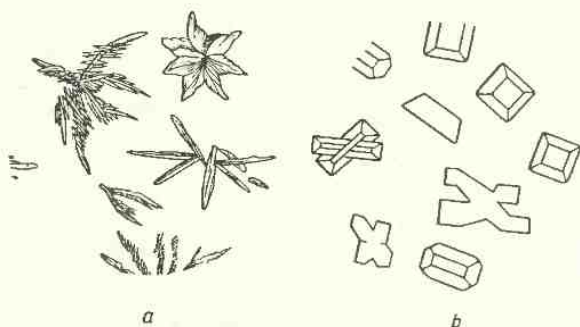
Mikroskopické reakce jsou vhodné pro identifikaci jednotlivých iontů nebo sloučenin, které nutno předem oddělit běžnými metodami. Dělení

pod mikroskopem je náročné a vyžaduje speciální manipulátory [948]. Pro poznávání látek podle krystalového tvaru je nejvhodnější porovnávání se známým vzorkem. Je to spolehlivější než obrázky krystalků. Přítomnost jiných sloučenin v roztoku vzorku může mít značný vliv na tvar krystalků. Rhodanortufnatan zinečnatý krystaluje z neutrálních roztoků jako dendriticky větvené křížky, zcela odlišné od trojúhelníkovitých krystalků, které vznikají z kyselého prostředí. Krystalky $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mají při rychlém vylučování zcela jiný tvar než při zvolné krystalisaci (obr. 23). I v takových případech lze přikápnutím roztoku známého vzorku rozhodnout o identitě krystalků, pozorujeme další růst krystalků téhož tvaru.

Pro barevné mikroskopické reakce je vhodné bavlněné nebo viskosové vlákno jako substrát. Lze na něm dokazovat stopy látek řádově 10^{-8} g. I zde jsou nejspolehlivější srovnávací zkoušky.

4. Reakce roztírání

propracoval Isakov [198] pro analýsu rud a minerálů v terénu. Vzorek se jemně roztírá v bílé třence s pevným činidlem, s nímž dává barevnou reakci. Důležitou úlohu má vlhkost, která usnadňuje četné reakce. Některá činidla reagují teprve po delším roztírání, např. dimethylglyoxim s niklem teprve po 10 až 15 minutách roztírání. Zajímavá je reakce Fe^{2+} s dimethylglyoximem za přítomnosti Bi^{3+} nebo Sb^{3+} .



Obr. 23. Krystalky $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: a — při rychlé krystalisaci; b — při zvolné krystalisaci.

Vzniká malinově až oranžově červené zbarvení směsi, které ve vodném roztoku nepozorujeme.

Roztírací metodou lze dokázat i některé ionty vedle sebe. Když ke směsi Fe^{3+} a Co^{2+} přidáme rhodanid amonný, vzniká roztíráním velmi rychle intenzivně červené zbarvení soli železité, jevíci se ve větších vrstvách až černé. Dalším roztíráním s thio-síranem sodným za přidání krystalku $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ jako katalysátoru temně červené zbarvení brzy mizí a pozorujeme modré zbarvení soli kobaltnaté.

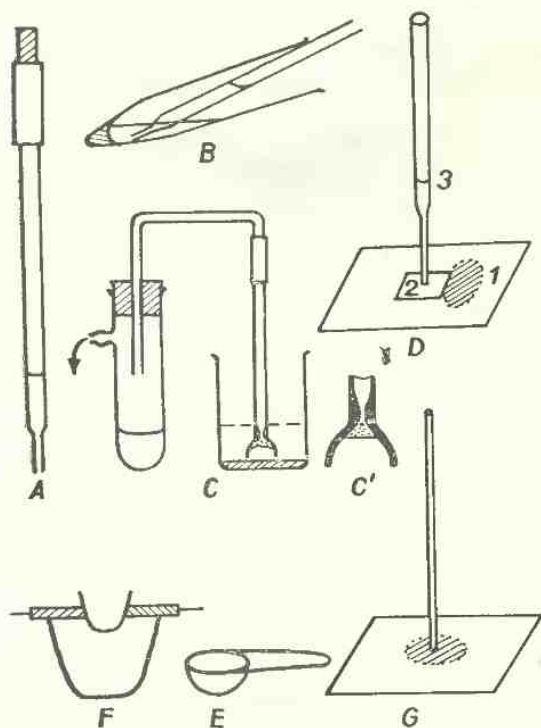
Roztírací reakce mají speciální význam pro práce v terénu, protože pevná činidla se lépe transportují. Spotřebuje se však velké množství činidel a selektivnost těchto reakcí je malá.

2. Filtrace a promývání v kvalitativní analýze

Větší množství sraženiny dělíme od matečného louhu filtrací. Používáme kvalitativního filtračního papíru. Sraženinu promýváme jenom malým množstvím promývací kapaliny (2–3krát 2 až 3 ml), abychom ze sraženiny vytěsnili matečný louh.

Sraženinu s filtračního papíru snímáme odlepením na porcelánovou misku. Filtrační papír složíme tak, aby při položení na misku přišla s ní do styku jen sraženina, a přitlačením smotků suchého filtru shora vysušíme, takže při odlepení papíru zůstane na misce jen sraženina.

Při menším množství sraženin použijeme malých filtrů a oddělenou sraženinu na filtračním papírku buď rozpustíme, nebo zkusíme reakcemi přímo na papíru. Je-li matečného louhu větší množství, je vhodnější filtrace Emichovou tyčinkou



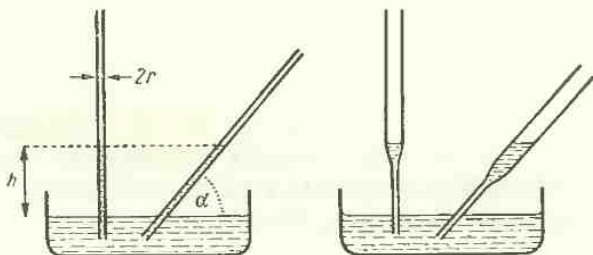
Obr. 24. A — Nasávací pipetka. B — Od-
dělování roztoku od sraženiny pipetkou.
C — Filtrace Emichovou tyčinkou. C' —
Zakončení Emichovy tyčinky s asbestem.
D — Promývání na podložní skličku
(1 — sraženina, 2 — složený proužek
filtračního papíru, 3 — odsávací kapilára
pro zachycení filtrátu). E — Platinová
lžička. F — Vzdušná odpařovací lázeň. Vnější kelímek poklopen šamotovým trojhránkem, na
němž sedí odpařovací kelímek. G — Nasávání roztoku do středu skvrny na filtračním papíře
jemnou kapilárou. Často se používá při promývání sraženin na papíře.

(obr. 24C), v níž je filtrační vrstvou trochu cupaniny filtračního papíru nebo asbestová vlákna. Filtrační tyčinka pro kvalitativní účely se snadno zhotoví ze skleněné trubičky (C').

Je-li matečného louhu nad sraženinou 1–10 ml, je nejvhodnější dělení odstředěním. Matečný loup odsajeme pipetkou (obr. 24B), sraženinku rozvíříme s promývací kapalinou tyčinkou a znovu odstředíme.

Odstředování je v kvalitativní analýze stále užívanější než filtrace přes papír, protože objemy analyzovaných roztoků se vývojem metodiky zmenšují. Pro kvalitativní práce postačí malá ruční odstředivka. Výkonnějších odstředivek elektrických se používá jen ve speciálních případech.

Filtraci sraženinky v kapkách vzorku na desce provedeme pomocí kapiláry (obr. 24D3) a malého smotku filtračního papíru (obr. 24D2), který přiložíme těsně k okraji kapky. Filtrační papír nasává kapalinu, ta z něho vzlíná do přitlačené kapiláry, takže v ní zachytíme matečný loup pro další zkoušky. Na sraženinku (obr. 24D1) kápneme potom promývací roztok a odsávání přes smotek nového filtru opakujeme. Reakce rozpustných součástí můžeme také sledovat na rozprostřeném smotku filtračního papírku.



Obr. 25. Nasávání kapaliny do kapilár.

Při kapkování na papíře dělíme sraženinu od rozpustných součástí tak, že do středu skvrny se sraženinou postavíme kapiláru s promývacím roztokem (obr. 24G). Roztok se vsakuje do sraženiny a vytlačuje matečný loup i rozpustné složky na obvod skvrny, takže uprostřed zbývá dosti čistá sraženina. Reakce rozpustných součástí zkusíme kapkou činidla na okraji skvrny. Tananajev čárkuje kapilárou s činidlem přes celou skvrnu. Reakce rozpustných součástí se potom jeví jako proužek přes skvrnu. Pro zkoušení sraženiny uprostřed skvrny postavíme kapiláru s činidlem doprostřed skvrny jako při promývání.

Promývací kapalinou je nejčastěji voda, u rozpustnějších sraženin zředěný roztok srážedla.

Výška kapaliny v kapiláře je přímo úměrná povrchovému napětí γ , nepřímo poloměru kapiláry r a hustotě kapaliny d . Při svislé poloze kapiláry je výška nasáté kapaliny $h = k \frac{\gamma}{rd}$. Množství nasáté kapaliny závisí také na sklonu kapiláry (obr. 25).

Při vrácení skloněné kapiláry do svislé polohy vytéká z kapiláry přebytek kapaliny. Filtrační papír má kapiláry (póry) o rozměrech daleko menších než skleněná kapilára, takže odsává kapalinu z kapiláry. Zpětné nasávání z filtračního papíru do přitisknuté

kapiláry nastává, když je na něm více kapaliny, než může být drženo povrchovými silami. Proto volíme při promývání sraženin z kapek jen malé proužky filtračního papíru a úzké kapiláry.

Pro oddělování velmi jemných sraženin slouží *vláknité filtry*, které zadržují při dostatečně dlouhé vrstvě i jemné prachové částice aerosolů (kouř). Částice se zadržují na vláknech neutralisací svého náboje a současně neprostupností ve vláknině (vaty, cupaniny filtračního papíru) v místech zkřížení vláken.

Jemné zákaly v roztoku rozpoznáme zřetelněji „*flotaci*“ na rozhraní dvou nemísitelných rozpouštědel. Roztok se slabě opaleskujícím zákalem chloridu stříbrného nadvrstvíme etherem a důkladným protřepáním nahustíme sraženinu na mezifázi obou rozpouštědel, kde je po rozdělení vrstev zřetelně viditelná.

3. Extrakční metody

Extrakce do organických rozpouštědel nemísitelných s vodou slouží v kvalitativní analýze k oddělování barevných produktů, ke zvyšování citlivosti důkazů a k dokazování stopových látek. Základem je větší rozpustnost barevného produktu v organickém rozpouštědle než ve vodě, takže rozdělovací koeficient je příznivý pro koncentrování barevné složky v organickém rozpouštědle. Např. jod je 400krát rozpustnější v sírouhlíku a 250krát rozpustnější v chloroformu než ve vodě. Rozdělovací koeficienty vyjadřují po ustavení rovnováhy poměr rozpustností, takže

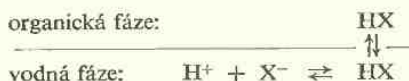
$$k_1 = \frac{c_{\text{CS}_2}}{c_{\text{H}_2\text{O}}} = 400; \quad k_2 = \frac{c_{\text{CCl}_3\text{H}}}{c_{\text{H}_2\text{O}}} = 250.$$

Proto vytřepáním jodu ze slabě žlutého vodného roztoku do sírouhlíku nebo chloroformu přecházíme ke koncentrovanějším roztokům a jejich intenzivně fialové zbarvení dovoluje rozpoznat přítomnost i nepatrných stop jodu.

Při méně příznivých rozdělovacích koeficientech je možno zkoncentrovat extrahovatelnou látku postupnou extrakcí, kterou několikrát opakujeme s čistým rozpouštědlem. Spojením extraktů a odpařením rozpouštědla oddělíme dokonale extrahovatelnou složku. Extrakce určitým objemem rozpouštědla je účinnější, když extrahujeme vícekrát s menším množstvím než méněkrát s větším množstvím. Pro mnohonásobné extrakce (roztřepávání) jsou konstruovány protiproudové extrakční kolonky s nepřetržitými extrakcemi, které velmi dokonale převádějí látky do organického rozpouštědla. Princip protiproudové postupujících kapalných fází je v analytické praxi realizován jednoduchým zařízením rozdělovací chromatografie (viz dále).

Selektivnost extrakčních metod je dána rozdílem rozpustností složek v organickém rozpouštědle. Převodem iontů na vnitřně komplexní soli organickými činidly vznikají neionisované sloučeniny, které bývají rozpustné v nepolárních organických rozpouštědlech, takže je lze oddělit od ostatních iontů, které do nepolárního rozpou-

štědla nepřecházejí. U slabě ionisovaných kyselin lze zvýšením acidity roztoku potlačit ionisaci do té míry, že se stávají extrahovatelnými do organických rozpouštědel.



V takových případech je extrahovatelnost závislá na pH roztoku. Příkladem je extrakce chloridu železitého do etheru z prostředí 20% HCl, kde vzniká neionisovaná kyselina HFeCl_4 . Chlorid hlinitý nedává za těchto podmínek sloučeninu extrahovatelnou do etheru, což dovoluje dokonalé dělení Fe^{3+} a Al^{3+} . Při vytřepávání červených roztoků rhodanidu železitého do etheru přecházejí do organické fáze neutrální molekuly a rovnovážné stavy stupňovité tvorby komplexů ve vodné fázi jsou posunovány od iontových komplexů (FeCl_2^{2+} , FeCl_2^+) k neutrálním molekulám.

V kontinuálně pracující extrakční koloně lze dělit vzácné zeminy z prostředí konc. kyseliny dusičné tributylfosfátem [830], protože vznikající komplexy $\text{H}_3[\text{Me}(\text{NO}_3)_6]$ mají pro jednotlivé lanthanidy různé rozdělovací koeficienty.

Pro extrakce některých slabě ionisovaných sloučenin jsou vhodná polární organická rozpouštědla nemísitelná s vodou. Příkladem je extrakce jodovizmutitanu chininu do cyklohexanonu, který se barví krásně červeně.

V kvalitativní analýze se extrakčních metod hojně používá v jednoduchém provedení. K 5–10 ml zkoušeného roztoku přidáme asi 1 ml organického rozpouštědla a po důkladném protřepání v malé zkumavce pozorujeme zbarvení organické fáze. Podle specifické hmoty se organická fáze odděluje buď na hladinu vodného roztoku, nebo na dno zkumavky. Jako rozpouštědla jsou nejužívanější chlorid uhličitý, chloroform, benzen, sirouhlík, ether, isoamylalkohol, cyklohexanon, tributylfosfát.

4. Chromatografická dělení [23]

Chromatografie dovoluje dělení četných sloučenin i chemicky velmi blízkých. Je to dokonalejší dělení než srážení a v analytické praxi se ho velmi hojně používá. Chromatografii možno dělit na

1. adsorpční,
2. rozdělovací,
3. výměnnou.

Další dělení metod je jen technického rázu (eluční, frontální a jiné metody).

Adsorpční chromatografie [829] je založena na adsorpční schopnosti látek při průtoku jejich roztoků sloupcem jemně práškováného adsorbentu. Adsorbentem bývá aktivovaný kysličník hlinitý, silikagel, filtrační papír i jiné látky.

Sloupcem adsorbentu se prosaje rozpouštědlo a potom zkoušený roztok. Promýváním čistým rozpouštědlem se složky rozdělují podle své adsorbovatelnosti do

různě vzdálených vrstev, zón (obr. 26). Blízké nebo částečně se překrývající zóny je možno rozdělit v některých případech jiným rozpouštědlem.

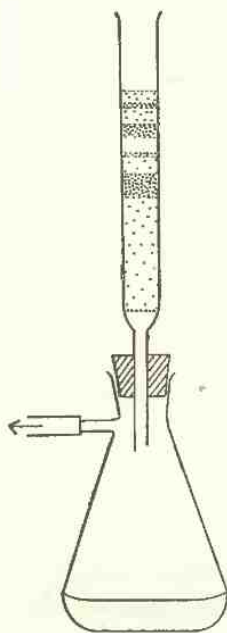
Roztok směsi chromanu a manganistanu draselného se rozdělí na sloupci kysličníku hlinitého do dvou oddělených zón, horní žluté zóny CrO_4^{2-} a dolní fialové MnO_4^- . U bezbarvých iontů vyvoláváme zóny skupinovým činidlem, které s nimi barevně reaguje (H_2S , I^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, Ag^+ aj.).

Ve zředěných roztocích putují kationty i anionty sloupcem nezávisle na sobě, pokud vzájemně netvoří komplexní ionty. Z vodných roztoků se zachycují kationty a anionty na sloupci kysličníku hlinitého v pořadí uvedeném v tab. 15.

Závislost adsorpce na teplotě je v mezích 18–22°C zanedbatelná, nemění pořadí iontů.

Z amoniakálních roztoků dávají amosoli jiné pořadí iontů, z prostředí kyseliny vinné tvoří vínanokomplexy samostatné pořadí (tab. 15). Ionty uvedené v tabulce na jednom řádku tvoří společnou zónu.

Při delším promývání vhodným rozpouštědlem se posu-



Obr. 26. Chromatografické dělení na sloupci adsorbentu.

Tabulka 15

Chromatografické pořadí iontů na kysličníku hlinitém

Kationty (H_2O)	Anionty (H_2O)	Prostředí amoniaku	Prostředí kyseliny vinné
As^{3+} Sb^{3+} Bi^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Hg^{2+} UO_2^{2+} Pb^{2+} Cu^{2+} Ag^+ Mg^{2+} Zn^{2+} Co^{2+} , Ni^{2+} Fe^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} Mn^{2+} Ca^{2+} K^+	OH^- PO_4^{3-} F^- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, CrO_4^{2-} SO_4^{2-} $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ Cl^- NO_3^- MnO_4^- ClO_4^- S^{2-}	Co^{2+} Zn^{2+} Cu^{2+} , Cd^{2+} Ni^{2+} Ag^+	Zn^{2+} Pb^{2+} Cu^{2+} Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} Bi^{3+} Fe^{3+} Cr^{3+}

nují zóny různou rychlostí ve směru toku rozpouštědla a nakonec se postupně uvolňují z adsorbentu, takže je můžeme zachycovat v jednotlivých frakcích eluátu.

Pro zkoušení roztoků v koncentrovaných kyselinách lze použít sloupce z rozdrobených střípků nepolévaného porcelánu. Po vytvoření zón se mechanicky odsypou jednotlivé dílky sloupce a analytické reakce se zkouší přímo na porcelánové drti.

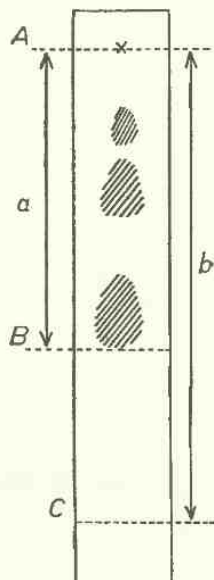
V kvalitativní analýze je nejužívanější *papírová chromatografie*. Filtrační papír pro chromatografii musí mít dostatečnou hustotu a stejnoměrnou strukturu vláken (obr. 17), aby vznikaly ostré ohraničené skvrny složek bez rozplynutých „chvostů“. Vhodné jsou papíry Whatman č. 1 a č. 4, papíry Schleicher-Schüll č. 4043b. Jsou i jiné chromatografické papíry (např. Binzer). Některé druhy papíru lze upravit pro chromatografii vymytím 0,1N-NaOH a 2% HCl.

Na pruh chromatografického papíru (5×40 cm) dáme na označené místo startu asi 2 cm od horního okraje kapku vzorku a pruh zavěsíme svisle tak, aby horní konec nad startem zasahoval do promývacího rozpouštědla. To se nasává do papíru a stéká zvolna přes skvrnu vzorku filtračním papírem. V postupu papírem rozděluje složky vzorku podle adsorpčních koeficientů v oddělených skvrnách. Když čelo rozpouštědla dojde asi 2 cm od dolního konce papíru, přerušíme chromatografování, zaznameneleme čelo rozpouštědla a papír vysušíme (sestupná chromatografie). Při vzestupné chromatografii vzlíná rozpouštědlo z podstavené misky směrem nahoru, při kruhové chromatografii je kapka vzorku ve středu kruhu a promývá se rozpouštědlem z kolmo postavené kapiláry do soustředných kruhů. Skvrny na chromatogramu vyvoláme vhodnými činidly.

Polohu skvrn hodnotíme relativními hodnotami R_F , které udávají poměr vzdálenosti čela skvrny a čela rozpouštědla od bodu startu, $R_F = a/b$ (obr. 27). Hodnoty R_F jsou jen přibližné a platí pouze pro dané rozpouštědlo a dané podmínky dělení. Jsou cennou pomůckou pro určování pořadí iontů. Poloha skvrny určitého iontu se zjišťuje také srovnávacím vzorkem na vedlejším startu téhož chromatografického postupu. Identitu skvrn ověřujeme selektivními reakcemi přímo na papíře.

V tab. 16 jsou uvedeny hodnoty R_F určující pořadí iontů v ethylalkoholu s obsahem 10% 5N-HCl.

Když k dělení chloridů použijeme jiného rozpouštědla, např. butylalkoholu nasyceného 3N-HCl, přecházíme částečně do rozdělovací chromatografie a dostaneme pro kationty jiné pořadí hodnot R_F [797]:



Obr. 27. Chromatografické dělení na papíře.

Kation	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺
R_F	0,20	0,27	0,59	0,77	0,81

Podle těchto hodnot R_F můžeme předem soudit, že dělení Cu^{2+} , Pb^{2+} od Bi^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} bude dokonalé, kdežto dělení Cu^{2+} od Pb^{2+} bude obtížné, skvrny se budou částečně překrývat. Lepší dělení Cu^{2+} od Pb^{2+} dosáhneme okyselením ethylalkoholem podle hodnot R_F v tab.

Tabulka 16

R_F	Ionty	R_F	Ionty
0,96	Au^{3+}	0,37	MoO_4^{2-}
0,93	Cd^{2+} , PtCl_6^{2-} , Pd^{2+}	0,34	Mn^{2+}
0,84	Sb^{3+}	0,31	Co^{2+} , Mg^{2+}
0,77	Be^{2+}	0,17	Ni^{2+}
0,72	Bi^{3+}	0,13	Th^{4+}
0,65	In^{3+}	0,10	Sr^{2+}
0,57	Fe^{3+} , UO_2^{2+}	0,09	Hg^{2+} , K^{+}
0,54	Cr^{3+}	0,06	Pb^{2+}
0,50	As^{3+} , Ti^{4+} , Al^{3+}	0,04	Ba^{2+}
0,45	Cu^{2+}	0,00	Zr^{4+} , Ag^{+}
0,38	VO_3^-		

16. Mohli bychom užít také dvojrozměrné chromatografie na čtvercovém papíře a postupně chromatografovat dvěma různými rozpouštědly ve směrech vzájemně kolmých, takže skvrny prvního chromatogramu jsou startem pro druhé chromatografování a dostaneme plošné rozložení složek. Tohoto způsobu se používá hlavně pro dělení chemicky blízkých sloučenin, jako jsou např. aminokyseliny v hydrolysátech bílkovin.

Pro dělení alkalických zemin je vhodným rozpouštědlem směs $\text{CH}_3\text{OH} + \text{konc. HCl} + \text{H}_2\text{O}$ v poměru 8 : 1 : 1 [798], která dává střední hodnoty R_F :

Kation	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Be^{2+}
R_F	0,11	0,26	0,47	0,70	0,85

Ionty K^{+} , Rb^{+} , Cs^{+} lze dělit fenolem nasyceným 2N-HCl [839]:

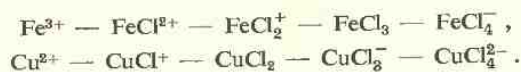
Kation	Cs^{+}	Rb^{+}	K^{+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}
R_F	0,52	0,26	0,19	0	0

Vzájemný vliv kationtů je až do 1% koncentrace zanedbatelný. Uplatňuje se při vyšších koncentracích u některých iontů. Např. 10% roztok Mg^{2+} brzdi postup ostatních kationtů a mění tvar jejich skvrn.

Pro dělení aniontů halogenů z alkalických solí je vhodná směs butylalkoholu, pyridinu a amoniaku v poměru 2 : 1 : 2, která dává pořadí hodnot R_F :

Anion	Cl^-	Br^-	I^-	ClO_3^-	BrO_3^-	IO_3^-
R_F	0,24	0,36	0,47	0,42	0,25	0,09

Některé kationty přecházejí v kyselých roztocích na anionty acidokomplexů v závislosti na koncentraci kyseliny. V roztoku chloridu železitého nebo měďnatého se posunují rovnovážné stavy vzrůstem acidity (koncentrace HCl) až na chlorosoli a pohyblivost jednotlivých iontů je potom závislá na pH roztoku.

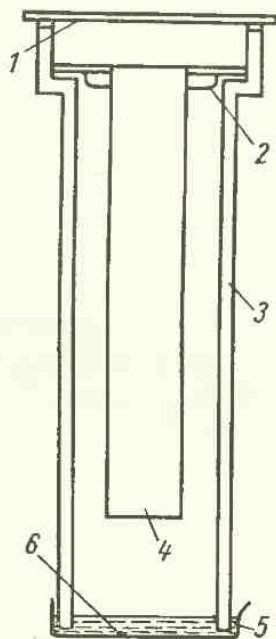


Stabilní komplexní anionty PtCl_6^{2-} , AuCl_4^- , PdCl_4^{2-} , BiCl_4^- jsou v prostředí zřed. kyseliny chlorovodíkové libovolné koncentrace ve stavu aniontů [838], jejich hodnoty R_F se podstatně nemění změnou acidity roztoku. To je charakteristická vlastnost stabilních komplexních aniontů.

Adsorpční chromatografie se uplatňuje také v analýse plynů a uhlovodíků [799], kde lze na tomto principu konstruovat automatické analyzátoři.

Rozdělovací chromatografie je založena na rozdílné rozpustnosti látek ve dvou kapalných fázích, z nichž jedna je zakotvena na nosiči a druhá je pohyblivá. Dokonalost dělení je závislá na rozdělovacích koeficientech a je to v podstatě mnohonásobná extrakce jako na roztrpávací koloně. Složky se dělí v zóny podle rozdílu rozdělovacích koeficientů pro dvě nemísitelná rozpouštědla. Dělení je ovlivňováno také adsorpčními schopnostmi nosiče, rychlostí ustalování rovnováh a jinými faktory, což vyjadřuje tzv. separační isoterma. I když teoretické základy rozdělovací chromatografie jsou odvozovány z řady složitých vztahů, je praktické provedení v podstatě jednoduché.

Nosičem je nejčastěji pruh filtračního papíru, který se s kapkou vzorku na startu zavěsí do skleněné chromatografické komůrky, nasycené vodní parou (obr. 28). Voda je stacionární fáze zakotvená na nosiči. Horním koncem se pruh vnoří do rozpouštědla v malé vaničce (pohyblivá fáze), nemísitelného s vodou. Sestupná chromatografie postupuje zvolna jako proces vytřepávání v mnoha patrech kolony, až



Obr. 28. Zařízení pro rozdělovací chromatografii podle Consdena: 1 — poklička, 2 — vanička s rozpouštědlem, 3 — skleněná komůrka, 4 — pruh chromatografického papíru, 5 — kapalina stacionární fáze, 6 — podložní miska.

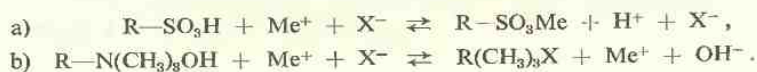
pohyblivá fáze dostoupí blízko k dolnímu konci papíru, kdy chromatografii přerušíme. Chromatogramy vyvíjíme běžným způsobem. Při vzestupné chromatografii postupuje pohyblivá fáze opačným směrem.

U některých směsí rozpouštědel se současně s rozdělovací chromatografií uplatňuje chromatografie adsorpční a bývá nesnadné rozlišit, zda jde o metodu převážně rozdělovací nebo adsorpční.

Výměnná chromatografie spočívá na výměně iontů elektrostaticky vázaných k polárním skupinám nosiče, *ionexu* (zkratka *ion exchanger*). Nosičem jsou umělé pryskyřice, obsahující ionisovatelné kyselé skupiny ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$) pro výměnné reakce kationtů (*katexy*) nebo zásadité skupiny, nejčastěji kvartérních aminů ($-\text{NR}_3\text{OH}$), pro výměnu aniontů (*anexy*).

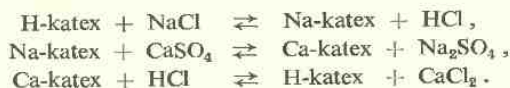
Výměnné reakce ionexu jsou závislé především na elektrostatických silách, kterými jsou ionty vázány k polárním funkčním skupinám ionexu. Ionty s větším nábojem snadno vytěsňují ionty s menším nábojem a při stejném náboji ionty o menším objemu snáze pronikají síťovitou strukturou ionexu a vytěsňují ionty o větším objemu. Podle rovnovážných vztahů, které platí pro výměnné reakce podobně jako pro reakce chemické, lze vytěsňovat i ionty pevněji vázané, když použijeme koncentrovanější roztoky iontů, jejichž vazba na ionexu je volnější. Vedle elektrostatických sil se uplatňují na velkém povrchu pórů ionexu také síly adsorpční a difusní.

Výměnu iontů si můžeme schematicky představit jako chemické reakce veliké molekuly R, jejíž aniontové nebo kationtové (polární) skupiny vážou z roztoku ionty opačného náboje za uvolňování iontů vázaných na tyto skupiny:

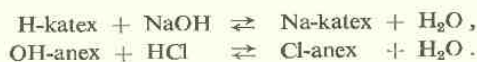


Katex v H-cyklu váže z roztoku soli kationty a uvolňuje se kyselina aniontu (a), anex v OH-cyklu váže anionty a uvolňuje se zásada (b). Při vratnosti reakcí lze kationty zachycené na katexu vytěsnit opět kyselinou a regenerovat H-cyklus, zásadou vytěsnit anionty X^- a převést anex do OH-cyklu. Pro tyto vratné pochody platí zákony chemických rovnováh, a to nejen mezi kyselinami, zásadami a jejich solemi, ale také pro výměnu mezi solemi navzájem. Katex převedený chloridem sodným do Na-cyklu zachycuje z roztoku jiné kationty a propouští sodné soli aniontů, anex převedený chloridem sodným do Cl-cyklu zachycuje anionty a propouští chloridy kationtů.

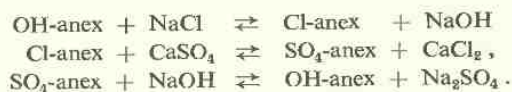
a) Výměna kationtů:



b) Neutralizační výměna:

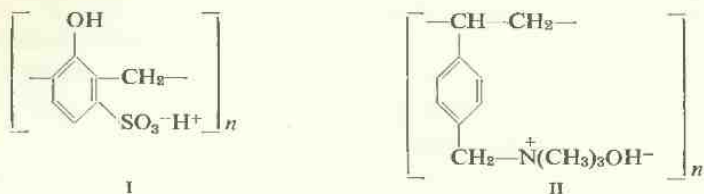


c) Výměna aniontů:

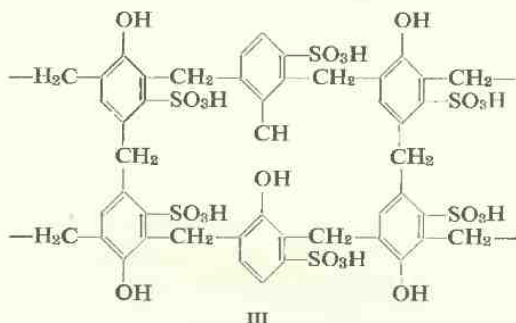


Analyticky se dosud užívá katexů ze sulfonovaných pryskyřic, které se snadno připravují ze sulfonovaných fenolů a formaldehydu. Velká acidita sulfonových skupin dovoluje vyměňovat kationty v široké oblasti pH. Podobné vlastnosti mají sulfostyrenové pryskyřice, které jsou dnes užívanější. Jako základní anexy jsou nejvíce užívané aminopolystyrenové pryskyřice. V praxi se osvědčují silně kyselé katexy značky Dowex-50 a Amberlit IR-120, ze silně basických anexů Amberlit RIA-400

a Dowex-1. Stavební jednotka katexů fenolsulfonových pryskyřic má strukturu I, anexů kvartérních aminostyrenových pryskyřic strukturu II.

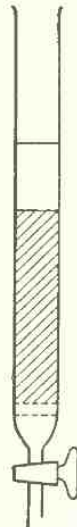


Velké molekuly katexu tvoří prostorovou síť (III) s nepohyblivým velikým aniontem,



schopným vyměňovat malé kationty. Podobné síťovité struktury jsou u anexů se schopností velikého kationtu vyměňovat anionty ve skupinách $\text{—N(CH}_3)_3\text{X}$.

Výměna iontů probíhá v síťovité struktuře ionexů, takže nejde jen o povrchový děj jako v adsorpční chromatografii. Nepoužíváme proto velmi jemně rozpráskovaných ionexů, ale drobných zrnček, která před plněním do kolonky musí být nabobtnalá ve vodě. Na stupni zbobtnání je také závislá rychlost výměny iontů. Ionty různé velikosti a solvatační schopnosti pronikají do struktury ionexů různou rychlostí za současných objemových změn. To vede k názoru, že výměna iontů závisí na difusních silách a schopnostech bobtnání. Při tom se ionexy chovají jako silné elektrolyty o velké koncentraci. Při velikém povrchu mají vlastnosti elektrolytů



Obr. 29. Sloupec ionexu.

o mnohonásobné normalitě a vykazují všechny anomálie silných elektrolytů v koncentrovaných roztocích. Tím se také vysvětluje selektivita ionexů, i když nelze zanedbávat vlivy difusní.

Hlavní význam mají ionexy pro dělení kationtů a aniontů. Roztok vzorku necháme projít sloupcem ($20 \times 1,5$ cm) zrněného a zbobtnalého katexu v H-cyklu.

Průtokovou rychlost regulujeme podle kapacity katexu a průřezu trubice výtokovým kohoutem (obr. 29) a v podstavené kádince jímáme roztok silných kyselin, jejichž celkové množství můžeme stanovit titračně.

Zachycené kationty vytěsníme z katexu promýváním 4N-HCl. Opouštějí sloupec postupně, můžeme je dělit frakcionováním eluátu. Když reakce kationtů v eluátu jsou negativní, je katex regenerován do H-cyklu a po promytí vodou a udržování pod vodou je připraven pro další dělení.

V silně kyselém prostředí H-cyklu se slabé kyseliny (H_2CO_3 , HCN, H_2S) uvolňují jako plyny a nepřecházejí do eluátu. Pro oddělení jejich aniontů jsou vhodnější podmínky v Na-cyklu, takže přecházejí do eluátu jako anionty. Na-cyklus dostaneme promytím sloupce roztokem chloridu sodného a postup dělení i regenerace jsou podobné jako předešlé. Pro frakcionované vymývání kationtů z katexu se užívá také roztoků komplexotvorných činidel, která je přeměňují na rozpustné komplexní anionty, procházející katexem.

Ionexy dovolují rozlišovat náboje a stav iontů v roztoku. Neionisované sloučeniny, jako chlorid rtuťnatý, se ionexem nezachytí a projdou beze změny. Kationty, které se v roztoku částečně přeměňují na komplexní anionty, se katexem zadržují neúplně. Jsou-li však převážně ve stavu aniontů acidokomplexů, projdou katexem dokonale. Např. kamence ($\text{K}[\text{Cr}(\text{SO}_4)_2]$), fosforečnany Fe^{III} , Cr^{III} , Al^{III} jsou ve zředěných slabě kyselých roztocích (0,1N) ve stavu komplexních aniontů a procházejí katexem kvantitativně. Roztoky chloridů BiCl_3 , SbCl_3 , SnCl_2 , ZrCl_4 , TiCl_4 se katexem v H-cyklu nezadrží, protože jsou ve stavu chlorokomplexů [214]:



To bylo potvrzeno i jinými fyzikálně chemickými metodami u roztoků chloridu vizmutitého a antimonitého [215]. Tyto chloridy jsou rozpustné jen v poměrně silně kyselém prostředí a zmenšením acidity snadno hydrolysuji. Proto v nich můžeme předpokládat kationty Me^{3+} jen v nepatrných koncentracích, odpovídajících disociaci komplexních aniontů při dané kyselosti v závislosti na jejich komplexních konstantách.

Ionexy umožňují četná dělení. V amoniakálních roztocích citronanu tvoří soli železité a hlinité stálé citrátové anionty $[\text{Me}(\text{citr.})_3]^{3-}$ a procházejí katexem, kdežto soli měďnaté se zadržují jako kationty $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Soli železité a hlinité můžeme dělit v prostředí 6N-HCl, kde vzniká kyselina chloroželezitá procházející katexem, kdežto hydratované ionty Al^{3+} se zachytí.

Silně kyselé katexy jsou vhodné pro dělení iontů alkálií a alkalických zemin [794], pro dělení Zr^{4+} a Hf^{4+} při elucích kyselinou chloristou a směsí kyseliny dusičné a vinné [795].

V kvalitativní analýze se zavádějí „bezbarvé“ ionexy (Dowex 1–10, Amberlit 410) pro *přímé reakce*. Bývají jen slabě nažloutlé, takže lze na nich rozpoznávat barevné reakce. Ke kapce vzorku se přidá několik zrněk bezbarvého ionexu, který zachytí ionty z roztoku, a potom se kapkou činidla pozoruje reakce přímo na ionexu.

Ionty kobaltnaté zachycené z velmi zředěných roztoků katexem dávají s rhodanidem modré zbarvení [796]. Ve speciálních případech se ionexy nasatí přímo činidlem, několik zrněk se přidá ke kapce vzorku a pozoruje se reakce na ionexu, např. při dokazování K^+ hexanitrodifenylaminem. Při nasycení ionexu 8-hydroxychinolinem je možno v kapce vzorku dokazovat kationty, které s činidlem dávají fluoreskující soli. Pro některá chromatografická dělení (ScO_3^{2-} , TcO_3^{2-}) bylo použito chromatografického papíru, impregnovaného ionexem [866].

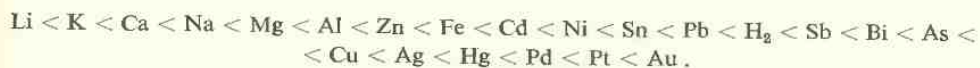
Velký význam mají ionexy při dělení transuranů a jejich dokazování ve stopových množstvích měření radioaktivity. Touto cestou byly odděleny a zjištěny stopy fermia a mendělevia. Pro dělení aktivních štěpných produktů se osvědčují katexy ze skupiny sulfostyrenových pryskyřic. Velký úspěch měly katexy při dělení vzácných zemin, které se zachycují jako kationty Me^{3+} a při promývání roztokem citronanu ($pH = 3,5$) tvoří aniontové komplexy $[Me(citr.)_3]^{3-}$, které jsou rozpustné a katexem se neváží. V rovnováze kationtů Me^{3+} na povrchu katexu a citrátoaniontů v roztoku jsou u jednotlivých lanthanidů takové rozdíly, že byly získány z jednotlivých frakcí eluátu ve značně čistém stavu [835]. Místo citronanu se nověji používá k elucím roztoku EDTA. Velmi pěkných výsledků bylo dosaženo elucí s kyselinou β -hydroxyethyliminodioctovou [929].

Při úpravě vod slouží ionexy o velké kapacitě k čištění vod, užívají se také ke koncentrování extrémně zředěných elektrolytů a jejich dokazování i stanovení. Deionisovanou vodu lze připravit postupným převedením přes anex a katex.

V poslední době jsou studovány také redoxní soustavy „redoxitů“, např. methylenové modře vbudované do polystyrenové pryskyřice. Musí se s nimi pracovat za nepřístupu kyslíku. Odstraní se jimi např. kyslík z vody a lze jimi provádět některá dělení na základě rozdílů redoxních potenciálů. V praxi dosud nejsou běžné [837].

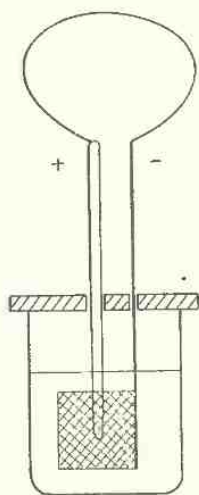
5. Elektrolytické metody

Podle řady normálních potenciálů (tab. 6) se vylučují z roztoku ionty kovů ušlechtilějších na kovech méně ušlechtilých. Redukce na kov je tím dokonalejší, čím větší je rozdíl redoxních potenciálů obou soustav. Podle normálních potenciálů řadíme kovy v tzv. řadu napětí kovů, která začíná nejméně ušlechtilými alkalickými kovy a končí skupinou drahých kovů:



Na proužku čisté mědi vyloučí kapka dusičnanu stříbrného nebo rtuťnatého bílý povlak kovu. Na cínové fólii se vylučuje černý práškovitý antimon. Zrnko zinku vylučuje z roztoků černý antimon, šedý cín, jehličkovité krystalky olova. Zinek vylučuje z roztoků solí cínatých i cíničitých houbovitý cín, kdežto železo redukuje pouze soli cíničité na cínaté, protože potenciální rozdíl již nestačí na další redukci solí cínatých.

Když dva různé kovy ponořené do roztoku elektrolytu spojíme vodič v článku, začne procházet proud. Při dostatečném potenciálním rozdílu na obou elektrodách se z roztoku elektrolytu vylučují na katodě ty depolarisátory, jejichž vylučovací potenciál je vyšší než potenciál anody, nastává „vnitřní elektrolysa“. Prakticky je velmi užitečná pro oddělování stop iontů ušlechtilějšího kovu z roztoku kovu méně ušlechtilého [823]. Pomocí olověné nebo hliníkové anody můžeme z prostředí zřed.



Obr. 30. Jednoduché zařízení pro „vnitřní elektrolysu“.

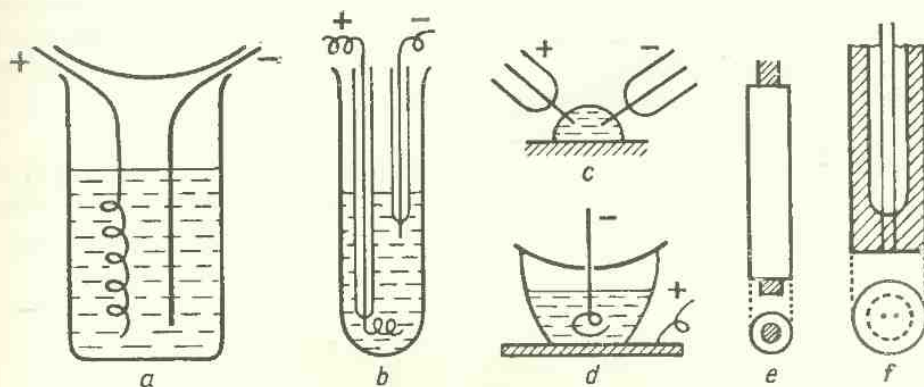
kyseliny dusičné kvantitativně vyloučit vnitřní elektrolysou Bi, Sb, Cu na platinové katodě [824]. Podobně můžeme olověnou anodou zkoncentrovat na platinové katodě stopy stříbra z roztoku galenitu [825]. Přestor anolytu a katolytu oddělujeme při vnitřní elektrolyse povlečením anody vrstvičkou kolodia. Intensitu proudu a rychlost vylučování kovů regulujeme ponořováním anody do roztoku tak hluboko, aby se zvolna vylučovaly kompaktní povlaky kovu.

Normální elektrolysa nastává, když dvě elektrody z ušlechtilého kovu v roztoku elektrolytu spojíme se zdrojem stejnosměrného proudu. Regulací napětí můžeme zvětšovat potenciál katody do dosažení vylučovacího potenciálu kovu. Při napětí 1,3 V se vylučuje z roztoku elektrolytu v kyselině dusičné stříbro, při 2 V měď, při vyšším napětí další kovy stojící v řadě za vodíkem. Na tomto principu lze dělit kovy z kyselých roztoků na skupinu kovů ušlechtilějších než vodík, které se z kyselých roztoků vylučují dříve, než vodíkové ionty převezmou transport proudu, a na kovy méně ušlechtilé, které se z kyselých roztoků nemohou vylučovat. Hranici obou skupin můžeme posunout až po zinek elektrolysou alkalických roztoků o nepatrné koncentraci vodíkových iontů. Na rtuťové elektrodě o velkém přepětí vodíku se vylučují i nejméně ušlechtilé alkalické kovy za vzniku amalgamy.

Olovo, mangan a thalium se vylučují elektrolysou roztoků v kyselině dusičné na anodě jako hnědé kysličníky PbO_2 , MnO_2 , Tl_2O_3 .

V kvalitativní analýze mají elektrolytické metody hlavní význam pro koncentrování kovů z velmi zředěných roztoků. Vyloučené kovy se rozpustí v malém množství kyseliny a v takto zkoncentrovaném roztoku se dokazují reakcemi, jejichž citlivost by nestačila na velmi zředěné roztoky. Elektrolysuje se s platinovými elektrodami v jednoduchém zařízení (obr. 31a, b) nejprve v kyselém roztoku napětím 2–3 V, potom v alkalickém prostředí po neutralisaci kyseliny amoniakem. Pro anodické vylučování kysličníků je vhodný jako anoda malý platinový kelímeček (obr. 31d), v němž se vyloučené a promyté kysličníky také rozpustí. Pro spektrální analýsu se koncentrují kovy na konci měděné tyčinky, která je podélně izolována lakem (obr. 31e). Měděné katody s vyloučenými kovy na neisolovaném konci se použije jako elektrody jiskřiště.

V kapce roztoku provedeme elektrolysu pomocí dvou platinových hrotů (obr. 31c), zatavených do trubiček. Pro kapkové reakce je vhodná také Brenneisova elektroda (obr. 31f), skládající se ze dvou platinových vláken zatavených do skleněné kapiláry, která je zabroušena kolmo k délce tak, aby platinové drátky tvořily dva terčíky o ploše asi $0,005 \text{ mm}^2$, na které se dá kapka elektrolysovaného roztoku [923].



Obr. 31. Různé formy elektrod: a, b — jednoduché platinové elektrody, c — elektrody z platinových hrotů pro zkoušení kapek, d — platinový kelímek jako anoda na kovové podložce; e — izolovaná katoda pro jiskrová spektra, f — Brenneisova elektroda s terčíky pro zkoušení kapek [923].

Po skončené elektrolyse se elektrolyt odplaví ponořením elektrody do vody a proud se přeruší. Stopa kovu vyloučeného na terčíku katody se rozpustí přímo na elektrodě kapkou kyseliny a roztok se přenese na papír nebo na podložní sklíčko pro kapkové nebo mikroskopické reakce [821].

6. Čistota činidel

Analytická činidla a všechny při analýze používané chemikálie i rozpouštědla musí mít vysoký stupeň čistoty.

Charakteristikou starších analytických prací je, že věnovaly až $\frac{3}{4}$ času čištění používaných činidel a $\frac{1}{4}$ času vlastní analytické práci. Podstatná změna nastala, když průmysl počal s výrobou čistých preparátů. Ani dnes nemůžeme dokazovat Marshovou zkouškou arsen, když se nepřesvědčíme, že použitý zinek a kyselina sírová neobsahují ani stopy arsenu. Ale nemusíme již zinek a kyselinu sírovou speciálně připravovat a čistit, když udaným podmínkám Marshovy reakce preparáty již vyhovují. Stačí v těchto případech jen jejich kontrola, nejčastěji slepým pokusem nebo také citlivou reakcí na obsah znečištění. Čistota činidel je důležitou podmínkou správných výsledků. K přípravě roztoků používáme jen destilovanou vodu. Když nádoby po umytí obyčejnou vodou neopláchneme nakonec destilovanou vodou, mohli

bychom ve vzorku dokázat také ionty Ca^{2+} , citlivými reakcemi i Mg^{2+} , Cl^- a SO_4^{2-} z použité vody.*)

Také kyseliny musíme kontrolovat na čistotu a roztoky činidel nesmíme při práci znečistit. Nesmíme zaměnit zátky lahvíček, přenášet tyčinku nebo pipetku z jednoho roztoku do druhého, vystavovat roztoky účinkům různých par apod. Při odpařování roztoků se korodují stěny nádob a vyleptané složky znečišťují vzorek. *Kyselé roztoky* odpařujeme v miskách nebo kádinkách z *resistentního skla*, předem povrchově vyluhovaných vodní parou. Z nových, dosud nepoužitých skleněných nádob se rozpouští nezanedbatelné množství alkálií. *Alkalické roztoky* připravujeme i odpařujeme v *porcelánových nádobách* s převládající alkalickou složkou povrchu. Nejvhodnější jsou pro odpařování roztoků platinové misky.

Čistotu chemikálií v obchodě určují u nás *čs. státní normy pro čisté chemikálie a činidla*, které velmi pečlivě zpracovává Státní úřad pro vynálezy a normalisaci. Podle vzoru norem SSSR „GOST“ jsou u nás normovány tři stupně čistoty chemikálií:

I. stupeň: „chemicky čistě“	„ch. č.“
II. stupeň: „čisté pro analýsu“	„p. a.“
III. stupeň: „čisté“	„č.“

Nejvyšší stupeň čistoty mají preparáty s označením „chemicky čistý“. Norma určuje v procentech minimální obsah příslušné sloučeniny v preparátě a současně maximálně přípustný obsah jednotlivých znečištěnin pro každý stupeň čistoty. Jakost preparátů je zaručována tzv. záručním listem, *atestem*, který je připojen k obalu preparátu. V normě je uveden také popis preparátu, jeho vlastnosti a způsob zkoušení na znečištění. Jako příklad uvedeme požadavky ČSN na chlorid sodný:

Tabulka 17

Požadavky ČSN pro chlorid sodný

Látka		„ch. č.“	„p. a.“	„č.“
a) Obsah NaCl	min.	99,9	99,9	99,5
b) Ve vodě nerozp. látky	max.	0,003	0,005	0,02
c) Sirany (SO_4^{2-})	max.	0,002	0,005	0,01
d) Dusík (N_2)-celkový	max.	0,0005	0,001	0,001
e) Vápník (Ca^{2+})	max.	0,005	0,007	0,01
f) Hořčík (Mg^{2+})	max.	0,002	0,003	0,005
g) Arsen (As)	max.	0,00002	0,00005	0,0001
h) Těžké kovy H_2S -skupiny (Pb^{2+})	max.	0,0005	0,0005	0,001
i) Železo (Fe)	max.	0,0001	0,0003	0,0005
j) Draslík (K^+)	max.	0,01	0,02	0,04
k) Jod (I^-)	max.	0,008	0,008	0,012

*) Ani opláchnutím destilovanou vodou nedostaneme dokonale čistý povrch skla, protože adsorbované ionty lze vytěsnit jen výměnnými reakcemi.

Čisté preparáty jsou oproti „technickým“ preparátům drahé, v jejich ceně je zahrnuto také potřebné čištění. Technické preparáty nejsou v analytické praxi použitelné, obsahují z běžných technologických metod přípravy často značná množství vedlejších součástí, takže představují směsi. I stupeň čistoty „technických“ preparátů je určován normou ve skupinách čistoty A, B, C. Např. norma pro technický siřičitan sodný předpisuje minimální obsah $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

Druh A	Druh B	Druh C
98%	97%	88%

Při 12% znečištění druhu C, z nichž převážnou část představuje síran a uhličitán sodný, je preparát v podstatě směsí tří sloučenin.

Starší preparáty zahraničního původu mají jiné označování stupňů čistoty, které bylo zavedeno výrobcem:

I. „*Pro analysi*“ se záručním listem, který je připojen jako atest ke každému balení. Mají mít jen nepatrné stopy znečištění, číselně vyjádřené atestem.

II. „*Pro analysi*“ (p. a.), které mají vyhovovat potřebám analytické praxe, nemají obsahovat běžnými reakcemi dokazatelná množství znečištění.

III. „*Purissimum*“ (zkratka puriss.), značně čisté preparáty, ale již s dokazatelnými stopami znečištění.

IV. „*Purum*“ (pur.), s přípustným obsahem asi 1% znečištění.

V. *Technické preparáty* (techn.), které mohou obsahovat až 10% znečištění.

V požadavcích na čistotu jednotlivých stupňů se různí výrobci liší, protože sami určovali obsah přípustných znečištění pro vlastní výroby [199].

Pro běžné analytické práce nemusíme již činidla speciálně čistit, postačí jejich kontrola. Kontrola je naprosto nutná při hledání stop látek. V některých případech je vhodná kontrola znečištění spektrograficky nebo polarograficky. Z chemických reakcí používáme hlavně tyto citlivé zkoušky:

Na těžké kovy se zkouší sirníkem amonným v amoniakálním roztoku nebo sirníkem sodným v alkalickém prostředí. Zákal nebo znatelné zbarvení sirníků nebo hydroxydů nasvědčují přítomnosti těžkých kovů. Na těžké kovy skupiny olova (Pb, Ag, Hg, Tl, Cu, Bi, Sb, Sn) můžeme zkoušet také sirovodíkovou vodou. Velmi citlivá je pro těžké kovy zkouška s roztokem dithizonu. Velmi zředěný roztok dithizonu v chloridu uhličitým mění při protřepání s neutrálním roztokem obsahujícím stopy těžkých kovů své zelené zbarvení na červenofialové.

Na chloridy (halogenidy) zkoušíme okyselené roztoky s 0,1N- AgNO_3 : vzniká zákal nebo aspoň opalescence roztoku.

Na vápník (a alkalické zeminy) zkoušíme šťavelanem amonným v amoniakálním prostředí: vzniká bílá krystalická sraženinka nebo zákal.

Na sírany dusičnanem nebo chloridem barnatým v kyselém prostředí: po hodině pozorujeme na dně jemnou usazeninku síranu barnatého.

Na fosforečnany molybdenanem amonným v prostředí kyseliny dusičné: dávají žlutou sraženinku.

Na dusičnany a dusitany difenylaminem v konc. kyselině sírové: roztok se za jejich přítomnosti barví intenzivně modře.

Na soli železité rhodanidem amonným v prostředí zřed. kyseliny dusičné: dávají červené zbarvení.

Jsou to vesměs velmi citlivé reakce, dovolující zjištění stop znečištěnin používaných preparátů.

Destilovaná voda jako základní rozpouštědlo nebývá úplně čistá. Zkoušíme ji hlavně na obsah Cu^{2+} (porušené cínování staršího destilačního přístroje) a na obsah Ca^{2+} (špatná destilace). Obsahuje také organické látky, rozpuštěný kysličník uhličitý a v laboratorní atmosféře amoniak a jiné plyny. Čistíme ji redestilováním z alkalického prostředí za přidání manganistanu draselného se skleněným nebo křemenným chladičem. Skleněné nebo křemenné destilátory dávají vodu lepší kvality než kovové přístroje. Pro stopovou analýzu se voda čistí ještě katexem (Amberlit I RI00), který ji zbavuje posledních stop kationtů dokonaleji než destilace.

Kyseliny zkoušíme na obsah těžkých kovů, na obsah železa a na anionty, které nepatří dané kyselině. Kyselinu sírovou na Cl^- , NO_3^- , SO_3^{2-} , Se a Marshovou zkouškou na As, kyselinu chlorovodíkovou na arsen a SO_4^{2-} , kyselinu dusičnou na Cl^- a na NO_2^- (roztokem jodidu draselného). Při některých zkouškách kyselin musíme zkoušet jejich odparky. V tom případě musíme vzorek upravit tak, aby hledaná znečištěnina při odpařování nevytěkala. Zředěnou kyselinu chlorovodíkovou neutralisujeme amoniakem nebo čistým uhličitánem sodným, odpaříme a zkoušíme odparek na těžké kovy. Při zkoušce na Cl^- můžeme zkoušet zředěné kyseliny přímo dusičnanem stříbrným nebo po neutralisaci uhličitánem sodným zkoušíme roztok odparku.

Amoniak zkoušíme na těžké kovy, na arsen, na sirníky a na organické zásady. Poslední zkoušku provádíme vytřepáním etherem, vysušenou etherickou vrstvou zbavíme proudem vzduchu zbytků amoniaku a zásady převedeme vytřepáním velmi zředěnou kyselinou chlorovodíkovou do vodné vrstvy, kterou opatrně odpaříme do sucha. Reakce organických zásad zkoušíme chloridem rtuťnatým, jodortuťnatem draselným a jodovizmutitanem draselným.

Roztoky hydroxydu sodného nebo draselného zkoušíme na těžké kovy, hlavně na železo a arsen. Starší roztoky obsahují pravidelně uhličitany a křemičitany. Zákaly představují křemičitany z vyleptaného skla.

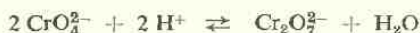
7. Roztoky činidel

Při přípravě roztoků činidel se musíme řídit údajem jejich koncentrace. Je-li koncentrace jen aproximativně určena zředovacím poměrem, např. H_2SO_4 1 : 3, připravíme ji opatrným přidáním 1 objemu koncentrované kyseliny sírové do 3 objemů vody. Koncentrační údaje ve váhových procentech se vztahují na počet gramů

rozpuštěné látky ve 100 g roztoku. Např. 30% roztok hydroxydu draselného připravíme rozpuštěním 30 g KOH v 70 g vody (100 g roztoku). U zředěných roztoků, jejichž hustota se blíží jednotce, je přípustné vztahovat váhová procenta na 100 ml vody, např. 0,5% roztok KOH připravíme rozpuštěním 0,5 g KOH ve 100 ml vody místo v 99,5 ml vody.

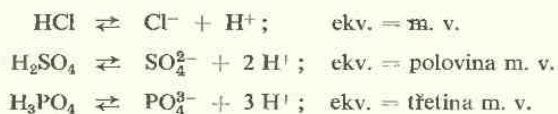
U alkoholu se udává koncentrace ve váhových procentech, která vyjadřují počet gramů absolutního alkoholu na 100 g roztoku, a v objemových procentech, vyjadřujících počet ml absolutního alkoholu na 100 ml roztoku. Při 20° C je váhově 80% objemově 87%. Při zředování alkoholu vodou nastává také objemová kontrakce, takže musíme použít alkoholometrických tabulek a kontroly hustoměrem (alkoholometrem).

Objemové změny menšího rozsahu jsou běžné při neutralisaci roztoků. V některých případech nastává objemová kontrakce, v jiných dilatace. Při reakci

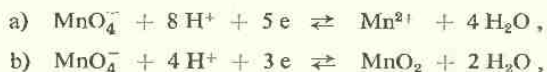


byla změřena objemová dilatace roztoku ve zřed. kyselině sírové při poměru $\text{CrO}_4^{2-} : \text{H}^+ = 1 : 1$ v mezích 0,9–9,7 ml/l podle koncentrací roztoku [812].

U organických sloučenin jsou koncentrace vyjadřovány *molaritou roztoků*. Molární roztok obsahuje 1 mol v 1 litru roztoku. U minerálních sloučenin se koncentrace vyjadřují většinou *normalitou roztoků*, která udává počet ekvivalentů na 1 litr roztoku. V acido-basických reakcích je ekvivalent určen počtem směnitelných protonů, v redoxních reakcích počtem směnitelných elektronů:



Pro redoxní reakce:



je pro reakce v kyselém prostředí a) ekvivalent roven pětině m. v. manganistanu, pro reakce v neutrálním a v alkalickém prostředí b) roven jen třetině m. v.

Je-li normalita nebo molarita roztoků dána, je koncentrace roztoků pro dané reakce přesně definována. V kvalitativní analýze jsou často roztoky kyselin a zásad rozlišovány jako koncentrované a zředěné. Koncentrovanými kyselinami se zde rozumí nejběžněji vyráběné koncentrované kyseliny, jejichž hustoty jsou níže uvedeny. Zředěnými kyselinami se označují roztoky 2N, v některých učebnicích však také 6N, takže údaje jsou nejednotné a je žádoucí přesnější určování koncentrace vyčíslením normality. U roztoků solí pracujeme v kvalitativní analýze většinou s 0,1N roztoky.

Běžně používané roztoky v kvalitativní analýze

Konc. kyselina sírová ($h = 1,84$) obsahuje 95–97% H_2SO_4 (váhově).

2N kyselina sírová se připraví *opatrným přidáním 55,6 ml konc. kyseliny sírové po částech a za míchání do 900 ml vody* a po zchladnutí se doplní vodou do 1 litru. Při zředování konc. kyseliny sírové se roztok silně zahřívá. Při opačném postupu, přidávání vody do kyseliny, je nebezpečí silného lokálního přehřátí a prudkého vystřikování roztoku; pozorujeme, že roztok nebezpečně „prská“. Také prasknutí nádob při rychlém zředování a nedostatečném míchání roztoku je častý případ při práci začátečníků. To platí obecně pro zředování všech kyselin a zásad, i když se tento zjev v největší míře projevuje u kyseliny sírové. Nutno si pamatovat, že při zředování přidáváme *vždycky kyselinu do vody, nikdy obráceně*. Při přípravě roztoků docela obecně přidáváme složku cennější do méně cenné (rozpouštědla) z hlediska roztoku.

Konc. kyselina chlorovodíková ($h = 1,19$) obsahuje 37% HCl . *Zředěná 2N kyselina chlorovodíková* se připraví ze 162 ml konc. kyseliny na 1 litr roztoku.

Konc. kyselina dusičná ($h = 1,40$) obsahuje 65% HNO_3 . Často se používá kyseliny o hustotě 1,20, která obsahuje 33% HNO_3 , a připravuje se smícháním stejných objemů konc. kyseliny a vody (1 : 1). *Zředěná kyselina (2N) obsahuje 145 ml konc. kyseliny dusičné v 1 litru*.

Konc. kyselina octová ($h = 1,059$) obsahuje 96% CH_3COOH . Bezvodá kyselina je 100%. *Zřed. kyselina (2N) obsahuje 120 g CH_3COOH (113 ml konc. kyseliny) v 1 litru*.

30% KOH — 30 g hydroxydu draselného se rozpustí v 70 ml vody v poklopené porcelánové misce (silné zahřívání!).

2N- KOH rozpuštěním 112 g hydroxydu draselného na 1 litr roztoku.

2N- NaOH rozpuštěním 80 g hydroxydu sodného na 1 litr roztoku.

Konc. amoniak obsahuje 20–22% amoniaku. Používá se také 10% amoniaku, který se připravuje zředěním konc. amoniaku 1 : 1. *Zředěný (2N) amoniak* se připraví zředěním 140 ml konc. amoniaku na 1 litr roztoku.

Sirovodíková voda, nasycený roztok sirovodíku ve vodě, obsahuje asi 4,4 g H_2S v 1 litru (při 20°C).

Sírník amonný (bílý). *Konc. amoniak* se zředí 1 : 1 vodou a roztok rozdělí na 2 stejné části. Jedna část se nasytí sirovodíkem



a po nasycení se smíchá s druhou částí zřed. amoniaku.

Polysírník amonný (žlutý sírník amonný) se připravuje rozpuštěním rozmělněné krystalické síry v roztoku bílého sírníku amonného.

Kyselina šťavelová, 1N roztok, 63 g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ na 1 litr roztoku.

Šťavelan amonný, 0,1N roztok, 7,1 g $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ na 1 litr roztoku.

Chlorid amonný, 2N roztok — 107 g NH_4Cl na 1 litr roztoku.

Octan sodný, 2N roztok — 272 g $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ na 1 litr roztoku.

Uhličitan amonný, 2N roztok s obsahem 114 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ v 1 litru. Pevný uhličitan amonný obsahuje karbaminan a kyselý uhličitan amonný, proto jej rozpouštíme ve zřed. amoniaku místo ve vodě a povařením roztoku přeměníme obě složky na normální uhličitan amonný.

Uhličitan sodný, nasycený roztok pro oddělování kationtů.

Dusičnan barnatý, 0,1N roztok s 13,7 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ v 1 litru a koncentrovanější 1N roztok se 137 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ v 1 litru.

Dusičnan stříbrný, 0,1N roztok se 17 g AgNO_3 v 1 litru.

Jodid draselný, 0,1N roztok, 16,6 g KI v 1 litru.

Roztok jodu, 1,3 g jodu a 4 g KI se rozpustí ve 100 ml vody.

Manganistan draselný, 0,1N roztok oxydimetrický, 3,2 g KMnO_4 v 1 litru.

Kromě těchto základních činidel se používá v některých případech 0,1N roztoků *fosforečnanu sodného* (12 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ na litr) *chromanu draselného* (9,7 g K_2CrO_4 na litr), *octanu olovnatého* (16,3 g na litr) a *kyanidu draselného* (6,5 g KCN na litr).

Zásobní roztoky připravujeme o větších koncentracích a potom je zředujeme, např. 10× odměřením 10 ml a doplněním do 100 ml vodou. Při zředování alkoholu sledujeme koncentraci alkoholu měřením hustoty.

Přibližně můžeme zředovat roztoky také podle křížového směšovacího pravidla, užívaného v technické praxi. Např. máme připravit roztok 10% HCl z konc. kyseliny chlorovodíkové, která obsahuje 37% HCl:

$$\begin{array}{ccc} 37 & & 0 \\ & \diagdown & \diagup \\ & 10 & \\ & \diagup & \diagdown \\ 10 & & 27 \end{array}$$

Odečítáním od vyššího čísla křížem (37 — 10; 10 — 0) dostaneme výsledek, podle něhož musíme smíchat 10 dílů konc. HCl a 27 dílů vody, abychom dostali 10% kyselinu chlorovodíkovou.

8. Postup kvalitativní chemické analýsy

Přehledně lze shrnout soudobý postup kvalitativní analýsy do tohoto schématu:

1. Popis vzorku.
2. Orientační zkoušky.
3. Rozpuštění vzorku a rozdělení roztoku na dvě části: a) pro skupinové a selektivní reakce kationtů, b) pro skupinové a selektivní reakce aniontů.
4. Ověření výsledků analýsy u původního vzorku.

Některé vzorky, jako křemičitany, slitiny kovů, organické sloučeniny, plyny a některé technické suroviny i produkty mají samostatný, poněkud zjednodušený postup analýsy, protože v těchto případech již předem známe nejpodstatnější vlastnosti takových vzorků. Totéž platí pro zkoušení identity a čistoty preparátů a léčiv, kde shora uvedený postup vhodně upravujeme pro daný případ.

Kationty i anionty dokazujeme při tomto postupu v samostatných vzorcích roztoku. Přitom není zásadního rozdílu v tom, dokazujeme-li napřed kationty a potom anionty nebo obráceně. Závisí to na povaze vzorku samotného.

9. Popis vzorku

O každé analýze vedeme přesný záznam — protokol. V něm na prvním místě zaznamenáme množství, popis a původ analysovaného vzorku. Všímáme si hlavně stavu, vzhledu, zbarvení, zápachu a jiných, na první pohled zřejmých vlastností. Pevné vzorky prohlédneme lupou, u roztoků odpaříme několik kapek na vodní lázni a všímáme si odparku.

U každého vzorku uvedeme, jakým způsobem byl odebrán. *Braní vzorku* záleží na účelu analýsy. Z jednotných látek bereme vzorek přímo, z nejednotných vzorků vybíráme součástky, o jejichž složení se zajímáme. Např. minerál vyštípeme z podložní horniny a mechanicky zbavíme povrchových znečištění. Z různorodých směsí můžeme někdy rozpuštěním ve vodě nebo v kyselinách oddělit některé součástky a analysovat samostatně. Máme-li zjistit složení malého množství příměsí v přebytku základního materiálu, musíme je buď oddělit fyzikálními metodami, nebo rozlišit chemickou cestou. Jde-li o poznání všech složek různorodého vzorku, rozmělníme ho a prášek promícháme jako u průměrných vzorků pro kvantitativní analýsu.

V kvalitativní analýze není vzorkování tak náročné jako v analýze kvantitativní, i když podle intenzivnosti reakcí odhadujeme celkové složení vzorku a rozlišujeme součástky podstatné od příměšných.

Obsahuje-li analysovaný roztok současně sraženinu, oddělíme ji filtrací nebo odstředěním a zkoumáme samostatně. Je to již částečné dělení vzorku, které kvalitativní analýsu velmi usnadňuje. Slabé zákaly v roztoku zkoušíme společně s roztokem.

Při popisu vzorku zkoušíme hned jeho *reakci*. Na lakmusový papírek dáme kapku roztoku nebo několik zrněk pevného vzorku a kapku vody. Podle zbarvení papírku usuzujeme, jde-li o vzorek povahy kyselé, zásadité nebo neutrální. Je-li vzorek čirý roztok neutrální nebo alkalické reakce, víme předem, že nemůže obsahovat kationty Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , protože jejich roztoky musí být silně kyselé, aby se potlačila hydrolysa a vylučování zásaditých solí.

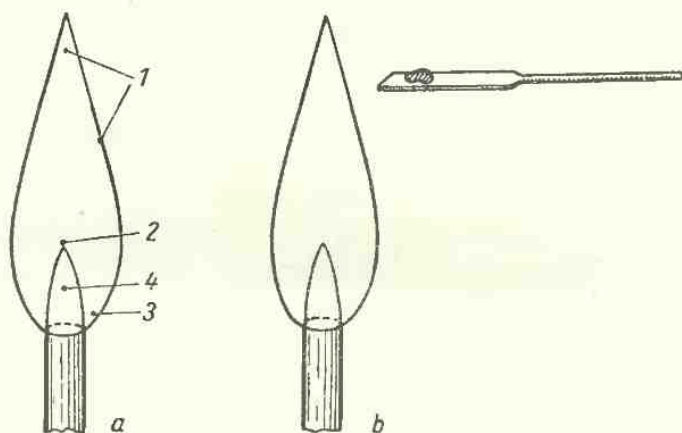
10. Orientační zkoušky

Slouží k získání prvních zkušeností o povaze a vlastnostech neznámého vzorku. Vedle zkoušky na reakci vzorku jsou nejpoučnější *zkoušky v plameni*, *zředěnými a koncentrovanými kyselinami* a *zkoušky rozpustnosti*.

Zkouška vzorku v plameni

Je to nejběžnější zkouška, kterou analytik s nepatrným množstvím neznámého vzorku vždycky provádí. Malé množství vzorku zachytíme na lopatičce z kovového drátu, na konci vytepaného. Pro první zkoušku postačí drát niklový, železný nebo také vysloužilý kapesní nůž. Vhodné jsou formované magnisitové lopatičky. Podle výsledku první zkoušky použijeme pro druhou zkoušku platinového drátku nebo lopatičky.

Vzorek zvolna přibližujeme k plameni a pozorujeme, jak se vysušuje, odpařuje nebo destiluje, zda těká, taje nebo se rozkládá, a odhadujeme, zda tyto změny nastávají při teplotách nízkých nebo vysokých. Potom vzorek na okamžik vnoříme do



Obr. 32. *a*—1. Oxydační oblast plamene. 2. Redukční oblast plamene. 3. Oblast poměrně nízké teploty (pro zkoušky barvení plamene). 4. Vnitřní kužel plamene (studená oblast). *b*—Přibližování vzorku k plameni.

povrchových obalů plamene a znovu pozorujeme jeho změny, čicháme zápach spalných plynů. Konečně dáme vzorek přímo do oxydačního plamene, pozorujeme jeho zpopelování a zbytek, který zanechává. Přitom si všímáme, zda vedle běžného sodíkového zbarvení plamene nezpozorujeme v některém okamžiku aspoň záblesk zbarvení jiného. Z pozorovaných zjevů můžeme již získat první orientaci.

Látka hoří: Organická sloučenina. U nižších alifatických sloučenin je hoření dokonalé, plamen nečadí. Protože jsou povětšinou těkavé, zkoušíme nový vzorek přímým zapálením. U alifatických sloučenin je plamen od C_4 čadivý, u aromatických velmi čadivý. Organické sloučeniny buď shoří dokonale, nebo zuhelnatí a zanechávají černý, objemný zbytek, který se nesnadno spaluje. Spalování je dokonalejší, když vzorek přidržujeme v povrchových vrstvách plamene a při počínajícím žhnutí jej oddalujeme. Při prudkém žhání uvnitř plamene některé látky koksovají a nesnadno se spalují pro nedostatečný přístup kyslíku.

Zůstane-li po spálení minerální zbytek, obsahuje vzorek také složku anorganickou, pro jejíž dokazování musí být organická složka dokonale odstraněna (mineralisace vzorku).

Látka téká: Soli amonné, soli rtuti, arsenu a organické sloučeniny o nízkém bodu varu. Halogenidy těžkých kovů jsou rovněž těkavé, i když při žhání přecházejí zčásti v kysličníky.

Látka vyvíjí husté bílé dýmy: Soli amonné a látky snadno sublimující.

Látka dekrepituje, když obsahuje krystalovou vodu nebo vlhkost v krystalové stavbě (chloridy alkálií). Dekrepitace může být tak značná, že smete vzorek s lopatíčky. V tom případě předsušujeme druhý vzorek velmi opatrně.

Látka se taví poměrně snadno a po zchladnutí tavenina ztuhne ve *sklovinu*: soli alkalických kovů, boritany, fosforečnany.

Látka třaská nebo vzbuchuje: Dusičnany, dusitany, chlorečnany, chloristany, organické nitrosloučeniny, oximy i jiné organické látky.

Látka nehoří, ale zanechává i při žhání zbytek: Minerální sloučeniny, zvláště těžkých kovů. Černý až temně hnědý zbytek mohou tvořit kysličníky: CuO , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , Ni_2O_3 , Co_2O_3 , hnědočervený: PbO_2 , CdO , SnO , Mn_3O_4 , Ti_2O_3 , žlutý až zelený PbO , Bi_2O_3 , Cr_2O_3 , MnO , NiO , CoO , za horka žlutý, ale za studena bílý zbytek je charakteristikou kysličníku ZnO , bílý zbytek představují kysličníky SnO_2 , Sb_2O_4 , Al_2O_3 , SiO_2 , v silném žáru svítí bílé kysličníky: BeO , MgO , CaO , SrO , BaO , ThO_2 , ZrO_2 , TiO_2 .

Látka barví plamen: Barvení plamene zkusíme se stopou látky na platinovém drátku v dolní povrchové oblasti plamene (a3 na obr. 32). Žluté zbarvení je neklamnou známkou přítomnosti sodíku. Reakce je však tak citlivá, že dovoluje soudit na větší množství sodíku teprve tehdy, když zbarvení plamene je tak intenzivní, že roztok chromanu draselného se jeví v zatemněné místnosti vedle plamene skoro bezbarvým. Světle fialové až modravé zbarvení plamene patří solím draselným, rubidným, cesným, fialově modré solím india. Modrým kobaltovým sklem rozeznáme tato zbarvení i ve žlutém zbarvení sodíkovém. Oranžové zbarvení patří solím vápenatým, červené solím strontnatým, karmínově červené solím lithným, zelené solím barnatým, kyselině borité nebo těkavým sloučeninám mědi a thalia.

Pro zkoušky v plameni jsou nejvhodnější chloridy kovů, které snadno těkají. Proto vzorek ovlhčujeme na drátku konc. kyselinou chlorovodíkovou, abychom rozložitelné sloučeniny aspoň částečně přeměnili v chloridy. U těžce rozložitelných *siřanů alkalických zemí*, některých fosforečnanů a silikátů *redukujeme* vzorek nejprve nad vnitřním kuželem plamene (a2), a potom jej ovlhčíme kyselinou chlorovodíkovou. Pouze při zkoušení boritanů uvolňujeme kyselinu boritou kyselinou sírovou. Je-li přítomno více látek barvicích plamen, rozpoznáme je malým *spektroskopem*.

Zápach látky při destilaci a při spalování dovoluje rozpoznat přítomnost některých látek. Čicháme jak při vysoušení vzorku, tak při spalování a po něm. Můžeme rozpoznat typický zápach kyseliny octové, štiplavý zápach těkavých minerál-

ních kyselin, chlorovodíkové, bromovodíkové, dusičné, dráždivý zápach halogenů, chloru, bromu, jodu, dusivý zápach kyslíčků dusíku, vyvíjejících se z dusičnanů a dusitanů, zápach pálené rohoviny, charakteristický pro bílkoviny, karamelový zápach spalovaných cukrů, zápach kyslíčnicku siřičitého u sloučenin obsahujících síru a česnekový zápach sloučenin arsenu.

Při zkoušení zápachu nasáváme zkoušený plyn jen na okraj nosní sliznice a zpětným frknutím se ho rychle zbavujeme. *Nikdy nevdechujeme neznámé plyny až do plic a nikdy nezkoušíme neznámé vzorky na chuť!*

Zkouška zředěnou kyselinou sírovou

Do malé zkumavky dáme trochu vzorku a 1 ml $2N-H_2SO_4$, potom mírně zahřejeme. Všimáme si hlavně uvolňovaných plynů a u pevných vzorků také rozpustnosti v kyselině.

Snadno poznáme uhličitany podle *perlení kyslíčnicku uhličitého*, který nepáchne a kalí kapku hydroxydu barnatého, zavěšenou na tyčince vsunuté do zkumavky. Siřičitany vyvíjejí charakteristicky páchnoucí *kyslíčnick siřičitý*, sirníky smrdutý *sírovodík*, chlornany zelenožlutý a dráždivý *chlor*, dusitany hnědý *kyslíčnick dusičitý*, peroxydy *kyslík*, zapalující žhnoucí zápalku, kovy vyvíjejí *vodík*, který se po ucpání zkumavky palcem nahromadí nahoře a v plameni „štěkne“.

Thiosíraný vedle unikajícího kyslíčnicku siřičitého kalí roztok *vyloučenou koloidní sírou*, polysirníky rovněž dávají zákal síry, ale páchnou současně sírovodíkem. Vylučování síry se urychluje zahřátím roztoku.

Podle zápachu unikajících plynů poznáme také *kyanovodík* uvolňovaný z kyanidů a při vaření roztoku *zápach kyseliny octové* z octanů, štiplavý zápach *halogenovodíků* z halogenidů.

K roztoku ve zřed. kyselině sírové přidáme po zchladnutí nepatrnou kapičku roztoku manganistanu draselného. Odbarví-li se manganistan, je to známkou přítomnosti oxydovatelné sloučeniny, AsO_3^{3-} , Sn^{2+} , Fe^{2+} aj.

Zkouška koncentrovanou kyselinou sírovou

Tuto zkoušku nesmíme dělat ve zkumavce, ale *na hodinovém sklíčku nebo na porcelánové misce*. Za přítomnosti chlorečnanů a organických látek je velké nebezpečí výbuchu, spojeného s prudkým rozstříknutím konc. kyseliny, která pravidelně zasáhne nechráněné oči pozorující reakci. *Ochrana zraku* i obyčejnými *brejlemi* je při této reakci a při všech zkouškách zcela neznámých vzorků základním příkazem bezpečnosti, nemáme-li možnost *chránit se sklem digestoře*. Demonstrace účinků kyslíčnicku chloričitého při reakci chlorečnanů s konc. kyselinou sírovou za přítomnosti alkoholu je v tomto smyslu velmi názorná a poučná.

Zkoušku konc. kyselinou sírovou provádíme tak, že na misku dáme jen malé množství vzorku nebo asi 0,5 ml zkoušeného roztoku a z pipetky přilejeme po straně

asi 1 ml konc. kyseliny sírové. (*Kyselinu do pipetky nenasáváme, ale naplníme pipetku vnořením do zkumavky s kyselinou!*)

Působení konc. kyseliny sírové je prudké a výrazné, vzorek se současně silně zahřívá. Všechny zjevy popsané při zkoušce se zřed. kyselinou sírovou pozorujeme výrazněji. Konc. kyselina sírová působí také oxydačně, takže za přítomnosti bromidů se uvolňuje vedle bromovodíku hnědý a dráždivý brom, jodidy a organické jododeriváty uvolňují fialové, těžké páry jodu, ve vrstvách o větší koncentraci hnědé. Sloučeniny síry dvojmocné (sirníky, rhodanidy) se většinou oxydují za přecházení kyslíčnicku siřičitého, kyanidy a některé organické kyseliny uvolňují také kyslíčnick uhelnatý, chlorečnany hnědý, velmi explosivní kyslíčnick chloričitý.

Zkoušky rozpustnosti

U minerálních vzorků zkoušíme postupně rozpustnost ve vodě, ve zřed. kyselině chlorovodíkové, ve zřed. kyselině dusičné, v konc. kyselině chlorovodíkové a v konc. kyselině dusičné. Při kvalitativních zkouškách rozpustnosti odpaříme vždycky kapku roztoku do sucha a pozorujeme, zda zanechává nějaký zbytek.

V lučavce rozpouštíme pouze drahé kovy a jejich slitiny. Roztoky v konc. kyselinách a v lučavce zahustíme a zředíme vodou nebo zředěnou kyselinou.

Nerozpustný zbytek po těchto zkouškách vysušíme a rozkládáme tavením s bezvodým uhličitánem sodným na platinové lžičce. Taveninku vymyjeme vodou a zbývající uhličitany rozpouštíme ve zřed. kyselině chlorovodíkové.

Další orientační zkoušky můžeme provádět tehdy, máme-li dostatek pevného vzorku nebo ve speciálních případech. Patří sem žihání v baničce a tavení, barvení boraxové nebo fosforečné perličky a vyredukování kovů na uhelné tyčince. Použitelnost těchto zkoušek je v praxi značně omezena.

Žihání v baničce

Na rozdíl od žihání v plameni, při němž je látka vydána nejen oxydačním vlivům kyslíku, ale též redukčním vlivům samotného plamene, je žihání v baničce prováděno v atmosféře vlastních rozkladných zplodin látky, které zamezují přístupu vzduchu.

Baničku si připravíme z trubice z těžko tavitelného skla, kterou na jednom konci zatavíme a vyfoukneme v malou kuličku (obr. 33a). Průměr trubice bývá asi 0,5 cm, délka 7 cm. Malé množství pevného vzorku vsypeme do baničky papírovým nasýpátkem tak, aby stěny trubičky zůstaly čisté (obr. 33b). Látku v baničce nejprve zahříváme při mírné teplotě, a potom energicky žiháme:

Látka se ani energickým žiháním nemění: kyslíčnický alkalických zemin, Al_2O_3 , BaSO_4 , CaSO_4 , křemičitany a podobné sloučeniny.

Látka dekrepituje a prská: hydráty, na chladnějších místech trubičky pozorujeme kapičky vody. Dekrepitace bývá také při rozkladu dusičnanů, halogenidů alkálií, kde stopy uzavřené vlhkosti způsobují prudké trhání krystalové struktury.

Látka značně zvětšuje objem, „nadouvá se“: boritany, uhličitany alkálií, kamence, některé fosforečnany.

Látka se snadno taví: halogenidy, uhličitany, hydroxydy a fosforečnany alkálií, borax a některé hydráty, které přechodně tají ve vlastní krystalové vodě. Organické sloučeniny snadno tají a potom se rozkládají, tavenina hnědne a zčerná.

Látka sublimuje a sublimát se usazuje na chladných místech trubičky. Bílý sublimát dávají: NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, AlCl_3 , HgCl_2 , As_2O_3 a některé organické sloučeniny. Za současného tání dávají bílý nálet také síran amonný, chloridy některých kovů, zvláště chlorid rtuťnatý (sublimát), zinečnatý, kademnatý, cínatý, antimonitý. Zbarvený sublimát dávají: As_2S_3 , As_2S_5 , HgI_2 , Sb_2S_3 , HgS , As , I_2 . Síra tvoří nejprve červenohnědé kapičky, které po zchladnutí ztuhnou na žlutý nálet, který hoří za vývoje SO_2 .

Látka mění při energickém žihání zbarvení, aniž se zjevně rozkládá: bílý kysličník zinečnatý zežloutne, po zchladnutí opět zbělá, slaboučko nažloutlý kysličník vizmutitý zoranžoví, žlutý kysličník olovnatý se stane hnědočerveným, červený kysličník Pb_3O_4 zčerná.

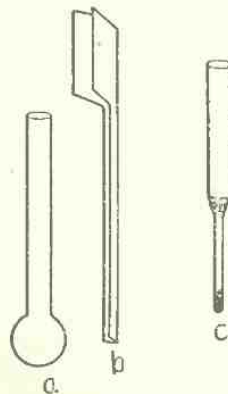
Látka se rozkládá: Při rozkladu se vyvíjí bezbarvý plyn: kyslík, vznítí doutnající zápalku (HgO , MnO_2 , PbO_2 , chlorečnany); vodní pára při odpařování krystalové vody nebo vlhkosti, usazuje se v kapičkách v trubičce, zkoušíme její reakci ovlivněnou rozkladnými produkty; kysličník uhelnatý při nedokonalém spalování organických látek, hoří namodralým plamenem; kysličník uhličitý z uhličitánů a organických sloučenin, kalí roztok hydroxydu barnatého; kysličník siřičitý, charakteristicky páchnoucí, rovněž kalí roztok hydroxydu barnatého; vylučuje se ze sirných sloučenin i sirníků; *dikyan*, charakteristicky páchnoucí, vzniká rozkladem kyanidů stříbrného a rtuťnatého a také rozkladem šfavelanu amonného; *amoniak*, charakteristicky páchnoucí, vzniká rozkladem solí amonných; *chlorovodík*, štiplavého zápachu a kalící roztok dusičnanu stříbrného, vzniká rozkladem chloridů. Zbarvené unikající plyny: žlutozelený *chlor* při rozkladu chlornanů, z chloridů pouze za přítomnosti silných oksydicovadel; hnědý *brom* z bromidů a organických bromoderivátů; hnědý kysličník dusičitý při rozkladu dusičnanů a dusitanů; fialové páry *jodu* při rozkladu jodidů a organických jododerivátů.

Konečně u sloučenin rtuti pozorujeme *destilaci par rtuti* při rozkladu některých sloučenin (HgO , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ aj.). Kovová rtuť se usazuje v podobě drobných šedých kapiček na chladných místech trubice. Stopy rtuti učiníme viditelnějšími přidáním zrnka jodu do baničky, dostaneme červený nálet HgI_2 .

Některé organické sloučeniny vylučují při rozkladu husté bílé dýmy, *karamelisují* a černají (vinany, cukry). *Dehtovitý zápach* je charakteristický pro velké množství organických sloučenin, *zápach pálené rohoviny* pro bílkoviny.

Žihání v kapiláře se žhaveným dřevěným uhlím

Tohoto způsobu můžeme použít při pátrání po sloučeninách arsenu, antimonu a rtuti. Trubičku vytáhneme v kapiláru asi 3 cm dlouhou, kapiláru zatavíme a naplníme zkoumanou látkou. Nad kapiláru dáme do trubice několik třisek dřevěného uhlí (obr. 33c), které nejprve rozžháváme, a potom začneme zahřívat látku tak, aby rozkladné produkty přecházely přes žhavené uhlí. Sloučeniny arsenu a antimonu dávají černé zrcátko, sloučeniny rtuti dávají šedý nálet kapiček rtuti.



Obr. 33. Banička s nasýpátkem a kapilára s uhlím.

Tavení v baničce s uhličitanem sodným

Užívá se ho při dokazování solí amonných, sloučenin rtuti a arsenu. Látka se promíchá asi s trojnásobným množstvím práškovitého bezvodého uhličitanu sodného a zahřívá v baničce. Soli amonné uvolňují plyný amoniak, sloučeniny rtuti dávají šedé zrcátko z kapiček kovové rtuti, sloučeniny arsenu černošedé a těkavé zrcátko kovového arsenu.

Pro redukční tavení se používá směs bezvodého uhličitanu sodného a kyanidu draselného, který váže kyslík a umožňuje redukce. Pro oxydační tavení se používá směs uhličitanu sodného a dusičnanu draselného, která vede k oxydacím v alkalickém prostředí. Poslední reakce se provádí na porcelánovém střípku a slouží k dokazování chromitých solí, které dávají žlutou taveninu chromanu, a solí manganatých, které dávají zelenou taveninu mangananu. Taveniny jsou rozpustné ve vodě, žlutá tavenina chromanu po okyselení roztoku kyselinou octovou dává reakce CrO_4^{2-} , zelená tavenina mangananu po přidání kyseliny octové dává fialový roztok manganistanu.

Místo tavení na střípku je jednodušší připravit na platinovém drátku perličku tavením uhličitanu sodného a dusičnanu sodného a vzorek tavit v této perličce, kterou potom rozpustíme ve vodě.

Tavení v boraxové nebo fosforečné perličce

Tento způsob má význam pro identifikaci některých kovových solí, a to ještě za předpokladu, že nejde o směs dvou nebo více solí, barvicích perličky, protože potom dostáváme neurčitá zbarvení směsná. Tím je analytické použití těchto reakcí omezeno.

Tabulka 18

Zbarvení boraxové perličky

Oxydační	Redukční	Prvek
modrozelená	červenohnědá	měď
modrá	modrá	kobalt
fialová	bezbarvá	mangan
hnědá	šedá (redukce na kov a legování Ni + Pt)	nikl
hnědá	zelená	železo
zelenožlutá	zelená	chrom, vanad
bezbarvá	hnědá	molybden nebo titan, wolfram

Na rozžhavený platinový drátek se zachytí borax nebo fosforečnan sodnoamonný ($\text{NH}_4\text{NaHPO}_4$) a v plameni se připraví bezbarvá perlička z boraxové nebo fosforečné skloviny. Po zchladnutí se na perličku zachytí stopa zkoumané látky a perlička se znovu taví nejprve v oxydačním, potom v redukčním plameni a pozoruje se její zbarvení hlavně po zchladnutí. Zbarvení boraxových perliček jsou uvedena v tab. 18.

Ostatní kovy dávají perličky většinou bezbarvé.*) Fosforečné perličky jsou zbarveny

podobně jako boraxové. Užívá se jich také pro dokazování SiO_2 při rozkladu křemičitanů kyselinou chlorovodíkovou. Zbývající bílý prášek SiO_2 nanese se ve stopě do fosforečné perličky a po tavení pozorujeme „skelet“ kyslíčnicku křemičitého. Reakce je také jen orientační, protože některé kyslíčnický kovů mohou tvořit podobný skelet.

Zbarvení perliček je způsobeno koloidním rozptylem kovových kyslíčnicků ve sklovině perličky. V oxydační perličce jsou kyslíčnický vyšší, v redukční nižší, popřípadě i vyredukované kovy, které zbarvují perličku většinou šedě (snadno tvoří s platinovým drátkem slitiny).

*) Perličky sloučenin uranu a vzácných zemin v u. f. světle fluoreskují.

Žihání na uhlí

Žihání na uhlí je starý pruběský způsob používaný v hutnictví při zkoušení rud a minerálů. Z analytických laboratorů dmuchavka mizí, protože tyto předběžné zkoušky spotřebují množství vzorku, postačující pro úplnou kvalitativní i kvantitativní analýzu s ověřením výsledků a dokladným vzorkem. Práce s dřevěným uhlím není také dosti čistá a při neopatrném odložení uhlí, uvnitř ještě žhavého, některé laboratoře vyhořely. Většinu zkušeností z oxydačního žihání dmuchavkou na uhlí získáme při přímých zkouškách v plameni s výjimkou náletů. Redukci na *Bunsenově tyčince* dostaneme podobné výsledky jako dmuchavkou na uhlí.

Bunsenovu tyčinku připravíme z dřevěného špejlu, asi 10 cm dlouhého, jehož 3 cm na jednom konci nasytíme sodou. Rozmělněnou sodu ztropíme vodou a vzniklou kaši nanášíme na konec špejlu za střídavého mírného tavení v plameni, aby se dřevo sodou po délce 3 cm dobře nasýtilo. Trochu zkoušené látky zachytíme na konci špejlu a energicky tavíme v redukčním plameni, pokud se zuhelnující tyčinka, sodou chráněná před rychlým spalováním, udrží v celistvosti. Zuhelnatělý konec ponoříme do třenky s vodou, rozmělníme a pozorujeme drobné šupinky vyredukovaného kovu.

Velmi snadno na Bunsenově tyčince vyredukujeme soli ušlechtilých kovů, zlata, platiny, stříbra. Dobře se také vyredukuje měď, olovo a železo; redukce soli vizmutu, antimonu, kobaltu a niklu se také podaří, ale vyžadují již trochu cviku. Cín, který se nesnadno redukuje i dmuchavkou, se na tyčince nepodaří vyredukovat.

Vyredukované kovy rozpoznáme podle vlastností, rozpustnosti v kyselinách a jednoduchými reakcemi roztoků.

11. Rozpouštění vzorku

Z orientačních zkoušek máme již přibližný obraz o rozpustnosti vzorku. Pro vlastní analýzu, která bývá označována také jako zkoumání „na mokré cestě“, je nutno vzorek rozpustit. Pevné vzorky předem rozmělníme na velmi jemný prášek v porcelánové nebo v achátové třence. Kusovité tvrdé vzorky rud nejprve rozdrobíme v ocelovém moždíři, a potom rozmělníme v třence.

Z orientačních zkoušek již víme, jde-li o vzorek čistě organický nebo organický s minerální složkou nebo jen minerální. Podle toho upravujeme další postup.

Organické vzorky vyžadují samostatný postup analýsy, který je podstatně odlišný od postupu při analýze látek minerálních [200]. U smíšených vzorků organicko-minerálních oddělujeme organickou složku *extrakcemi* vhodným rozpustidlem (u mastí) nebo ji musíme odstranit *mineralisací* vzorku. Mineralisaci provedeme spálením v plameni, tavením s bezvodým uhličitánem sodným nebo „mokrou cestou“, působením koncentrovaných kyselin za přidání oxydovadel. Minerální vzorky rozpouštíme ve vodě nebo v kyselinách, po případě je rozkládáme tavením s uhličitánem sodným a vzniklé uhličitany rozpouštíme ve zředěných kyselinách.

Přímé spalování organické složky je pro analytické účely velmi nedokonalý způsob mineralisace, kterého můžeme použít jen v některých případech, kde nejde o látky při vyšších teplotách těkavé a kde obsah minerální složky není v poměru ke složce organické příliš malý.

Organickou složku *spalujeme zvolna* v porcelánovém nebo v platinovém kelíčku, začínáme pedsoušením, potom pomalu teplotu zvyšujeme až do úplného

zpopelnění. Zbytek pokropíme po zchladnutí několika kapkami konc. kyseliny dusičné, odkouříme ji a znovu spalujeme. Takto získaný minerální zbytek rozpouštíme ve zředěných kyselinách. Obsahuje-li vzorek současně halogenidy a těžké kovy, pokropíme jej kyselinou dusičnou již před prvním spalováním, abychom znemožnili ztráty těkavostí. Musíme však spalovat velmi opatrně pro možnost nitrování organické složky a prudké vzbuchnutí vzorku při spalování.

Energické žhání vzorku při vysoké teplotě nevede k cíli. Organická složka často koksovatí, stává se těžko spalitelnou a utvořený koks váže adsorpci minerální komponenty v nežádoucí míře. Vyluhování takového zbytku kyselinami bývá velmi nedokonalé.

Lepších výsledků dosáhneme „*alkalickým spalováním*“, kterého se používá v potravinářské analýze a které dává pro rostlinné vzorky uspokojivé výsledky. Je to v podstatě tavení s uhličitánem sodným. Asi 5 g vzorku se ovlhčí v kelímku několika kapkami nasyceného roztoku uhličitanu sodného a vysuší v sušárně. Potom se opatrně spaluje malým plamenem a popel vyžihá v elektrické pídce při 500°C. Utvořené uhličitany se rozpustí ve zřed. kyselině chlorovodíkové. Pro dokazování SiO_2 , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} se užívá niklových kelímků, pro dokazování jiných složek lze použít i porcelánových kelímků.

Dokonalá je mineralisace tavením v malé niklové bombě obsahu asi 4 ml se směsí $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{KNO}_3$ v poměru 1 : 2, k níž se přidá maličko sacharosy. Pro dokazování nekovů se taví v bombě s kovovým sodíkem nebo hořčíkem. Tento způsob mineralisace je bez ztrát.

Je-li obsah minerální složky proti organické jen nepatrný, jak je tomu v toxikologické analýze a obecně u živočišných vzorků, volíme *mineralisaci „mokrou cestou“*. Používá se směsi konc. kyseliny sírové a dusičné nebo konc. kyseliny chlorovodíkové za přidávání oxydačních činidel (KClO_3 , H_2O_2). Při zahřívání postupuje rozklad organické složky zvolna a oxydační agens (HNO_3 nebo KClO_3) se musí doplňovat tak dlouho, až je rozklad dokonalý. Značná zdlouhavost rozkladu a velká spotřeba kyselin vedly k četným modifikacím těchto základních metod, sledujícím hlavně zrychlení rozkladu. V praxi se osvědčila Kahanova metoda [201], založená na rozkladu vzorku směsí konc. kyseliny dusičné a chloristé v prostředí konc. kyseliny sírové. Nedoporučujeme ji pro rozklad alkoholů nebo tuků, kde vyžaduje opatrnosti pro možnosti explozí. V běžných případech je však mineralisace touto metodou rychlá a dokonalá. Přidává-li se kyselina chloristá předepsaným způsobem — po malých dávkách a při dostatečně vysoké teplotě — je nebezpečí exploze minimální.

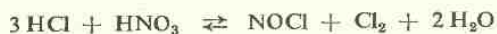
V prostornější baňce přidáme na každých 10 g vzorku 3 ml konc. kyseliny sírové a 10–15 ml konc. kyseliny dusičné. Směs zahříváme v digestoři přímo na sífce malým plamenem. U orgánů se tvoří na počátku rozkladu objemná pěna, jejímuž překypění musíme zabránit regulováním teploty nebo přímým nahřátím pěny v hrdle baňky. Potom nastává předběžný rozklad působením kyseliny dusičné za přehánění hojných hnědých dýmů kysličníku dusičitého. Jakmile hnědé dýmy ustanou a roztok se vyjasní, nastává stadium odpařování vody a zahušťování roztoku. Při tom roztok často „bouchá“ a musíme dbát, abychom častým protřepáváním a použitím malého plamene znemožnili ztráty vystříknutím roztoku. Teprve po odpaření vody a zahuštění

roztoku teplota vzrůstá až do působení kyseliny sírové, které poznáme podle zhnědnutí roztoku rozkladem zbytků organických látek. Teprve v tomto okamžiku můžeme rozklad urychlit *přidáváním oxidační směsi* kyseliny chloristé a dusičné [2 obj. HClO_4 ($h = 1,61$) a 1 obj. HNO_3 ($h = 1,39$)] *po kapkách a za protřepávání, aby se kyselina chloristá okamžitě rozkládala* a nemohla v roztoku nabýt větších koncentrací. O okamžitém rozkladu svědčí žlutozelené obláčky chloru na temné hladině v místě dopadu kapek oxidační směsi. Je to známkou, že roztok má dostatečnou teplotu pro okamžitý rozklad kyseliny chloristé. Po každém přidání oxidační směsi a promíchání se roztok znovu vyjasní. Další kapky oxidační směsi přidáváme teprve po novém ztemnění roztoku a tak postupujeme, až roztok při zahřívání již netemní, protože všechny organické složky jsou odstraněny. Rozklad bývá ukončen v 10–15 minutách. Potom zahříváme ještě dále až do vývoje bílých dýmů kyseliny sírové a po zchlazení buď roztok odpaříme do sucha, nebo vhodně zředíme vodou a neutralisujeme.

Minerální vzorky nerozpustné ve vodě a ve zředěných kyselinách rozkládáme odpařováním s konc. kyselinou dusičnou do sucha a odparek rozpouštíme ve vodě nebo ve zřed. kyselině. Pro dokonalé rozpuštění musíme někdy odpařování s konc. kyselinou dusičnou i několikrát opakovat. Kyselinou dusičnou rozložíme velmi mnoho minerálních látek. Látky, které tímto způsobem nepřevedeme do roztoku, můžeme podle Böttgera shrnout do několika málo skupin [2]:

1. Kovy platinové skupiny a zlato.
2. Halogenidy stříbra, olova a rtuti.
3. Fluorid vápenatý.
4. Nerozpustný zbytek tvoří sírany BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 , PbSO_4 , některé komplexní kyanidy, kysličníky SnO_2 , Sb_2O_5 , TiO_2 , SiO_2 , WO_3 , kysličníky vzácných zemin, silně žíhané kysličníky Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , křemičitany a některé minerály.

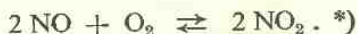
1. Je-li látka nerozpustná v konc. kyselině dusičné *kov*, rozpouštíme jej v *lučavce*. V praxi vyžadují tohoto zásahu nejčastěji drahé kovy nebo jejich slitiny. Lučavka nepůsobí jen jako směs konc. kyseliny dusičné a chlorovodíkové. Kdyby tomu tak bylo, muselo by se zlato rozpustit při postupném odpaření s kyselinou dusičnou a s kyselinou chlorovodíkovou, což neodpovídá skutečnosti. Při působení lučavky obě kyseliny vzájemně reagují a vznikající nitrosylchlorid a chlor jsou její aktivní složky.



Nitrosylchlorid se dále rozpadá na chlor a kysličník dusnatý:



kysličník dusnatý se oxypuje vzdušným kyslíkem na hnědý kysličník dusičitý:



Působení lučavky je tedy založeno na energické oxydaci chlorem v prostředí značně koncentrovaných kyselin a odparky představují chloridy kovů, které rozpouštíme ve vodě nebo ve zřed. kyselině chlorovodíkové.

*) Starší roztoky lučavky jsou zbarveny červenohnědě kysličníkem dusičitým.

2. *Nerozpusťné halogenidy* rozložíme *redukci zinkem* v prostředí velmi zředěné kyseliny sírové. Redukcí se vyloučí kov v podobě černého prášku a do roztoku přejde halogenid.

3. *Nerozpusťné fluoridy* (CaF_2) rozkládáme zahříváním s konc. kyselinou sírovou, a tím je přeměníme na sírany za vyprchání fluorovodíku. Také komplexní kyanidy tak rozložíme.

4. *Ostatní nerozpustné sloučeniny* rozkládáme *tavením s uhličitánem sodným*. Správné provedení předpokládá:

a) Dobře vysušený vzorek musí být rozmělněn na jemný prášek a dokonale promíchán s 6–10násobným množstvím bezvodého uhličitánu sodného nebo směsi bezvodého uhličitánu sodného a draselného v poměru 1 : 1. Tato směs taje již při 690°C , kdežto Na_2CO_3 má b. t. 820°C a K_2CO_3 860°C .

b) Teplotu zvyšujeme nejprve velmi zvolna, abychom beze ztrát odstranili poslední zbytky vlhkosti, a teprve potom rychleji až do vzniku průzračné taveniny.

Pro kvalitativní analýsu většinou postačí *tavení s uhličitánem sodným na platínovém očku nebo lžičce*. Větší množství vzorku tavíme v platinovém kelímku.

Taveninku po zchladnutí považujeme ve vodě, filtrát po neutralizaci zkusíme na anionty. Zbývající sraženinku uhličitánů promyjeme ještě horkou vodou, rozpustíme ve zřed. kyselině chlorovodíkové a zkusíme na kationty. Při rozpouštění se může vyloučit vločkovitá sraženinka $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ nebo některé nerozpustné siřníky a chloridy, jejichž další zkoušení již nepůsobí obtíže.

Tímto způsobem rozložíme skoro všechny těžce rozpustné vzorky a pro kvalitativní analýsu s tímto způsobem rozkladu vystačíme. Zmínky zasluhují ještě *speciální způsoby rozkladu některých látek*, které jsou v některých případech výhodné:

A. *Kysličníky cínitý a antimonitý* snadno rozložíme na rozpustné thiosloučeniny tavením se šestnásobným množstvím směsi uhličitánu draselného a síry (1 : 1) v porcelánovém kelímku. Po vydestilování a shoření přebytečné síry důkladně tavíme a zchladlou taveninu rozpustíme ve vodě.

B. *Silně žíhané kysličníky* hliníku, chromu, železa a titanu a jejich přirozené minerály můžeme rozložit tavením s desetinásobným množstvím kyselého síranu draselného (kyselé tavení).

C. *Křemičitany tvoří samostatnou skupinu*. Některé křemičitany se rozkládají již při opakovaném odpařování s konc. kyselinou chlorovodíkovou a zanechávají nerozpustný zbytek kysličníku křemičitého. *Většinu silikátů* rozložíme však teprve *tavením s uhličitánem sodným*. Silikát se jemně rozmělní a promíchá se 6–10násobným množstvím vysušeného uhličitánu sodného a vytaví na platinové lžici nebo v platinovém kelímku. Tavenina se po zchladnutí vylouží horkou vodou. V roztoku se zkouší na přítomné anionty. Část roztoku se odpaří do sucha, k odparku se přidá trochu kyseliny chlorovodíkové (1 : 1) a pětínásobné množství vody. Nerozpuštěna zůstane kyselina křemičitá (popřípadě wolframová), obsahující také TiO_2 . Sraženinka se oddělí a zkouší na obsah $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (popřípadě $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) speciálními reakcemi.

Ve vodě nerozpustná část taveniny, představující uhličitany kovů, se promyje vodou, rozpustí za tepla ve zředěné kyselině a zkouší na přítomné kationty.

Jde-li o dokazování alkálií v silikátech, nemůžeme použít tavení s alkalickým uhličitánem. Silikát v tomto případě rozkládáme kyselinou fluorovodíkovou nebo odpařováním s konc. kyselinou sírovou a fluorovodíkovou v platinovém kelímku nebo na platinové lžici. Kysličník křemičitý se tak přemění na plynný fluorid křemičitý, který při odpařování vyprchá.



Zbytek představuje fluoridy nebo sírany kovů. Po odkouření přebytečné kyseliny se digeruje vodou.

D. Při rozpouštění vzorků *ocelí a slitin* se rozpouští hoblinka kovu, získaná vrtáním nebo soustružením, v kyselině dusičné.*) U slitin cínu zbývá nerozpouštěný SnO_2 . Kvalitativní zkoušky lze provést i bez porušení vzorku (u strojů, potrubí apod.), když získáme roztok otiskovou nebo elektrografickou metodou (viz kapitulu o kapkovacích reakcích). Tananajev zavedl metodu leptání povrchu kovového vzorku kyselinou a nazval ji *beztržisková metoda* [202]. Na povrch očištěného vzorku, popřípadě do dvůrečku z parafinového kroužku dá několik kapek kyseliny dusičné (1 : 1) a skleněnou tyčinkou promíchává, až ustane vývoj plynu (5–15 minut).**) Roztok přenese pipetkou do zkumavky, naleptané místo omyje několika kapkami vody a tento roztok rovněž přenese do zkumavky. Nerozpustné karbidy z roztoku odfiltruje, spálí i s filtrem a vytaví na platinové lžičce s uhličitánem sodným. V roztoku původním i v roztoku rozložených karbidů, dokazuje jednotlivé součástky slitiny [203]. V praxi se ukázalo, že jednotlivé druhy ocelí lze kvalitativně charakterisovat přímo i bez rozkladu karbidů. Tananajevova metoda má význam pro praktické zkoušení hotových výrobků, pro třídění odpadního materiálu a pro zjišťování složení speciálních pájek. V posledním případě se stopa pájky opatrně seškrabe do kapky zřed. kyseliny dusičné, po rozpuštění se zředí několika kapkami vody a roztok se zkouší kapkovými reakcemi na jednotlivé ionty.

E. Pro rozklad některých sirníků, karbidů a rud je vhodné alkalické oxydační tavení se směsí uhličitanu sodného a dusičnanu draselného nebo uhličitanu sodného a peroxydu sodného. V některých případech se taví jen s peroxydem sodným.

*) U speciálních vzorků se zkouší i jiné kyseliny.

**) Nověji se vymezuje leptaná ploška přitisknutím krátké trubičky z PVC [946].

Tabulka 19
PŘEHLED ROZPUSTNOSTÍ

Ve vodě	
se rozpouštějí	jsou nerozpustné
soli amonné a soli alkalických kovů, většina solí silných kyselin.	kovy, kysličníky, hydroxydy, siřníky, fosforečnany, uhličitany, křemičitany a většina solí slabých kyselin s výjimkou solí amonných a solí alkalických kovů. Ze solí silných kyselin jsou nerozpustné chloridy AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 , TlCl a sírany BaSO_4 , SrSO_4 , PbSO_4 (Ag_2SO_4 , Hg_2SO_4 jsou málo rozpustné).
Ve zřed. kyselině chlorovodíkové	
se rozpouštějí	jsou nerozpustné
všechny kovy s elektrolyt. potenciálem negativnějším než vodík (s výjimkou olova), uhličitany, hydroxydy, většina siřníků a fosforečnanů.	soli Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Tl^+ , které utvoří špatně rozpustné chloridy. Siřníky PbS , Ag_2S , CoS , NiS , fosforečnan vizmutu, zirkonia a většina křemičitanů. Sírany BaSO_4 , SrSO_4 , PbSO_4 , kysličníky TiO_2 , Sb_2O_5 , SnO_2 a silně žíhané kysličníky troj- a čtyřmocných kovů.
Ve zřed. kyselině dusičné	
se rozpouštějí	jsou nerozpustné
skoro všechny kovy. Většina hydroxydů, kysličníků a solí slabých kyselin.	antimon, cín a jejich soli, tvořící nerozpustné kysličníky SnO_2 a Sb_2O_5 . Zlato a kovy platinové skupiny. Sírany BaSO_4 , SrSO_4 , PbSO_4 , dále CaF_2 , HgS a stříbrné soli skupiny aniontů: Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, S^{2-} , SCN^- , IO_3^- .
V konc. kyselině dusičné	
se nerozpouštějí pouze kovy a sloučeniny uvedené na str. 145.	

IV. SKUPINOVÉ REAKCE

1. Analytické skupiny

Skupinové reakce jsou hlavním vodítkem kvalitativní analýsy. Positivní skupinová reakce určuje, které ionty musíme v roztoku hledat. Negativní skupinová reakce ukazuje, které ionty nejsou v roztoku. Při větším počtu skupinových reakcí dospějeme nakonec k omezenému počtu iontů, na které musíme zkoušet selektivními reakcemi. Správné provedení skupinových reakcí je také zárukou, že nepřehlédneme přítomnost některých iontů. Proto v kvalitativní analýze je kladen na skupinové reakce velký důraz a ve výuce je pečlivě cvičíme. V kapkovém provedení je třeba jistých zkušeností ke správnému posuzování reakcí a nejlepším návodem je vlastní porovnávání reakce se známým vzorkem.

Skupinové reakce srážecí jsou také základem dělení skupin. Po oddělení sraženiny, která často již vzhledem a vlastnostmi naznačuje, které ionty v ní mohou být přítomny, zkoušíme roztok dalšími skupinovými činidly nebo v něm dokazujeme selektivními reakcemi ionty, které nepatří do skupiny sraženiny. Každou srážecí skupinovou reakcí rozdělujeme vzorek na dvě skupiny iontů, na ionty ve sraženině a na ionty v roztoku. Při různých skupinových reakcích může být týž ion jednou součástí sraženiny, podruhé součástí roztoku. Ion Cu^{2+} přechází při reakci se sirovočíkem nebo hydroxydem sodným do sraženiny, při reakci s amoniakem do roztoku.

Skupinové reakce jsou v úzkém vztahu k periodické soustavě prvků. Skupiny periodické soustavy se však nekryjí vždy se skupinami analytickými. Ve vodném roztoku jsou stále jenom určité typy iontů každého prvku. Pouze prvky prvních čtyř hlavních skupin periodické soustavy tvoří v roztoku ionty o neměnném mocenství (až na malé výjimky u Ti a lanthanidů):

Ia	IIa	IIIa	IVa
Li^+	Be^{2+}	(B)	(C)
Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	(Si)
K^+	Ca^{2+}	Sc^{3+}	Ti^{4+}
Rb^+	Sr^{2+}	Y^{3+}	Zr^{4+}
Cs^+	Ba^{2+}	La^{3+}	Hf^{4+}

Analytické skupiny zde často souhlasí se skupinami periodické soustavy. Např. ionty alkalických kovů s velmi stabilní elektronovou konfigurací tvoří vyslovenou

analytickou skupinu. Jejich soli jsou většinou rozpustné ve vodě, rovněž hydroxydy a siřníky jsou rozpustné a skupinovými činidly se nesrážejí.

Ionty typických prvků vykazují jisté odchylnosti reakcí od ostatních iontů téže skupiny. Ionty Li^+ dávají málo rozpustné fosforečnany a uhličitany, čímž se analyticky částečně zařazují do skupiny alkalických zemin. Ionty Mg^{2+} tvoří sraženinu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ teprve od $\text{pH} = 9$, a tím se analyticky objevují také ve skupině iontů alkalických kovů.

U ostatních skupin periodické soustavy se mocenství prvků mění a ve vodném roztoku jsou stále jen ionty určitých typů, které neodpovídají vždy maximálnímu mocenství skupiny. Ion Mn^{3+} již okyslením rychle přechází na Mn^{2+} , ion Cr^{2+} je naopak ve vodném roztoku nestálý a již vzdušným kyslíkem se snadno oxyduje na Cr^{3+} .

Ionty nesoucí různý náboj a mající různé uspořádání elektronových obalů nevykazují potom společné reakce, i když patří prvkům téže skupiny periodické soustavy. Obráceně také ionty o stejném náboji a podobné konfiguraci reagují často podobně, i když patří prvkům různých skupin periodické soustavy.

Analytické skupiny vznikly z empirických zkušeností. Příčiny nerozpustnosti nejsou plně známy. Nedovedeme vysvětlit, proč síran olovnatý je nerozpustný jako síran barnatý, když patří do vzdálených skupin soustavy, zatímco sírany CdSO_4 , CuSO_4 , ZnSO_4 aj. jsou rozpustné. Nerozpustnost sloučenin může záviset na velmi mnoha faktorech [204]. Některé vztahy k rozpustnostem se jeví při srážení siřníků a hydroxydů v závislosti na vnějších elektronových strukturách a iontových potenciálech Z/R (Z = náboj, R = poloměr iontu).*) Někrasov uvádí tyto závislosti [206]:

1. a) Kationty zakončené vnější skupinou 18 elektronů dávají nerozpustné siřníky, vylučující se sirovočínem z kyselého prostředí:

Zn^{2+}	2, 8, 18
Cd^{2+}	2, 8, 18, 18
Hg^{2+}	2, 8, 18, 32, 18
Cu^+	2, 8, 18
Ag^+	2, 8, 18, 18

Vnější slupka je zakončena 18 elektrony také u Au^+ , Ga^{3+} , In^{3+} , Ge^{IV} , Sn^{IV} , Sb^{V} , As^{III} , které se rovněž srážejí sirovočínem.

Siřníky této skupiny jsou při nižších hodnotách Z/R nerozpustné v siřníku amonném (skupina A), od $Z/R = 4,9$ rozpustné (skupina B):

	Au^+	Ag^+	Cu^+	Hg^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}	In^{3+}	(A)
Z/R	0,7	0,9	1,0	1,8	1,9	2,4	3,3	
		Ga^{3+}	Sn^{IV}	Ge^{IV}	Sb^{V}	As^{V}		(B)
Z/R		4,9	5,4	7,5	8,1	10,6		

*) Pojem iontový potenciál pro vztah Z/R (ionic potential) zavedl Cartledge [205] jako novou funkci, která má také určité vztahy k rozpustnostem.

Tabulka 20

Periodická soustava prvků D. I. Mendělejeva

	Lehké kovy		Těžké kovy										Nekovy					
	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII	Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	O	He	Ne
1	H																	
2	Li	Be	(B)															
3	Na	Mg	Al	Křehké				Kujné				Nizko tající	B	C	N	O	F	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	
6	Cs	Ba	La*)	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	
7	Fr	Ra	Ac**)	104														

*) Řada lanthanidů:

Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

**) Řada aktinidů:

Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, 103.

uranidy

curidy

b) Ionty se zakončením $18 + 2$ elektronů se rovněž srážejí jako siřníky z kyselého prostředí a od $Z/R = 3,3$ se stávají rozpustnými v siřníku amonném:

As ³⁺	2,	8,	18,	2		
Sb ³⁺	2,	8,	18,	18,	2	
Bi ³⁺	2,	8,	18,	32,	18,	2
Sn ²⁺	2,	8,	18,	18,	2	
Pb ²⁺	2,	8,	18,	32,	18,	2
Tl ⁺	2,	8,	18,	32,	18,	2

	Tl ⁺	Pb ²⁺	Sn ²⁺	Bi ³⁺	Sb ^{III}	As ^{III}
Z/R	0,6	1,5	1,9	(2,9)	3,3	4,4

Oblasti 18 a $18 + 2$ elektronů jsou podle Někрасova snadno polarisovatelné, a tím je vysvětlována menší rozpustnost siřníků této skupiny.

2. Kationty s neúplnou vnější elektronovou slupkou mezi 8—18 elektrony tvoří rovněž nerozpustné siřníky, při menší polarisovatelnosti v neutrálním nebo alkalickém prostředí (A), při větší polarisovatelnosti objemnějších elektronových obalů i z kyselého prostředí (B).

Mn ²⁺	2,	8,	13	Ru ³⁺	2,	8,	18,	13
Fe ²⁺	2,	8,	14	Rh ³⁺	2,	8,	18,	14
Co ²⁺	2,	8,	15	Pd ²⁺	2,	8,	18,	16
Ni ²⁺	2,	8,	16	Os ^{IV}	2,	8,	18,	32, 12
Cu ²⁺	2,	8,	17	Ir ^{IV}	2,	8,	18,	32, 13
				Pt ^{IV}	2,	8,	18,	32, 14

Z/R	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Fe ³⁺	Cr ³⁺	(A)
	2,2	2,4	2,4	2,6	4,5	4,6	

Z/R	Cu ²⁺	Ru ³⁺	Rh ³⁺	Os ^{IV}	Ir ^{IV}	(B)
	2,5	—	4,4	6,0	6,0	

3. Kationty s vnější slupkou 2 nebo 8 elektronů nedávají nerozpustné siřníky ani v kyselém, ani v alkalickém prostředí. Např. Li⁺ (2), Be²⁺ (2), Na⁺ (2, 8), K⁺ (2, 8, 8), Ca²⁺ (2, 8, 8), Zr⁴⁺ (2, 8, 18, 8) atd.

Přihlédneme-li současně k iontovým potenciálům, stávají se poměry u analytických skupin přehlednější. Podle Blokové [204] ionty zakončené skupinou 2 nebo 8 elektronů tvoří rozpustné sloučeniny při $Z/R = 0,6—1,3$.

Z/R	Cs ⁺	Rb ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Li ⁺
	0,6	0,7	0,7	0,8	1,0	1,3

při $Z/R \geq 1,3$ tvoří nerozpustné uhličitany:

Z/R	Ra ²⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺
	1,3	1,4	1,6	1,9

při $Z/R \geq 2,5$ tvoří nerozpustné hydroxydy:

	La^{3+}	Ce^{3+}	Mg^{2+}	Y^{3+}	Sc^{3+}	Zr^{4+}	Hf^{4+}
Z/R	2,5	2,5	2,6	2,8	3,6	4,6	4,6
			Al^{3+}	Be^{2+}	Ti^{4+}		
			Z/R	5,3	5,9	6,2	

Snahy o zjištění spojitosti skupinových reakcí s periodickou soustavou zůstávají dosud omezeny. Ukazují, že již jednoduchými vztahy elektronové struktury a iontových potenciálů lze vyvodit některé souvislosti a pravidelnosti. Tyto vztahy jsou však příliš jednostranné a bude nutné je doplnit dalšími faktory nejen u reagujících iontů, ale také u činidel a reakčního prostředí, které nelze zanedbat. Proto dosavadní pokusy o teoretický výklad vedou jen k některým dílčím závěrům a nemají obecné platnosti.

V triádách Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} a Cl^- , Br^- , I^- je souvislost skupinových reakcí s periodickým zákonem známa již dávno. Dobře je také známo, že reakce iontů 5. a 6. periody v hlavních skupinách jsou si velmi podobné:

5.	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
6.	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt

Ve vedlejších skupinách těchto period jsou reakce již odchylnější:

5.	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Tc
6.	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po

Rozlišování iontů 5. a 6. periody je v podskupinách snadnější než v hlavních skupinách, kde dosud neznáme např. rozlišovací reakce pro Zr^{4+} a Hf^{4+} . V podskupinách se zase jeví velmi blízké reakce souhlasných iontů ze 4. a 5. periody:

4.	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
5.	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I

Zkušenost potvrzuje, že analogické dvojice těchto iontů jsou pravidelně vedle sebe při skupinových reakcích.

Provedení skupinových reakcí

Skupinové reakce slouží k tomu, abychom nepřehlédli přítomnost některé složky v roztoku, a usnadňují volbu selektivních činidel. Teoreticky je možné dokázat každý z iontů přímo specifickou reakcí nebo kombinací selektivních reakcí za přítom-

nosti všech ostatních iontů. Prakticky by to však znamenalo zkoušet v každém případě velký počet reakcí. Takový postup by byl zdlouhavý a neúsporný. Proto zjišťujeme nejprve skupinovými činidly přítomnost celých skupin iontů a eliminujeme možnost přítomnosti těch skupin, jejichž reakce jsou vysloveně negativní. Tím je omezen výběr selektivních reakcí často na malý počet iontů. Skupiny se vzájemně prolínají, některé ionty patří do více skupin, jiné v některých skupinách zase chybějí. Reakční produkty některých iontů ve skupinách jsou často charakteristické svým vzhledem nebo zbarvením, takže naznačují, na které ionty musíme zkoušet *selektivními reakcemi*. Nakonec použijeme ještě *přímých důkazů* zjištěných iontů v původním vzorku pro ověření výsledků analýsy.

Podle tohoto zaměření skupinových reakcí postupujeme při jejich studiu tak, že si pečlivě všímáme *reakcí* každého skupinového činidla. Reakce jednotlivých iontů ve skupinách, uvedené v této stati, jsou *pouze vodítkem* pro praktické zkoušení reakcí. Vycházíme ze zkušenosti, že sebelepší popis reakce nenahradí vlastní pozorování a vlastní zkušenosti o reakci. Proto v přednáškách i při studiu si všímáme vedle obecných základů jen typických reakcí každého skupinového činidla. Ostatní zkoušíme v laboratoři a pořídíme si vlastní přehledy a tabulky reakcí (př. tab. 24, 25), které jsou základem pro další analýsy.*) Skupinovým reakcím věnujeme v praktické výuce velkou pozornost. Při analýsách si výsledky skupinových reakcí snadno ověřujeme ve vedlejší kapce známého vzorku.

Skupinové reakce kationtů i aniontů zkoušíme v samostatných vzorcích roztoku. Nezáleží na tom, zkoušíme-li napřed reakce kationtů nebo aniontů. V kapkové úpravě můžeme provést řadu skupinových reakcí s malým množstvím roztoku:

Na dobře vysušenou skleněnou desku (10 × 20 cm) nebo na kapkovací desku s vyhloubeninami dáme řadu kapek vzorku. Každou kapku nebo skupinu kapek zkoušíme jiným činidlem. Ke kapce přidáme nejprve 1 kapku činidla (poměr 1 : 1), promícháme fouknutím vzduchu pipetkou a pozorujeme změny. Potom přidáme přebytek 2—3 kapek činidla a znovu promícháme. Kapku prohlédneme pokaždé proti světlému i proti tmavému pozadí, všímáme si, zda vzniká sraženina nebo zbarvení, zda je sraženina v nadbytku činidla stálá nebo rozpustná, po případě zkoušíme její rozpustnost v kyselinách nebo v zásadách. Rozlišujeme také sraženiny amorfni od krystalických. Podobně použijeme dalšího skupinového činidla pro jinou kapku vzorku a pokračujeme až do vyčerpání všech skupinových činidel. Ve zbývajících kapkách vzorku zkoušíme znovu ty reakce, které se nám zdály málo výrazné, a srovnáváme je s kapkou roztoku známého vzorku.

Čím více skupinových reakcí použijeme, tím dokonaleji se orientujeme o složení roztoku. Při správném pozorování eliminujeme přítomnost celých skupin iontů a máme již přibližný obraz o složení vzorku. Počet skupinových reakcí není omezen žádným předpisem. Můžeme použít všech skupinových činidel, jejichž reakce

*) Praktikanti ve cvičeních bývají velmi vynalézaví ve zhotovování i barevných tabulek, podle nichž potom spolehlivě postupují.

známe a která máme k dispozici. Nejvhodnější jsou *čínidla*, běžná v každé laboratoři, jejichž reakce jsou obecně známé. Mezi skupinová čínidla na kationty patří:

Zřed. kyselina chlorovodíková pro skupinu nerozpustných chloridů.

Zřed. kyselina sírová pro skupinu nerozpustných síranů.

1N-kyselina šťavelová pro Ca^{2+} a vzácné zeminy.

Uhlíčitán sodný nebo amonný pro kationty těžkých kovů.

Sírník amonný pro kationty těžkých kovů.

Sirovodíková voda pro skupinu sírníků nerozpustných v kyselinách.

Alkalický hydroxyd pro skupinu neamfoterních hydroxydů.

Amoniak pro skupinu zásaditých solí a rozpustných amosolí.

Chroman draselný.

Fosforečnan sodný.

Jodid draselný.

Zinek pro redukce aj.

Z organických skupinových činidel je vhodný *8-hydroxychinolin*, který při $\text{pH} > 9$ sráží četné kationty s výjimkou alkalických kovů. *Kyselina anthranilová* nesráží pouze ionty alkálií a alkalických zemin. *Dithizon* je skupinovým čínidlem pro stopy těžkých kovů. *Kupferron* (6% roztok) sráží z prostředí 2N-HCl pouze skupinu: Sn^{IV} , Zr^{IV} , Ti^{IV} , Fe^{III} , Bi^{III} , Ga^{III} , V^{V} , Mo^{VI} , W^{VI} . *Benzoinoxim* (3% roztok v alkoholu) sráží z prostředí 2N-HCl, Mo^{VI} a W^{VI} , při velkých koncentracích také V^{V} .

Komplexometrické indikátory (eriochromčern T, eriochromcyanin R aj.) jsou skupinovými čínidly pro stopy těžkých kovů [889]. Organická skupinová čínidla mají význam již *speciální* a pouze orientační. Dokazování iontů dalšími reakcemi zde předpokládá mineralisaci organické složky, což postup kvalitativní analýsy ztěžuje. Hlavní význam mají běžná anorganická čínidla. Často již podle vzhledu a zbarvení sraženin naznačují, o které ionty v roztoku jde.

Kapkové reakce vyžadují nutně vlastní zkušenosti. V tenké vrstvičce jedné kapky nejsou některé sraženiny tak spolehlivě pozorovatelné jako při zkumavkových reakcích. Např. vznik bezbarvé amorfni sraženinky hydroxydu hlinitého rozpoznáme v kapce jen při velkých koncentracích hliníku. Při malých koncentracích je sraženina nesnadno pozorovatelná i ve zkumavce, v kapce ji nerozeznáme vůbec. V takových neurčitých případech zkusíme skupinovou reakci také v malé zkumavce s 1 ml roztoku vzorku, rovněž při ověřování rozpustnosti sraženinky za tepla nebo v kyselinách. V některých případech je zase výhodnější porovnat reakci kapkováním na filtračním papíře, kde zvláště barevné sraženinky se rozptylem ve vláknině papíru stávají zřetelnější. Základem jsou kapkové reakce na desce a jejich prověřování ve zkumavce nebo na filtračním papíře provádíme v případech, když průběh skupinové reakce je na desce málo výrazný.

A. SKUPINOVÉ REAKCE KATIONTŮ

2. Reakce zřed. kyseliny chlorovodíkové

Činidlo: 0,1N-HCl.

Ag^+ — bílá sraženina AgCl , rozpustná v amoniaku. Okyselením amoniakálního roztoku se sraženina opět vyloučí. Na světle chlorid stříbrný zvolna fialoví až zčedne.

Hg_2^{2+} — bílá sraženina Hg_2Cl_2 , která amoniakem zčerná.

Pb^{2+} — bílá krystalická sraženina PbCl_2 , snadno rozpustná v horké vodě a při chladnutí roztoku se opět vylučující v podobě lesklých jehliček. V amoniaku se nerozpouští.

Ti^+ — bílá sraženina TiCl , málo rozpustná ve studené vodě, lépe v horké vodě. V amoniaku se nerozpouští.

Za přítomnosti polysírníků nebo thiosíranu nastává při okyselení roztoku kyselinou chlorovodíkovou vylučování koloidní síry. Pozorujeme zvolna vznikající a opaleskující bílý zákal, který se zahřátím roztoku množí. Jsou-li vedle thiosíranu přítomny ionty těžkých kovů, vzniká při zahřátí roztoku barevná sraženina sírníků.

Síru můžeme oddělit rozpuštěním v sirouhlíku. Nejprve vytěsníme vodu alkoholem a sraženinku vysušíme při 100°C , aby se nerozpustné modifikace síry přeměnily v rozpustné, a vyloužíme dvakrát malým množstvím čerstvě předestilovaného sirouhlíku. Po odpaření roztoku na vzduchu (pozor na blízkost plamenů!) dostaneme charakteristické krystalky síry.

Křemičitany a boritany vylučují při okyselení kyselinou chlorovodíkovou bílé sraženiny SiO_2 a H_3BO_3 . Prvá je gelovitá, nerozpustná v horké vodě, druhá se v horké vodě snadno rozpouští a z roztoku při chladnutí krystaluje v charakteristických perleťově lesklých šupinkách. Rovněž wolframany vylučují při okyselení bílou sraženinu $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Alkalické roztoky amfoterních hydroxydů a thiosolů vylučují při neutralisaci roztoku sraženiny hydroxydů nebo zbarvených sírníků ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, As_2S_3 , Sb_2S_3 , SnS_2 aj.).

Většinu těchto komplikací odstraníme, když se předem přesvědčíme o reakci roztoku. Je-li roztok alkalický, okyselíme ho nejprve zřed. kyselinou dusičnou, vyloučenou sraženinu oddělíme a roztok zkoušíme zřed. kyselinou chlorovodíkovou. V tomto případě vzniká pouze sraženina nerozpustných chloridů:



Do skupiny nerozpustných chloridů patří také CuCl a AuCl . Soli mědné a zlatné jsou však většinou velmi nerozpustné, takže nemůžeme počítat se srážením jejich iontů z roztoku.

3. Reakce zřed. kyseliny sírové

Činidlo: Kyselina sírová zředěná v poměru 1 : 3.

Pb²⁺ — *bílá krystalická sraženina* PbSO₄, rozpustná v octanu nebo ve vínanu amonném, kapkou sirovodíkové vody zčerná (*rozdíl od* BaSO₄, SrSO₄).

Ba²⁺ — *bílá krystalická sraženina* BaSO₄, nerozpustná ve zředěných kyselinách.

Sr²⁺ — *bílá krystalická sraženina* SrSO₄, rozpustnější ve vodě než BaSO₄. Vylučuje se jen zvolna a musíme při reakci v malé zkumavce 5–15 minut vyčkat, abychom vznik sraženinky nepřehlédli.

Ca²⁺ — *bílá krystalická sraženina* CaSO₄ · 2 H₂O vzniká *jen z konc. roztoků* solí vápenatých. Při kapkové reakci pozorujeme brzy vylučování charakteristických jehliček sádrovce, které můžeme urychlit zahřátím roztoku.

Rozpustnost síranu vápenatého můžeme podstatně snížit přidáním stejného objemu alkoholu. V malé zkumavce přidáme k 1 ml roztoku vzorku 10 kapek zřed. kyseliny sírové a 1 ml alkoholu. Utvoří se okamžitě amorfni, huspeninovitá sraženina solvátů, která se zvolna, rychle zahřátím rozpadá na jehličkovité krystalky sádrovce.

Lze tak rozpoznat Ca²⁺ i za přítomnosti Ba²⁺ a Sr²⁺, které se srážejí před přidáním alkoholu a tvoří jemný prášek, nepřekážející vývoji jehličkových krystalků CaSO₄ · 2 H₂O.

Poučná je také zkouška na přítomnost nerozpustných síranů při *srážení sádrovou vodou* (nasyceným roztokem CaSO₄):

Ba²⁺ a **Pb²⁺** ionty se srážejí okamžitě.

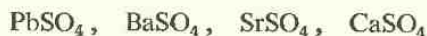
Sr²⁺ se sráží po chvíli.

Ca²⁺ se nesráží ani po 15 minutách.

Tuto rozlišovací reakci nutno provést v malé zkumavce, v kapce je málo zřetelná.

Nerozpustné sírany jsou charakteristikou skupiny alkalických zemin od Ca²⁺ až po Ra²⁺. Jejich nerozpustnost vzrůstá s atomovou vahou, nejméně rozpustný je RaSO₄, který se však nedokazuje chemickou cestou, nýbrž na základě radioaktivity. Do této skupiny patří také PbSO₄, málo rozpustný ve vodě i ve zředěných kyselinách, který se však svými vlastnostmi podstatně odlišuje od síranů alkalických zemin (sirovodíkem zčerná, rozpouští se v alkalických hydroxydech a v amoniakálních roztocích organických kyselin).

Dělení skupiny nerozpustných síranů



je uvedeno v kap. IV. 18. c) Rozpustnosti síranů jsou uvedeny v tab. 7.

4. Reakce kyseliny šťavelové

Činidlo: $1N-(COOH)_2$.

Šťavelany četných kovů jsou nerozpustné ve vodě, v přebytku šťavelanu však tvoří rozpustné oxalátokomplexy, poměrně stálé. Z alkalických zemin se sráží roztokem šťavelanu amonného Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} kvantitativně v podobě bílých krystalických sraženin $Me^{II}C_2O_4 \cdot xH_2O$. Jejich rozdílnost je založena na snadné rozpustnosti šťavelanu barnatého ve zřed. kyselině octové, kdežto šťavelan vápenatý je nerozpustný, šťavelan strontnatý je málo rozpustný ve zřed. kyselině octové.

Když aciditu zřed. kyseliny octové nahradíme použitím $1N-(COOH)_2$ jako činidla pro srážení, dostaneme při přebytku činidla sraženiny pouze s ionty vzácných zemin, Ca^{2+} , Sr^{2+} , Hg_2^{2+} , Th^{4+} .

Ca^{2+} — okamžitě bílá krystalická sraženina $CaC_2O_4 \cdot 1-3 H_2O$, nerozpustná v přebytku činidla.

Sr^{2+} — zvolný vývoj bílé krystalické sraženiny.

Ba^{2+} — sraženina vzniká jen při větších koncentracích Ba^{2+} .

Hg_2^{2+} — bílá práškovitá sraženina.

Th^{4+} — bílá sraženina.

Me^{3+} — ionty vzácných zemin — okamžitě bílá sraženina, nerozpustná ve slabě kyselém prostředí kyseliny šťavelové, rozpustná ve šťavelanu amonném.

Touto cestou lze oddělit Ca^{2+} , Sr^{2+} a vzácné zeminy od četných kationtů a po spálení na kysličníky a rozpuštění ve zřed. kyselině chlorovodíkové identifikovat selektivními reakcemi.

Málo rozpustné sraženiny s $1N-(COOH)_2$ dávají také ionty Ag^+ , Pb^{2+} , Tl^+ , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} a v přebytku činidla se rozpouštějí jen nesnadno na oxalátokomplexy. Lze je z roztoku odstranit srážením sirovočikem.

Tabulka 21

Přehled skupinových reakcí kyselin

Kationty	0,1N-HCl	H_2SO_4 (1 : 3)	1N- $H_2C_2O_4$
Ag^+	bílá sr., rozp. v NH_4OH	bílá sr. jen z konc. roztoků	bílá sr.
Hg_2^{2+}	bílá sr., amoniakem zčerná	bílá sr.	bílá sr.
Pb^{2+}	bílá sr., rozp. v horké vodě	bílá sr., sirovočikem zčerná	bílá sr.
Tl^+	bílá sr., rozp. v horké vodě	—	bílá sr.
Ca^{2+}	—	bílá sr. jen z konc. roztoků	bílá sr.
Sr^{2+}	—	bílá sr. (zvolna)	bílá sr. (zvolna)
Ba^{2+}	—	bílá sr.	bílá sr. (při větších konc.)
La^{3+} , lanthanidy, Th^{4+} , Bi^{3+} , Cu^{2+}	—	—	sraženina

5. Reakce sirovodíku

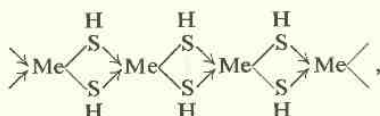
Nerozpustné sirníky z kyselého prostředí dávají ionty prvků:

Tabulka 22

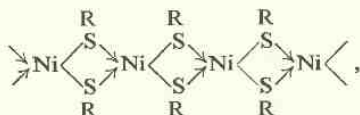
VIa	VIIa	VIII			Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb
Mo ^{VI} W ^{VI}	Tc ^{VII} Re ^{VII}	Ru ^{III} Os ^{IV}	Rh ^{III} Ir ^{IV}	Pd ^{II} Pt ^{IV}	Cu ^{I,II} Ag ^I Au ^I	Zn ^{II} Cd ^{II} Hg ^{II,I}	Ga ^{III} In ^{III} Tl ^I	Ge ^{IV} Sn ^{II,IV} Pb ^{II}	As ^{III,V} Sb ^{III,V} Bi ^{III}

Zvláštní vlastnosti sirníků, jejich intenzivní zbarvení, nepatrná rozpustnost, snadná tvorba heteropolysirníků a změny vlastností stárnutím nasvědčují tomu, že nejde o jednoduché sloučeniny typu MeS nebo Me_2S_3 apod., nýbrž o složitější soustavy polymerů. Amorfni srážené sirníky mají také naprosto rozdílné vlastnosti od sirníků krystalujících z tavenin. Výzkum struktury amorfních sirníků je nesnadný. Podle jejich chemického chování [207] lze soudit, že jde o polymerní formy $(\text{MeS})_x$, v nichž jsou možné i heteropolysirníky typu $(\text{MeS})_x(\text{Me}'\text{S})_y$, které ve zvláštních případech mohou dosáhnout hodnot x a y odpovídajících stechiometrickým poměrům domnělých komplexních sloučenin obecného typu $[\text{Me}(\text{SMc}')_x]\text{S}$ [208].

Vlastnostem srážených sirníků nejlépe odpovídá řetězovitá struktura polymerů. Nejprve vznikají řetězce



které ztrátou H_2S přecházejí v řetězce sirníků. Je to analogie s Jensenovou formulací organických merkaptidů [209]



jejichž diamagnetická povaha odpovídá dokonalé vazbě kovu na 4 atomy síry a také ostatním vlastnostem těchto sloučenin, které jsou velmi blízké sráženým sirníkům.

Řetězovitá struktura sirníků vysvětluje nepřesné údaje rozpustnosti, závislé na délce řetězců. Roztok nad sráženinou neobsahuje jednoduché ionty Me^{2+} nebo Me^+ , udávané v součinech rozpustnosti. U sirníku stříbrného jsou v roztoku neutrální molekuly AgSH , které nadbytkem sirovodíku přecházejí v ionty $[\text{Ag}(\text{SH})_2]^-$, z nichž vzniká sráženina polynukleárního sirníku [836]. Také zjevy strhování při srážení sirníků nejsou v souladu s efektivním povrchem sráženin, nelze je pokládat jen za

adsorpce, ale za zjevy strukturní při vzájemném zastupování iontů v řetězovité molekule [844]. Naše označování sirníků MeS nebo Me_2S_3 neodpovídá skutečnosti a je zjednodušenou symbolikou složité struktury sirníků.

Nerozpustné sirníky lze rozdělit na dvě podskupiny:

A. sirníky nerozpustné v sirníku amonném,

B. sirníky rozpustné v sirníku amonném.

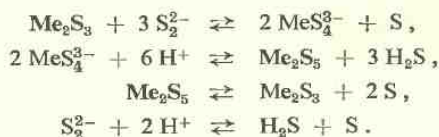
Při rozpouštění v sirníku amonném vznikají thiosloučeniny, stále jen v alkalickém prostředí. Při okyselení roztoků se vylučují zpět původní sirníky:



Sirník SnS se v sirníku amonném nerozpouští, kdežto sirník SnS_2 se rozpouští snadno. Abychom veškeré soli cínu převedli do skupiny rozpustných thiosloučenin, musíme sirník cínatý rozpouštět v polysirníku amonném:



Z tohoto důvodu se používalo pro dělení celé skupiny polysirníku místo sirníku a vznikající thiosloučeniny při rozkladu kyselinou vylučovaly potom sirníky vyššího stupně za současného uvolňování síry z polysirníku:



Vylučování značného množství síry bylo nepříjemnou stránkou tohoto dělení, vedle částečné rozpustnosti HgS , CuS a peptisace CdS . Odtud také snahy po dělení skupin sirníků jinou cestou, např. 1% roztokem LiOH a 5% roztokem KNO_3 , kde se po krátkém zavaření rozpustí skupina sirníků arsenu a po okyselení se nevylučuje síra [210].

Skupinové činidlo: Čerstvě připravený nasycený roztok sirovodíku ve vodě.

Kapku vzorku okyselíme kapkou 2N-HCl , přidáme 2–3 kapky sirovodíkové vody a pozorujeme vznik barevných sirníků. Velmi zřetelné jsou tyto reakce také při kapkování na filtračním papíře. Pro zahřívání vzorku při sledování rozpustností za tepla nebo u málo zřetelných reakcí použijeme 1 ml roztoku vzorku v malé zkumavce.

Ag^+ — černá sraženina sirníku Ag_2S . Vzniká ze slabě kyselých, neutrálních i amoniakálních roztoků. Nerozpouští se v amoniaku, v sirníku amonném, rozpouští se v horké kyselině dusičné za vylučování síry.

Pb^{2+} — černá sraženina PbS . Nesráží se ze silně kyselých roztoků, v nichž převládá protireakce srážení podle schematického znázornění:



Při srážení konc. roztoků solí olovnatých vzniká přechodně červenavá sraženina $x\text{PbS} \cdot y\text{PbX}_2$, která dalším přidavkem činidla zčerná přeměnou na siřník PbS . Tento zjev pozorujeme také při použití starší sirovodíkové vody o menší koncentraci sirovodíku.

Sraženina siřníku olovnatého se rozpouští již ve zředěné kyselině dusičné, při čemž se současně tvoří trochu bílé sraženiny síranu olovnatého (oxydaci siřníku). Za tepla se černý siřník rozpouští již v 5% HCl , v siřníku amonném je nerozpustný.

Hg_2^{2+} — *černá sraženina* směsi siřníku a rtuti. Povařením ve zředěné HNO_3 směs zbělí, alkalickými polysiřníky se přeměňuje na siřník rtuťnatý a dále až na rozpustný thiortuťnatan.

Hg^{2+} — *černá sraženina* siřníku HgS , nerozpustná v horké zředěné kyselině dusičné, v čemž se liší od jiných siřníků. Z roztoků silně kyselých se vylučuje z počátku bílá sraženina ($\text{HgX}_2 \cdot 2\text{HgS}$), která žloutne a potom rychle šedne až černá na normální siřník.*) Konc. kyselina dusičná přeměňuje siřník nejprve na bílou sraženinu $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HgS}]$ a tuto povařením rozpouští. Lučavka jej rozpouští za vyloučení síry a přeměny na sublimát. V siřníku amonném se siřník rtuťnatý nerozpouští. Lze jej však rozpustit v konc. roztoku K_2S nebo ve směsi $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{KOH}$, při čemž se tvoří nestálá sloučenina K_2HgS_2 , rozkládající se snadno při ředění vodou:



Ti^{4+} — *černá sraženina*, tvoří se pouze v neutrálním nebo slabě kyselém prostředí. Silně kyselé roztoky nutno otupit octanem sodným. Sraženina je nerozpustná v amoniaku a v alkalických siřnicích, poměrně snadno rozpustná v minerálních kyselinách.

Cu^{2+} — *černá sraženina* směsi CuS a Cu_2S .

Snadno se rozpouští ve zřed. kyselině dusičné za tepla, poněkud je rozpustná v siřníku amonném, nerozpustná v siřníku draselném (*rozdíl od HgS*) a v alkalickém hydroxydu. Nerozpustná je také v teplé $2\text{N-H}_2\text{SO}_4$ (*rozdíl od CdS*), snadno rozpustná v přebytku kyanidu draselného na bezbarvý ion $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, který je velmi stálý, takže roztoky za přítomnosti nadbytku kyanidu nedávají již sirovodíkem sraženinu (*rozdíl od $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$*).

Při srážení slabě kyselých roztoků se snadno tvoří koloidní roztoky siřníku. Vhodné jsou pro srážení roztoky obsahující 1–2% HCl . Na vzduchu se vlhká sraženina zvolna oxyduje na rozpustný síran.

Bi^{3+} — *černohnědá sraženina* siřníku Bi_2S_3 , nerozpustná ve studených zředěných kyselinách ani v siřníku amonném nebo alkalickém. Za tepla se rozpouští ve zřed. kyselině dusičné a v konc. kyselině chlorovodíkové.

*) Reakce je vhodná pro kontrolu sirovodíkové vody. Čerstvé a reaktivní roztoky dávají s Hg^{2+} okamžitě černou sraženinu HgS , starší, rozložené a málo reaktivní roztoky bílou sraženinu $\text{HgX}_2 \cdot 2\text{HgS}$.

Cd²⁺ — *žlutá sraženina* siřníku CdS, nerozpustná v siřnicích alkalických (*rozdíl od žlutých siřníků arsenu*) i v siřníku amonném, špatně rozpustná v kyanidu draselném (*rozdíl od CuS*). Snadno se rozpouští ve zřed. teplé kyselině dusičné nebo ve zřed. kyselině sírové (1 : 5) za tepla (*rozdíl od CuS*). V konc. kyselině chlorovodíkové se rozpouští již za studena, ve zředěné za tepla. Zbarvení sraženiny je závislé na pH roztoků a může se měnit od světle žlutého až po oranžové a hnědé. V silně kyselých roztocích sraženina siřníku již nevzniká. V neutrálních a velmi slabě kyselých roztocích vzniká za studena žlutý koloidní roztok siřníku.

Pt^{IV} — *černá sraženina* siřníku PtS₂ tvoří se za tepla v neutrálních nebo v kyselých roztocích. Za studena vzniká jen hnědé zbarvení, a teprve po delší době se usadí sraženinka. Siřník platičitý je nerozpustný v siřníku amonném, částečně se rozpouští v polysiřníku amonném, snadno v lučavce za varu. Nerozpouští se však v kyselině dusičné nebo chlorovodíkové, čímž se podobá siřníku rtuťnatému.

Pd²⁺ — *černá sraženina* PdS, nerozpustná v siřníku amonném, rozpustná za tepla v kyselině chlorovodíkové nebo dusičné.

Ir^{IV} — *olivově zelený roztok*, vylučující zvolna hnědou sraženinu Ir₂S₃ a síru. Sraženina je rozpustná v siřníku amonném.

Au^{III} — *černá sraženina* Au₂S₃, poněkud rozpustná v siřníku amonném, snadno rozpustná v polysiřníku amonném nebo draselném, v lučavce a v louhu. Nerozpouští se v kyselině dusičné ani za tepla. Při srážení Au₂S₂ nastává částečná oxydace sirovodíku a vzniká H₂SO₄. V horkých roztocích postupuje redukce sirovodíkem dále a tvoří se hnědá sraženina kovového zlata.

As^{III} — *žlutá vločkovitá sraženina* siřníku As₂S₃ z prostředí silně kyselého. V neutrálním prostředí se tvoří pouze žluté koloidní roztoky, které se srážejí přidáním konc. kyseliny chlorovodíkové. Siřník arsenitý je nerozpustný ve zřed. kyselině chlorovodíkové (1 : 1) i za varu (*rozdíl od siřníků kadmia, cínu a antimonu*). Rozpouští se teprve delším vařením s konc. kyselinou chlorovodíkovou. Snadno se rozpouští v konc. kyselině dusičné, při čemž oxydaci vzniká H₃AsO₄ + H₂SO₄. Dobře se rozpouští v mono- i polysiřníku amonném, v uhličitanu amonném, v amoniaku (zvláště za přidání H₂O₂) a v alkalických hydroxydech: tvoří se thioarsenitany a thioarseničnany.

As^V — sirovodíkovou vodou se arseničnany srážejí nespádno. Sirovodíková voda nejprve redukuje As^V na As^{III}, a potom se zvolna sráží siřník As₂S₃. Ze silně kyselých roztoků (HCl) lze plynným sirovodíkem vysrážet směs As₂S₅, As₂S₃ a S jako žlutou sraženinu. Siřník As₂S₅ má podobné vlastnosti jako As₂S₃.

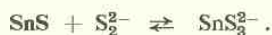
Sirovodíková voda zřeďuje kyselý roztok vzorku do té míry, že reakce As^V může být negativní. Arseničnany však nepřehlédneme při reakcích aniontů.

Sb³⁺ — *oranžově červená vločkovitá sraženina* Sb₂S₃. Sraženina je nerozpustná ve zředěných kyselinách, ale rozpouští se již v kyselině chlorovodíkové 1 : 1, zvláště za tepla. Siřník antimonitý se rozpouští v siřníku amonném za tvorby thioantimo-

nitanu ($[\text{SbS}_3]^{3-}$), v polysirniku za tvorby thioantimoničnanu ($[\text{SbS}_4]^{3-}$). V alkalických hydroxydech se rozpouští, v amoniaku ani v uhličitanu amonném se nerozpouští (rozdíl od As_2S_3). Konc. kyselinou dusičnou se přemění na bílou sraženinu kyseliny antimoničné.

Sb^V — sirovodíkovou vodou se sráží nesnadno podobně jako As^{V} . Dochází k redukci na Sb^{III} a srážení Sb_2S_3 za velmi pozvolného vylučování sraženinky. Oranžově červený Sb_2S_5 vzniká jen při rychlém zavádění plynného sirovodíku do silně kyselých roztoků. Je snadno rozpustný v sirniku amonném.

Sn²⁺ — *černohnědá sraženina* sirniku SnS z roztoků mírně okyselených. Je nerozpustná v amoniaku a v uhličitanu amonném (rozdíl od As_2S_3), nerozpustná v monosirniku amonném (rozdíl od As_2S_3 , Sb_2S_3 , SnS_2). Rozpouští se však v polysirniku amonném na thiociničitan:



Okyselením těchto roztoků se ovšem nevylučuje černý sirník SnS , nýbrž žlutý SnS_2 :



Sirník cínatý se snadno rozpouští v konc. kyselině chlorovodíkové, a proto jej nelze srážet z roztoků silně kyselých. Konc. kyselinou dusičnou se přemění na bílou nerozpustnou sraženinu kyseliny ciničitě.

Sn^{IV} — *špinavě žlutá sraženina* SnS_2 z roztoků mírně okyselených. Sušením při vyšší teplotě hnědne. Rozpouští se v kyselině chlorovodíkové (1 : 1) za tepla, konc. kyselinou dusičnou se přeměňuje na bílou kyselinu ciničitou. Špatně se rozpouští v amoniaku a v roztoku uhličitanu amonného (rozdíl od *arsenu*), dobře se rozpouští v sirniku amonném.

Srážený sirník ciničitý se liší svými vlastnostmi podstatně od sirniku získaného suchou cestou (musivního zlata), který se nerozpouští v kyselinách ani v sirniku amonném a rozpouští se teprve lučavkou.

Mo^{VI} — *modré, později zelené zbarvení* roztoků, způsobené redukcí molybdenanů; současně se utvoří malé množství černé sraženinky sirniku MoS_3 . Jeho srážení usnadňuje poněkud zahřátí a delší stání roztoku, není však nikdy dokonalé. Černý sirník je nerozpustný ve zředěných kyselinách, rozpouští se v sirniku amonném žlutočerveně za vzniku thiomolybdenanů MoS_4^{2-} , jejichž roztoky okyselením vylučují zpět sirník. Sirník molybdenový připravujeme nasycením neutrálních roztoků molybdenanů sirovodíkem a dodatečným rozkladem utvořeného thiomolybdenanu kyselinou chlorovodíkovou.

W^{VI} — jen nesnadno se tvoří *světle hnědá sraženinka* WS_3 , rozpustná poněkud již ve vodě, snadno v sirniku amonném. Snáze připravíme sirník wolframový přeměnou wolfranů na thiowolframany (nasycením neutrálních roztoků sirovodíkem nebo přidáním sirniku amonného) a jejich rozkladem kyselinou.

- V^V — *modré zbarvení*, působené redukcí, a nepatrné množství hnědé sraženiny V_2S_5 , rozpustné v sirníku amonném červeně. Žiháním se přeměňuje na černohnědý V_2O_5 .
- Ge^{IV} — *bílá sraženina* GeS_2 vzniká jen v silně kyselém prostředí. Snadno se rozpouští v sirníku amonném na GeS_3^{2-} .
- Se^{IV} — *světle žlutá sraženina*, rozpustná v sirníku amonném. Pravděpodobně je to směs síry a selenu, tvořící se oxidací sirovodíku a redukcí kyseliny seleničité.
- Te^{IV} — *hnědá sraženina*, rozpustná v sirníku amonném. Pravděpodobně směs síry a teluru.
- Zn^{2+} — *bílá sraženinka* ZnS jen ze slabě kyselých roztoků. Sirník zinečnatý je rozpustný již ve zředěných minerálních kyselinách.
- In^{3+} — ze slabě kyselých roztoků žlutá sraženina, snadno rozpustná v kyselině dusičné. Při povaření se zředěnými kyselinami se mění na červenou modifikaci, nesnadno rozpustnou v kyselině dusičné.
- Tl^{3+} — redukce na Tl^+ a srážení černého sirníku Tl_2S .

Přehled reakcí sirovodíku:

Černá až temně hnědá sraženina: Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , Tl^+ , Pd^{2+} , Au^{III} , Pt^{IV} , Ir^{IV} , Te^{IV} .

Oranžově červená sraženina: Sb^{3+} , (Sb^V) .

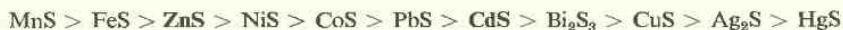
Žlutá sraženina: Cd^{2+} , Sn^{IV} , Se^{IV} , ze silně kyselých roztoků As^{3+} , (As^V) .

Bílá sraženina: Zn^{2+} (jen ze slabě kyselých roztoků), Ge^{IV} (jen ze silně kyselých roztoků).*)

V sirníku amonném se rozpouštějí: As_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , SnS_2 , Ir_2S_3 , Au_2S_2 , V_2S_5 , MoS_3 , WS_3 , Se , Te .

6. Reakce sirníku kademnatého a zinečnatého

Sirníky kademnatý a zinečnatý jsou velmi stálé vůči vzdušné oxydaci a lze jich použít jako skupinových činidel. Podle vzájemné reaktivnosti můžeme sirníky sestavit v řadu s postupně klesající rozpustností:



Tananajev [203] sráží selektivně skupinu sirníků nerozpustnějších než CdS (v řadě následujících) přidáním práškovitého sirníku kademnatého. Žlutý prášek CdS se rozpouští a vzniká černá sraženina sirníků



*) Za přítomnosti oxydačních činidel (např. Fe^{3+}) se sirovodík oxyduje a vylučuje se *bílý zákal síry*, který začátečníci často zaměňují za sirník ZnS . Kapkou konc. kyseliny chlorovodíkové se sirník ZnS rozpouští, síra se nemění. V plameni síra hoří na SO_2 .

Konec srážení se prozrazuje tím, že se sirník kademnatý přestane rozpouštět a zůstává v podobě žlutého prášku nad sraženinkou.

Sirníky rozpustnější než CdS, které v řadě předcházejí, se nesrážejí a jejich ionty důkazu shora uvedené skupiny nepřekážejí.

Bílý sirník zinečnatý je rovněž vhodným skupinovým činidlem. Lze ho použít v prášku podobně jako sirník kademnatý.

Skupina sirníků, které se srážejí sirníkem zinečnatým, je větší než u sirníku kademnatého, jak ukazuje řada rozpustností. Zahrnuje sirníky:



Sirníky CoS a NiS se srážejí jen nedokonale, za přítomnosti jiných, nerozpustnějších sirníků se však strhují do jejich sraženiny.

Velmi vhodné je kapkování na papír impregnovaný sirníkem zinečnatým nebo kademnatým. Filtrační papír se smočí v roztoku octanu zinečnatého nebo kademnatého a octanu sodného a sirovodíkovou vodou nebo plynným sirovodíkem se vyvolá v papíře sirník. Po vysušení se postaví kolmo na papír dlouhá jemná kapilára, obsahující kapku okyseleného zkoušeného roztoku (obr. 24G). Kapka se vsaje do papíru v podobě terčíku zbarveného vysráženými sirníky. Když do středu skvrny postavíme druhou kapiláru s kapkou 0,1N-HCl, vymývají se rozpustnější sirníky na obvod skvrny v soustředných kroužcích a často můžeme rozpoznat některé sirníky podle zbarvení, popřípadě odhadnout jejich počet podle počtu soustředných kroužků.

7. Reakce sirníku amonného

Sirník amonný sráží kationty všech kovů s výjimkou kovů alkálií a alkalických zemin. Dává nerozpustné sraženiny sirníků také se všemi kationty, které se srážejí sirovodíkem v kyselém prostředí (předcházející skupina). Některé z těchto sirníků jsou rozpustné v nadbytku sirníku amonného a znovu se srážejí až po okyselení roztoků thiosloučenin.

Sirníky CoS a NiS jsou po vysrážení nerozpustné ve zřed. kyselině chlorovodíkové, ačkoliv se z kyselého prostředí vůbec nesrážejí. Tento zjev je vysvětlován tím, že primárně se tvořící sirník je v kyselinách rozpustný, a teprve po vyloučení z alkalického prostředí se rychle polymerisuje na modifikaci nerozpustnou v kyselinách. Je to dobře pochopitelné při představě řetězových struktur nerozpustných sirníků. Ostatní sirníky této skupiny jsou ve zředěných kyselinách snadno rozpustné.

Alkalická reakce sirníku amonného vede k současnému srážení některých hydroxydů vedle sirníků. Sirníky některých troj- a čtyřmocných kationtů jsou rozpustné ve vodě, ale v alkalickém prostředí snadno hydrolyzují na nerozpustné hydroxydy ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Zr}(\text{OH})_4$ aj.) a málo rozpustné zásadité soli.

Sirník amonný dává tedy sraženiny sirníků a hydroxydů a roztoky thiosloučenin, z nichž lze okyselením vysrážet další sirníky.

Kapku kyselého roztoku vzorku zalkalisujeme kapkou amoniaku a přidáme 1–2 kapky sirníku amonného. Nevznikne-li sraženina, přidáme 2 kapky 2N-HCl, abychom rozložili thiosloučeniny.

Vedle všech reakcí, popsanych při reakci sirovodíkové vody, můžeme pozorovat ještě tyto další sraženiny:

Co²⁺ — *černá sraženina* CoS, po vyloučení nerozpustná ve zřed. kyselině chlorovodíkové. Přebytkem činidla vzniká temný koloidní roztok sirníku, který zkoaguluje kapkou kyseliny octové. Sirník kobaltnatý je nerozpustný v alkalických hydroxydech a v přebytku sirníku amonného. Rozpouští se za tepla v kyselině dusičné nebo v lučavce.

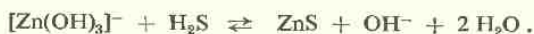
Ni²⁺ — *černá sraženina* NiS, vlastností stejných jako sirník kobaltnatý. Rozpouští se však trochu v nadbytku sirníku amonného za přítomnosti amoniaku. Vlhký sirník na vzduchu časem zezelená přeměnou na zásaditý síran nikelnatý.

Mn²⁺ — *narůžovělá sraženina* sirníku MnS, snadno rozpustná i v kyselině octové. Delším stáním pod vodou obsahující trochu (NH₄)₂S přechází v modifikaci zelenou, rovněž vařením vodné suspence. Vlhký sirník se na vzduchu oxyduje a hnědne. V alkalických hydroxydech se nerozpouští.

Zn²⁺ — *bílá sraženina* sirníku ZnS



Sirník zinečnatý se snadno rozpouští ve zředěných minerálních kyselinách (zpětná reakce), v kyselině octové je však skoro nerozpustný. Podle hořejší reakce se může srážet sirovodíkem z neutrálních roztoků solí silných kyselin jenom částečně a dokonalého vysrážení se dosáhne teprve po otupení vzniklé acidity octanem sodným. Roztoky alkalických zinečnatanů se sirovodíkem srážejí dobře:



Fe²⁺ — *černá sraženina* sirníku FeS, rozpustná již v kyselině octové. Velmi zředěné roztoky solí železnatých tvoří pouze zelené koloidní roztoky sirníku železnatého; tato reakce má značnou citlivost. Vlhká sraženina na vzduchu se snadno oxyduje na rezatý hydroxyd železitý.

Fe³⁺ — *černá sraženina* Fe₂S₃, rozpustná i v kyselině octové. Ve vodě zvolna hydrolysuje na *rezatý hydroxyd* Fe(OH)₃, rychleji za tepla. Proto vlhká sraženina sirníku za několik hodin zhnědne.



UO₂²⁺ — *hnědá sraženina* sirníku UO₂S, snadno rozpustná ve zředěných kyselinách i v polysirníku amonném. Snadno hydrolysuje na žlutý hydroxyd UO₂(OH)₂.

Cr³⁺ — *špinavě zelená sraženina* hydroxydu (hydrolysa).

Al³⁺ — *bílá rosolovitá sraženina* hydroxydu.

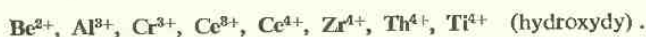
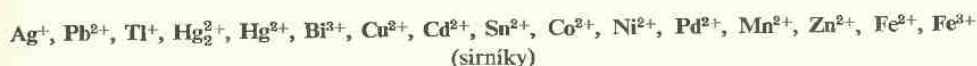
Be²⁺ — *bílá sraženina* hydroxydu.

- Th^{4+} — bílá sraženina hydroxydu.
 Zr^{4+} — bílá sraženina hydroxydu.
 Ce^{3+} — bílá vločkovitá sraženina hydroxydu.
 Ce^{4+} — žlutá rosolovitá sraženina hydroxydu.
 Ti^{4+} — bílá sraženina hydroxydu.

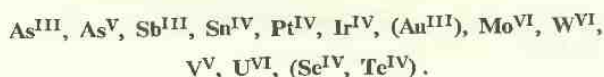
Reakce sirníku amonného jsou velmi citlivé, je-li reakčním produktem sirník. Slouží k dokazování stop těžkých kovů jako znečištěnin chemických preparátů. Vzniká-li při reakci hydroxyd, je citlivost daleko menší. Hydroxydy $\text{Al}(\text{OH})_3$ a $\text{Cr}(\text{OH})_3$ jsou v kapce vzorku nesnadno zjistitelné a vyžadují další zkoušky v malé zkumavce.

Sirníkem amonným můžeme rozpoznat přítomnost dvou skupin kationtů:

A. Skupina kationtů, tvořících nerozpustné sirníky a hydroxydy:

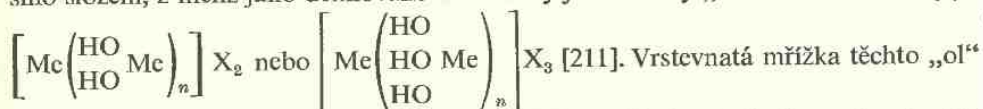


B. Skupina tvořící rozpustné thiosloučeniny:

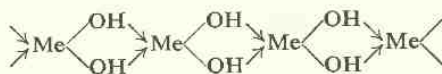


8. Reakce alkalických hydroxydů

Roztoky alkalických hydroxydů srážejí většinu kationtů jako amorfni sraženiny o velkých adsorpčních schopnostech. U ušlechtlejších kovů nastává rychlá dehydratace za vzniku kysličníků (HgO , Ag_2O). Vysrážené hydroxydy kovů nepředstavují přesně definované jednotné sloučeniny o jednoduchých molekulách $\text{Me}(\text{OH})_2$ nebo $\text{Me}(\text{OH})_3$, jak je zkráceně označujeme. Jsou to složité soustavy, které vedle hydroxydů obsahují různě hydratované kysličníky a často také „zásadité soli“ nejruznějšího složení, z nichž jako definované sloučeniny jsou známy „ol“ soli obecného typu



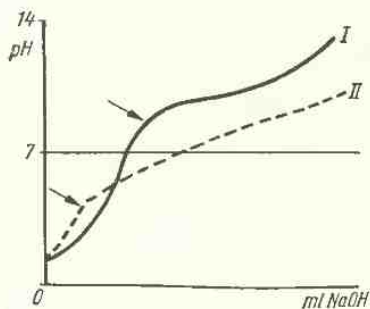
soli a velké adsorpční schopnosti srážených hydroxydů dovolují připravit „zásadité soli“ v nejruznějších stechiometrických i nestechiometrických poměrech. Se všemi těmito zjevy se setkáváme u srážených hydroxydů, kterým připisujeme polymerní řetězovité struktury podobné jako u sirníků:



Rozpustné jsou pouze hydroxydy alkalických kovů a hydroxyd thalný, které jsou v roztoku dokonale ionisovány a představují silné zásady, rovněž poněkud rozpustné hydroxydy $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mají ve vodném roztoku silně zásaditou reakci. Hydroxydy ostatních kovů jsou ve vodě málo rozpustné.

Z analytického hlediska je důležité, že srážení každého hydroxydu nastává za dané koncentrace při určitém pH. V silně alkalickém prostředí se teoreticky všechny hydroxydy těžkých kovů znovu rozpouštějí za vzniku hydroxosloučenin a hodnota pH, při níž rozpouštění nastává, je rovněž pro každý hydroxyd charakteristickou, i když

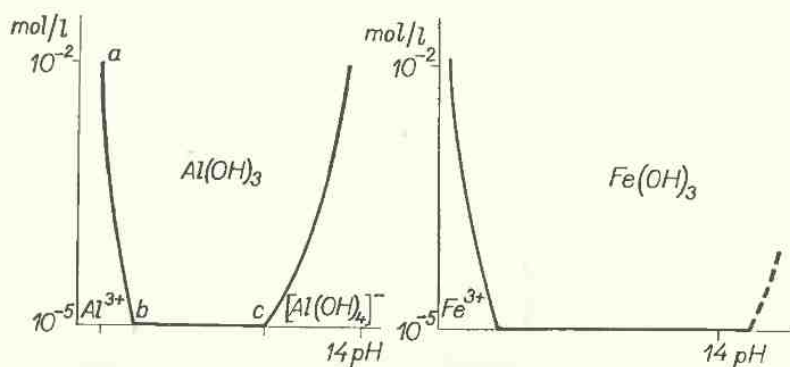
nesnadno přesně zjistitelnou veličinou. Na neutralizačních křivkách (obr. 34) odpovídá první zlom křivky (označeno šipkou) začátku srážení příslušného hydroxydu. Po dobu srážení by měla křivka vykazovat vodorovný průběh, protože přidávané ionty OH^- se v této oblasti spotřebovávají na vznik nerozpustné sraženiny a nemají měnit pH roztoku. Adsorpce alkálií, tvorba zásaditých solí a přechody do koloidního stavu způsobují sklon této části křivky a také její neurčitý přechod ve stoupající větev rozpustných hydroxosloučenin.



Obr. 34. I — Srážení $\text{Mn}(\text{OH})_2$.
II — Srážení $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Z titračních křivek také vidíme, že se některé hydroxydy srážejí v alkalické oblasti, jiné již v kyselé oblasti.

Oblasti existence hydroxydů při koncentraci 10^{-2} mol/l, z níž při analýze roztoků vycházíme, až do koncentrace 10^{-5} mol/l, kdy pokládáme hydroxydy za prakticky úplně vysrážené, v závislosti na pH roztoku naznačuje obr. 35.



Obr. 35. Oblasti srážení hydroxydů $\text{Al}(\text{OH})_3$ a $\text{Fe}(\text{OH})_3$ v závislosti na pH a koncentraci roztoků.

Srážení hydroxydu hlinitého nastává při $\text{pH} = a$, při $\text{pH} = b$ je dokonale a při $\text{pH} = c$ se začíná hydroxyd rozpouštět. Takový hydroxyd, který se rozpouští na hydroxosloučeninu do $\text{pH} = 14$, označujeme jako „amfoterní“. Prakticky se to projevuje rozpustností hydroxydu ve vodném prostředí v kyselinách i v zásadách.

Hydroxydy, které vyžadují pro přechod na hydroxosloučeniny hodnoty pH vyšší než 14 (nedosažitelné ve vodném prostředí), označujeme jako „neamfoterní“, nerozpouštějí se v nadbytku činidla. Příkladem je hydroxyd železitý, který tvoří železitany teprve tavením s alkáliemi, kdežto „amfoterní“ hydroxyd hlinitý tvoří roztoky hlinitanů již ve vodném prostředí (obr. 35).

Z toho plyne, že amfoternost je obecnou vlastností hydroxydů, a rozlišování amfoterních a neamfoterních hydroxydů je omezeno na vodné prostředí, které je dáno při našich reakcích.

Amfoterní hydroxydy mají nejmenší rozpustnost při pH isoelektrického bodu, v němž je jejich disociace jako kyseliny i jako zásady stejná. Tento bod můžeme určovat ze vztahu rozpustnosti na pH roztoků.

Pro kvalitativní analýsu je důležitá hodnota pH, při níž nastává srážení hydroxydu (popřípadě zásaditých solí), a hodnota pH* pro jeho rozpouštění. V tab. 23 jsou uvedeny tyto hodnoty pro některé hydroxydy podle Charlota (pro konc. 10^{-2} a 10^{-5} mol/l [26]).

V tab. 23 také rozlišíme, které hydroxydy se srážejí již v prostředí kyselém a které vyžadují podle své povahy prostředí alkalické. Rozlišíme také hydroxydy amfoterní od neamfoterních, což je pro skupinové reakce nejdůležitější.

Jsou-li rozdíly pH pro srážení různých hydroxydů dostatečně velké, můžeme jich použít i pro dělení. V tab. 23 vidíme, že se $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sráží při pH = 2,2, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ při pH = 6,8 a $\text{Mn}(\text{OH})_2$ při pH = 8,3. Použijeme-li při srážení roztoku Fe^{3+} a Mn^{2+} jako srážedla hydroxydu zinečnatého (přidáním kysličníku zinečnatého), vysrážíme dokonale $\text{Fe}(\text{OH})_3$, kdežto ionty Mn^{2+} se nemohou srážet při tomto pH. Tohoto způsobu se skutečně používá při dělení manganu od železa v analýse oceli.

Činidlo: 0,1N-NaOH a 2N-NaOH nebo KOH. Reakci pozorujeme po přidání 0,1N roztoku činidla, promícháme a znovu pozorujeme po přidání 2N roztoku činidla.

Tabulka 23

Hodnoty pH srážení hydroxydů ($c = 10^{-2}$)
a hodnoty pH* jejich rozpouštění ($c = 10^{-5}$)

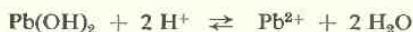
Hydroxyd	pH	pH*	
$\text{Sn}(\text{OH})_4$	0,5	12—13	amfotery
$\text{Sn}(\text{OH})_2$	1,5	13	
$\text{Al}(\text{OH})_3$	3,8	10,5—13	
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	5,0	13 —14	
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	6,8	13,5	
$\text{Pb}(\text{OH})_2$	7,2	13	
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	8,3	14	neamfotery
$\text{Co}(\text{OH})_3$	0,5	> 14	
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	2,2	> 14	
$\text{Bi}(\text{OH})_3$	4,0	> 14	
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	5,0	> 14	
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	7,4	> 14	
$\text{Co}(\text{OH})_2$	7,5	> 14	
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	8,3	> 14	
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	9,6—10,6	> 14	

V kapkovém provedení nejsou reakce při srážení hydroxydů příliš zřetelné, zbarvení nejsou tak výrazná jako u siřníků. Citlivost některých reakcí není velká, protože nepatrná množství slizovitých sraženin nejsou v kapce rozeznatelná. Proto zdánlivě negativní kapkové reakce nevylučují možnost přítomnosti menších koncentrací kationtů. Při dělení skupin hydroxydem sodným nesmíme zapomínat na veliké adsorpce při zkoušení filtrátů. Skupinové reakce alkalických hydroxydů mají proto význam spíše orientační. Výraznějšími se stávají u těch hydroxydů, které se po přidání kapky peroxidu vodíku oxydují na vyšší barevné hydroxydy.

Za přítomnosti solí amonných se alkalickým hydroxydem uvolňuje amoniak, který při větší koncentraci může zkreslit výsledek reakcí tvorbou rozpustných amosolů. Soli amonné nutno proto odstraňovat povařením alkalického roztoku.

Ag⁺ — *hnědá sraženina* kysličníku Ag₂O, nerozpustná v nadbytku alkalického hydroxydu, snadno se rozpouští v amoniaku na [Ag(NH₃)₂]⁺. Amoniakální roztoky vylučují stáním třaskavé stříbro, (NH₃)Ag—O—Ag(NH₃). Mírným žíháním se kysličník stříbrný rozkládá na kov: Ag₂O ⇌ 2 Ag + O. Za přítomnosti olova vzniká žlutá sraženina, jejíž složení není dosud rozřešeno. Pokládáme ji za olovnatan stříbrný Ag[Pb(OH)₃].

Pb²⁺ — *bílá sraženina* amfoterního hydroxydu Pb(OH)₂, rozpustná v kyselinách i v nadbytku činidla:



Alkalický roztok olovnatanů se oxyduje bromovou vodou a vylučuje se černo-hnědá sraženina PbO₂. V amoniaku se hydroxyd olovnatý nerozpouští.

Hg₂²⁺ — *černá sraženina*, obsahující asi 80% Hg₂O vedle rtuti a kysličníku HgO:



Rozklad kysličníku rtuťnatého b) je rychlejší na světle a za tepla. V nadbytku alkalických hydroxydů se nerozpouští.

Hg²⁺ — *žlutá sraženina* HgO, rozpustná v kyselinách, v siřičitanech a v siřicích alkálií. V roztoku kyanidu draselného se rozpouští za vzniku nedisociovaného kyanidu rtuťnatého.

Cu²⁺ — *modrá sliznatá sraženina*, povařením *hnědočerný kysličník* CuO, v nadbytku činidla nerozpustný. Ve velmi koncentrovaném roztoku alkalického hydroxydu se sraženina poněkud rozpouští, zvláště za tepla. Snadno se rozpouští v amoniaku na modrofialový roztok [Cu(NH₃)₄]²⁺.

*) Hantzsch připisuje olovnatanům podobnou strukturu jako mravenčanům, HPbOOK [212].

Za přítomnosti kyseliny vinné (citronové nebo jiných organických hydroxysloučenin) nevzniká sraženina hydroxydu, ale fialově modrý roztok komplexní soli, který je základem Fehlingova činidla.

Bi³⁺ — *bílá sraženina* Bi(OH)₃, nerozpustná v nadbytku alkalického hydroxydu, snadno rozpustná v kyselinách. Při srážení za varu se vylučuje světle žlutá sraženina BiO(OH), která oxidačními činidly (Cl₂, Br₂, H₂O₂) přechází v hnědou kyselinu vizmutičnou, HBiO₃.

Cd²⁺ — *bílá sraženina* Cd(OH)₂, nerozpustná v přebytku zřed. hydroxydu sodného (rozdíl od Zn²⁺, Pb²⁺). Rozpouští se v amoniaku na [Cd(NH₃)₄]²⁺ (rozdíl od Pb²⁺). Mírným žháním se mění na hnědý kysličník.

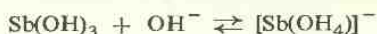
Za přítomnosti vinanů se hydroxyd kademnatý nesráží (maskování Cd²⁺).

Pt⁴⁺ — *žlutá až žlutohnědá sraženina* PtO₂ · xH₂O.

Pd²⁺ — *hnědá sraženina* kysličníku PdO · xH₂O a zásaditých solí.

Au³⁺ — *červenavě žlutá sraženina* hydroxydu a zásaditých solí, trochu rozpustná v přebytku srážedla za vzniku zlatitanů Au(OH)₄⁻.

Sb³⁺ — *bílá amorfnní sraženina* Sb(OH)₃, rozpustná v kyselinách a v přebytku alkalických hydroxydů za vzniku antimonitanů.

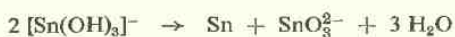


V amoniaku se kyselina antimonitá nerozpouští. Kyselina vinná zamezuje vznik sraženiny.

Sn²⁺ — *bílá sraženina* hydroxydu Sn(OH)₂, který má povahu amfoterní:



V přebytku alkalických hydroxydů se sraženina rozpouští za vzniku cínatanů. Roztoky cínatanů se při varu rozkládají a vylučují šedě hnědou sraženinu cínu nebo kysličníku SnO, podle alkality roztoku:

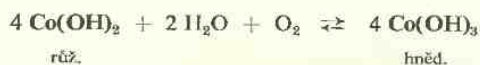


V amoniaku se hydroxyd cínatý nerozpouští. Sušením šedne až zčerná (kysličník SnO), žháním se oxyduje na bílý kysličník cínčitý.

Sn⁴⁺ — *bílá sraženina* hydroxydu Sn(OH)₄, amfoterní povahy, s převládajícími vlastnostmi kyselými [kyselina cínčitá Sn(OH)₄ · 2 H₂O = H₂[Sn(OH)₆] = H₂SnO₃ · 3 H₂O]. V přebytku činidla se čerstvá sraženina snadno rozpouští na alkalický cínčitan. Rozpustnost kyseliny cínčité v alkáliích se zmenšuje časem nebo zvýšenou teplotou (stárnutí), což se vysvětluje vznikem různých modifikací této kyseliny.

V amoniaku se sraženina rozpouští jen nepatrně, žiháním přechází v bílý kyslíčník SnO_2 .

Co^{2+} — z počátku vzniká *modrá sraženinka*, která je směsí zásaditých solí a hydroxydu kobaltnatého. Dalším přidáváním činidla sraženina zrudne, utvoří se hydroxyd Co(OH)_2 . Vlhká sraženina se na vzduchu oxypuje na hydroxyd kobaltitý Co(OH)_3 a hnědne. Oxydace probíhá okamžitě přidáním peroxydu vodíku, chlorové nebo bromové vody:



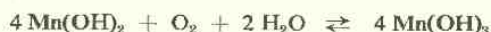
Ve velmi koncentrovaném roztoku alkalických hydroxydů se hydroxyd kobaltnatý za tepla rozpouští modře, roztoky jsou však nestálé. Za přítomnosti amoniaku nebo solí amonných se hydroxyd kobaltnatý nesráží.

Ni^{2+} — *světle zelená sraženina* hydroxydu Ni(OH)_2 , nerozpustná v nadbytku činidla. Bromovou vodou se v alkalickém prostředí oxypuje na černou sraženinu Ni(OH)_3 (rozdíl od Co(OH)_2 , který se částečně oxypuje již vzdušným kyslíkem):



V amoniaku se Ni(OH)_2 rozpouští na fialově modrý roztok komplexní amosloučeniny $[\text{Ni(NH}_3)_4]^{2+}$, kdežto Ni(OH)_3 se v amoniaku nerozpouští.

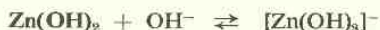
Mn^{2+} — *bílá sraženina* Mn(OH)_2 , snadno se oxypující již vzdušným kyslíkem na hnědý hydroxyd manganitý Mn(OH)_3 :



Hnědé zbarvení se prohlubuje nejprve v horních vrstvách u hladiny, kde vzdušný kyslík nejvíce působí. Čistě bílou sraženinu Mn(OH)_2 lze získat jen za dokonalého vyloučení přístupu vzduchu. Oxydace na hnědý hydroxyd Mn(OH)_3 až kyslíčník MnO_2 proběhne rychle přidáním oxydačních činidel (H_2O_2 , Br_2).

Amoniak a soli amonné rozpouštějí pouze hydroxyd manganatý, jeho zoxypovaná část je však nerozpustná. Amoniakální roztoky se na vzduchu brzy kalí vylučováním Mn(OH)_3 .

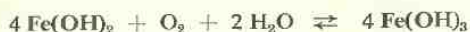
Zn^{2+} — *bílá sraženina* hydroxydu zinečnatého Zn(OH)_2 , amfoterní povahy, v kyselinách se rozpouští velmi snadno; při rozpouštění v alkalických hydroxydech vzniká zinečnatan od $\text{pH} \approx 13,5$.



Zředěním alkalických roztoků se zinečnatan rozkládá za vylučování hydroxydu Zn(OH)_2 .

V amoniaku a v roztocích solí amonných se hydroxyd zinečnatý rozpouští za tvorby komplexního iontu $[\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+}$, takže jejich přítomnost zamezuje srážení hydroxydu zinečnatého.

Fe^{2+} — bílá huspenitá sraženina $\text{Fe}(\text{OH})_2$ jen za nepřístupu vzduchu, který ji okamžitě oxyduje, sraženina rychle zelená a hnědne na hydroxyd železitý:



Fe^{3+} — klkovitá hnědá sraženina $\text{Fe}(\text{OH})_3$, rozpustná v kyselinách, nerozpustná v nadbytku činidla [rozdíl od $\text{Al}(\text{OH})_3$ a $\text{Cr}(\text{OH})_3$] a v roztocích solí amonných. Hydroxyd železitý se rozpouští v roztocích kyseliny vinné, citronové, glukosy, glycerinu a v jiných organických hydroxysloučeninách za vzniku komplexních sloučenin, které znemožňují jeho srážení, jsou-li přítomny v dostatečné koncentraci (maskování Fe^{3+}).

Cr^{3+} — šedozeleňá sraženina hydroxydu $\text{Cr}(\text{OH})_3$, rozpustná v kyselinách i v přebytku činidla. Zředěním alkalického roztoku a jeho povařením se opět vyloučí hydroxyd chromitý (rozdíl od hlinitanů).

V roztoku lze předpokládat anion $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, který je méně stálý než $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, takže vyžaduje větší alkality pro udržení v roztoku. Peroxydem vodíku se zelenavé roztoky chromitanu oxydují na žluté roztoky chromanu.

Al^{3+} — bezbarvá, rosolovitá sraženina hydroxydu $\text{Al}(\text{OH})_3$, který má amfoterní povahu. Roztoky hlinitanů jsou stálé i za přítomnosti malého přebytku alkalického hydroxydu. Při neutralisaci alkalických roztoků se anion $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ snadno rozpadá a vylučuje se hydroxyd $\text{Al}(\text{OH})_3$:



Z roztoku hlinitanů se vylučuje hydroxyd již působením kysličníku uhličitého nebo solí reagujících slabě kyselé (NH_4Cl), které mohou vázat OH^- ionty za tvorby málo disociovaných sloučenin (H_2CO_3 , NH_4OH), a tím posunují rovnovážný stav hořejší reakce ve směru doprava. Přebytkem OH^- iontů se posunuje rovnovážný stav v obráceném směru, ke tvorbě iontu hlinitanového, který je v alkalickém prostředí stálý.

Při srážení hydroxydu hlinitého se často tvoří hydrosoly. Čerstvé sraženiny mají velkou adsorpční schopnost.

Kyselina vinná a organické polyhydroxysloučeniny zamezují srážení hydroxydu hlinitého. Ion Al^{3+} je zde maskován v komplexních sloučeninách jako část aniontu [213].

Be^{2+} — bílá rosolovitá sraženina $\text{Be}(\text{OH})_2$ podobných vlastností jako hydroxyd hlinitý. V přebytku činidla se rozpouští za vzniku berylnatanů. Čerstvá sraženina $\text{Be}(\text{OH})_2$ se rozpouští již v roztoku $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ nebo v 10% roztoku NaHCO_3 za tepla (rozdíl od $\text{Al}(\text{OH})_3$).

Th^{4+} — bílá rosolovitá sraženina $\text{Th}(\text{OH})_4$, nerozpustná v přebytku činidla.

Zr^{4+} — bílá rosolovitá sraženina $\text{Zr}(\text{OH})_4$, nerozpustná v přebytku činidla. Teprve tavením s alkalickým hydroxydem se tvoří zirkoničitany, jejichž roztoky jsou velmi nestálé a snadno hydrolysuji.

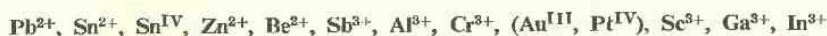
- Ce^{3+} — *bílá sraženina* hydroxydu $\text{Ce}(\text{OH})_3$, nerozpustná v přebytku činidla. Na vzduchu žloutne oxidací na hydroxyd ceričitý.
- Ce^{4+} — *žlutá sraženina*, představující směs zásaditých solí a hydroxydu $\text{Ce}(\text{OH})_4$, nerozpustná v přebytku činidla.
- Ti^{3+} — *hnědá sraženina* $\text{Ti}(\text{OH})_3$, na vzduchu se snadno oxyduje na bílou sraženinu $\text{Ti}(\text{OH})_4$.
- Ti^{4+} — *bílá sraženina*, $\text{Ti}(\text{OH})_4$, nerozpustná v nadbytku alkalického hydroxydu.
- UO_2^{2+} — *citronově žlutá sraženina* $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, koloidní povahy, nerozpustná v přebytku činidla, s nímž se utvoří nerozpustný uran Me_2UO_4 nebo diuranan $\text{Me}_2\text{U}_2\text{O}_7$. Žháním dává temně zelený až černý kysličník uranitouranový U_3O_8 . Kyselina vinná maskuje ionty UO_2^{2+} .
- Ba^{2+} — *bílá sraženina* $\text{Ba}(\text{OH})_2$ vzniká jen z koncentrovaných roztoků a za vyloučení přístupu kyslíčnicku uhličitého, který dává zákaly BaCO_3 .
- Sr^{2+} — *bílá sraženina* $\text{Sr}(\text{OH})_2$ jen z koncentrovaných roztoků a za vyloučení přístupu CO_2 .
- Ca^{2+} — *bílá sraženina* $\text{Ca}(\text{OH})_2$, poněkud rozpustná ve vodě (v 1 litru H_2O rozp. při 20°C 1,2 g CaO).
- Mg^{2+} — *bílá sraženina* $\text{Mg}(\text{OH})_2$, nerozpustná v přebytku činidla. V 1 litru vody se rozpouští $9 \cdot 10^{-3}$ g $\text{Mg}(\text{OH})_2$ při 18°C . V amoniaku se hydroxyd hořečnatý nerozpouští, *snadno se však rozpouští v roztoku solí amonných*, které snižují pH roztoků pod mez existence $\text{Mg}(\text{OH})_2$.
- Sc^{3+} — *bílá amorfni sraženina*, rozpustná v přebytku činidla.
- Y^{3+} — *bílá amorfni sraženina*, nerozpustná v přebytku činidla.
- Lanthanidy** (Me^{3+}) — *sraženiny* nerozpustné v přebytku činidla.
- Ga^{3+} — *bílá sraženina* $\text{Ga}(\text{OH})_3$ amfoterní povahy, snadno rozpustná v alkalických hydroxydech, částečně již v amoniaku.
- In^{3+} — *žlutobílá sraženina*, rozpustná v přebytku činidla.
- Tl^{3+} — *červenohnědá sraženina* $\text{Tl}(\text{OH})_3$, prakticky nerozpustná v přebytku činidla. Soli thalné se alkalickým hydroxydem nesrážejí. Hydroxyd TlOH je rozpustný ve vodě a představuje silnou zásadu. Peroxydem vodíku nebo jinými oxydačními činidly se vylučuje hnědá sraženina $\text{Tl}(\text{OH})_3$.
- Rh^{3+} — *žlutá sraženina*, snadno rozpustná v kyselinách i v konc. roztocích alkalických hydroxydů.
- Ir^{3+} — *zelená sraženina*, na vzduchu se snadno oxydující.
- Pd^{2+} — *hnědá sraženina*, rozpustná za tepla v přebytku činidla.
- Pt^{4+} — *černohnědá sraženina*, rozpustná v konc. roztocích alkalických hydroxydů.
- Au^{3+} — *červenohnědá sraženina*, rozpustná v přebytku činidla.

Roztokem alkalických hydroxydů rozdělíme kationty na dvě skupiny:

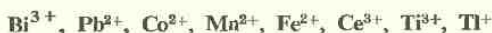
A. Skupina neamfoterních hydroxydů, které se v nadbytku 2N alkalického hydroxydu nerozpouštějí:

Ag^+ , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Th^{4+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Ti^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , U^{VI} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Y^{3+} , *lanthanidy*

B. Skupina amfoterních hydroxydů rozpustných v přebytku 2N alkalického hydroxydu:



Kapkou peroxydu vodíku se oxydují za barevné změny hydroxydy



9. Reakce amoniaku

Vodné roztoky amoniaku reagují s kationty nejprve svými ionty OH^- a vznikají sraženiny hydroxydů a zásaditých solí, popsané při reakcích alkalických hydroxydů (kap. IV.8). Sraženiny jsou však hutnější a filtrovatelnější než při srážení alkalickým hydroxydem. Slabě zásadité roztoky amoniaku jsou příznivější tvorbě *zásaditých solí*, které ve sraženinách převládají nad slizovitým hydroxydem. Zásadité soli nejsou tak amorfni jako samotné hydroxydy. Při reakci vznikají soli amonné, v dostatečné koncentraci zvláště při srážení kyselých roztoků amoniakem. Amonné soli *koaguluji* koloidní sraženiny a za přítomnosti přebytku amoniaku tvoří *tlumivý roztok*, který nedovoluje překročení $\text{pH} \approx 9$. Proto se amfoterní hydroxydy nemohou rozpouštět v přebytku srážedla a jejich vyloučení je dokonalé. Např. hydroxyd hlinitý se rozpouští na hlinitan od $\text{pH} \approx 10,5$; při $\text{pH} = 9$ se nejen nerozpouští v tlumiči amoniaku a amonných solí, ale dokonaleji koaguluje v hutnější sraženinu vlivem iontů NH_4^+ , které sytí povrch sraženiny, a tím zmenšují adsorpci jiných iontů. Peptisace sraženin a jejich přechod do koloidních roztoků jsou při srážení kyselých roztoků amoniakem znemožňovány vznikem koagulujících NH_4^+ iontů. Proto jsou reakce amoniaku při vzniku hutnějších sraženin zásaditých solí zřetelnější a citlivější i v kapkovém provedení než reakce alkalických hydroxydů.

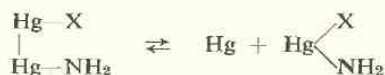
Některé sraženiny zvláště dvojmocných kovů se v přebytku amoniaku snadno rozpouštějí, vznikají *rozpustné amosloučeniny* $[\text{Me}^{(n)}(\text{NH}_3)_x]^{n+}$. Soli rtuti a zlata se chovají odlišně, dávají s amoniakem *nerozpustné amidosloučeniny*.

Činidlo: Roztok 0,1N amoniaku a roztok 2N amoniaku. Ke kapce vzorku přidáme nejprve kapku 0,1N amoniaku po promíchání 1–2 kapky 2N amoniaku a pozorujeme, zda vzniká sraženina a zda se v koncentrovanějším amoniaku rozpouští na amosloučeninu.

Z reakcí amoniaku uvedeme pouze takové, které se podstatně liší od reakcí alkalických hydroxydů. Reakce, při nichž vzniká směs hydroxydů a zásaditých solí nerozpustných v přebytku amoniaku, jsou popsány v kap. IV.8.

Ag^+ — černohnědá sraženina Ag_2O , snadno rozpustná v přebytku amoniaku na bezbarvý ion $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ (rozdíl od $\text{Pb}(\text{OH})_2$). Stáním vylučují tyto roztoky třaskavé stříbro.

Hg_2^{2+} — *černá sraženina*, nerozpustná v přebytku amoniaku. Představuje pravděpodobně směs rtuti a amidosoli rtuťnaté, která vzniká rozpadem nestálé amidosoli rtuťné:



Hg^{2+} — *bílá sraženina* amidosoli $\text{Hg} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{X} \end{array}$, špatně rozpustná v přebytku amoniaku.

Přechodnými sloučeninami jsou rozpustné diamosoli $\text{HgX}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$, tvořící se také povahením amidů v roztoku solí amonných a konc. amoniaku. Kyslíkaté soli rtuťnaté mohou také tvořit bílé až žluté sraženiny obecného typu $\text{OHg}_2(\text{NH}_2)\text{X}$, které jsou většinou nerozpustné ve vodě.

Cu^{2+} — *světle zelená sraženina* zásaditých solí, rychle se rozpouštějící v přebytku amoniaku na fialově modrý roztok amosoli $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Okyselením přecházejí vodné roztoky amosoli ve světle modré roztoky aquosoli $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$, přidáním kyanidu draselného se odbarvují na velmi stálý ion $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ nebo $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$.

Cd^{2+} — *bílá sraženinka* zásaditých solí, snadno rozpustná v přebytku amoniaku na bezbarvý roztok $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (rozdíl od Pb^{2+}).

Pd^{2+} — *růžová sraženinka*, velmi snadno rozpustná v přebytku amoniaku na bezbarvou amosloučeninu.

Pt^{IV} — velmi snadno se tvoří rozpustné komplexní sloučeniny.

Au^{III} — *žlutavě růžová sraženina* „třaskavého zlata“, která při vysušení tvoří hnědý prášek, explodující nárazem nebo zahřátím. Sraženina představuje pravděpodobně směs amosolí a amidu zlata.

Co^{2+} — z počátku *modrá sraženinka*, která se zvolna rozpouští v přebytku amoniaku na *hnědožluté roztoky* amosolí kobaťitých (luteo-soli). Za přítomnosti solí amonných sraženina nevzniká.

Ni^{2+} — z počátku *světle zelená sraženinka* zásadité soli, snadno rozpustná v přebytku amoniaku na fialově modré roztoky amosoli $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Za přítomnosti přebytku solí amonných se zelená sraženinka netvoří.

Mn^{2+} — *bílá sraženinka* zásaditých solí, která se na vzduchu zvolna oxyduje a *hnědne*. Bílá sraženina je rozpustná v nadbytku amoniaku, ale amoniakální roztoky se zvolna oxydují vzdušným kyslíkem a vylučuje se hnědá sraženina hydroxydu manganitého, který je v amoniaku nerozpustný. V amoniakálním roztoku solí manganatých pozorujeme *postupný vývoj hnědé sraženiny* od hladiny roztoku, který je pro tyto roztoky velmi charakteristický.

Fe^{2+} — pouze za *nepřístupu vzduchu* lze zachytit *bílou sraženinku*, která se rozpouští v přebytku amoniaku. Za přístupu vzduchu se amoniakální roztoky solí železnatých okamžitě oxydují za vyloučení rezaté sraženiny hydroxydu železitého, který je v amoniaku nerozpustný.

Zn²⁺ — nedokonalé srážení hydroxydu Zn(OH)₂ nebo bílých zásaditých solí. Sraženina se v přebytku amoniaku snadno rozpouští za vzniku kationtů [Zn(NH₃)₄]²⁺ nebo [Zn(NH₃)₆]²⁺. S menším množstvím amoniaku se mohou tvořit také bílé, často krystalické sraženiny neelektrolytů [ZnX₂(NH₃)₂], které jsou nerozpustné ve vodě. Soli amonné mohou úplně zamezit srážení zinečnatých solí amoniakem.

Cr³⁺ — šedozelená sraženina hydroxydu Cr(OH)₃, rozpustná v koncentrovaném amoniaku, zvláště za přítomnosti solí amonných. Tvoří se zvolna červenavé roztoky amosolí.

UO₂²⁺ — žlutá sraženina diurananu amonného (NH₄)₂U₂O₇, snadno rozpustná v uhličitanu amonném za tvorby komplexního iontu [UO₂(CO₃)₃]⁴⁻. Proto nelze srážet amoniakem soli uranulu za přítomnosti uhličitanu.

Mg²⁺ — bílá sraženina Mg(OH)₂ se tvoří jen nedokonale. Hydroxyd hořečnatý se nerozpouští v amoniaku, ale rozpouští se v solích amonných, které vznikají současně se sraženinou a snižují pH roztoku:



Při větších koncentracích solí amonných sraženina hydroxydu hořečnatého vůbec nevznikne.

Sc³⁺, Y³⁺ a *lanthanidy* dávají sraženiny nerozpustné v nadbytku činidla.

Amoniakem rozdělíme kationty na skupinu nerozpustných hydroxydů a zásaditých solí (A) a na skupinu rozpustných amosloučenin (B):

A. Bi³⁺, Sb³⁺, Sn²⁺, Sn^{IV}, Pb²⁺, Hg²⁺, Be²⁺, Mn^{III}, Fe³⁺, Cr³⁺, Al³⁺, Th⁴⁺, Zr⁴⁺, Ti⁴⁺, Ce⁴⁺, U^{VI}.

B. Ag⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Pd²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, (Cr³⁺, Co³⁺)

Fialově modře jsou zbarveny roztoky [Cu(NH₃)₄]²⁺, [Ni(NH₃)₄]²⁺, žlutě [Co(NH₃)₆]³⁺, růžově červeně [Cr(NH₃)₆]³⁺, ostatní amosloučeniny tvoří bezbarvé roztoky.

10. Reakce uhličitanu sodného

Roztoky uhličitanu sodného dávají *sraženiny nerozpustných uhličitanů* se všemi kationty kovů, kromě alkalických. Přitom se uplatňuje také alkalická reakce roztoků činidla, takže některé sraženiny představují směsi zásaditých a normálních uhličitanů. Sraženiny jsou vesměs rozpustné ve zřed. kyselině chlorovodíkové nebo dusičné.

V přebytku alkalických uhličitanů se jen částečně rozpouštějí ty sraženiny, které jsou současně rozpustné v alkalických hydroxydech (amfoterní hydroxydy).

Rozpustné karbonátokomplexy s nadbytkem činidla dávají Be²⁺, Th⁴⁺ a UO₂²⁺.

Reakce uhličitanu slouží hlavně k *ověřování přítomnosti kationtů těžkých kovů*. Když k 1 ml vzorku přidáme po kapkách roztok uhličitanu sodného až do alkalické

reakce a sraženina nevznikne ani po zahřátí, můžeme soudit, že kationty těžkých kovů nejsou přítomny.

V kapkovém provedení jsou reakce alkalického uhličitanu dobře pozorovatelné, zvláště při větších koncentracích kationtů.

Činidlo: $2\text{N-Na}_2\text{CO}_3$.

Ag⁺ — *bílá sraženina* Ag_2CO_3 je zbarvena koloidním kysličníkem stříbrným žlutavě, povařením prchá kysličník uhličitý a tvoří se temně hnědý kysličník Ag_2O . Sraženina se snadno rozpouští ve zředěných kyselinách (HNO_3) i v amoniaku. Žiháním se rozpadá na kovové stříbro.

Pb²⁺ — *bílá sraženina* PbCO_3 za studena, zásaditého uhličitanu za tepla. V přebytku činidla se rozpouští jen málo, dobře se však rozpouští ve zředěných kyselinách i v alkalických hydroxydech.

Hg₂²⁺ — *špinavě žlutá sraženina*, zvolna černající vyloučenou rtutí.

Hg²⁺ — *červenohnědá sraženina* zásaditých uhličitanů.

Cu²⁺ — *zelenomodrá sraženina* zásaditých solí, povařením zčerná.

Bi³⁺ — *bílá sraženina* zásaditých solí.

Cd²⁺ — *bílá sraženina* zásaditého uhličitanu, snadno rozpustná v amoniaku a v kyanidu draselném. Žiháním se rozkládá na hnědý kysličník CdO .

Sb³⁺ — *bílá sraženina* zásaditých solí a hydroxydu, v přebytku srážedla se rozpouští teprve za varu.

Sn²⁺ — *bílá sraženina*, rozpustná v alkalických hydroxydech.

Sn⁴⁺ — *bílá rosolovitá sraženina*, rozpustná v alkalických hydroxydech.

Co²⁺ — *načervenalá sraženina* zásaditých solí proměnlivého složení.

Ni²⁺ — *zelenavá sraženina* zásaditého uhličitanu nikelnatého. Nevzniká za přítomnosti solí amonných, v nichž se snadno rozpouští.

Mn²⁺ — *bílá sraženina* uhličitanu, zvolna hnědnoucí oxydací na Mn^{III} , rychleji za tepla.

Zn²⁺ — *bílá sraženina* zásaditých uhličitanů proměnlivého složení, nerozpouští se v přebytku srážedla, snadno se rozpouští v amoniaku.

Fe²⁺ — *bílá sraženina* FeCO_3 , snadno se oxydující a hydrolysující na rezatý hydroxyd železitý. Rozpouští se ve vodě nasycené kysličníkem uhličitým:



Fe³⁺ — *hnědá sraženina*, skládající se hlavně z hydroxydu železitého. Za varu je hydrolysa na hydroxyd dokonalá.

Cr³⁺ — *šedozeleň sraženina*, skládající se hlavně z hydroxydu chromitého, trochu rozpustného v přebytku srážedla.

Al³⁺ — *bílá sraženina* $\text{Al}(\text{OH})_3$ a zásaditých uhličitanů neurčitého složení, poněkud rozpustná v přebytku srážedla.

Be²⁺ — *bílá sraženina* zásaditých uhličitanů, poněkud rozpustná v přebytku srážedla, snáze za tepla.

- Th^{4+} — bílá sraženina, rozpustná v přebytku srážedla.
 Zr^{4+} — bílá sraženina, nerozpustná v přebytku srážedla.
 Ti^{4+} — bílá sraženina, nerozpustná v přebytku srážedla.
 UO_2^{2+} — žlutooranžová sraženina urananů a zásaditých uhličitanů vzniká jen z koncentrovaných roztoků solí uranylových. Je značně rozpustná ve vodě, snadno v přebytku srážedla za tvorby komplexního aniontu $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$.
 Sc^{3+} , Y^{3+} a lanthanidy dávají nerozpustnou sraženinu.
 Ba^{2+} — bílá sraženina BaCO_3 , nerozpustná v přebytku srážedla. Za varu se vylučuje krystalická sraženina. Značně se rozpouští ve vodě nasycené kyslíčkem uhličitým $[\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2]$.
 Sr^{2+} — bílá sraženina SrCO_3 , podobných vlastností jako BaCO_3 .
 Ca^{2+} — bílá sraženina CaCO_3 , podobných vlastností jako BaCO_3 .
 Mg^{2+} — bílá sraženina zásaditých uhličitanů, rozpustná v solích amonných. Srážení je dokonalé po krátkém povaření, sraženina obsahuje potom větší část hydroxydu hořečnatého.
 Li^+ — bílá sraženina Li_2CO_3 se tvoří jen z koncentrovanějších roztoků při srážení za studena. Sraženina se rozpouští v přebytku srážedla a ve vodě nasycené kyslíčkem uhličitým.

Positivní reakce uhličitanu sodného dokazuje, že v roztoku jsou vedle iontů alkalických kovů i jiné kationty. Podle zbarvení sraženiny můžeme soudit na přítomnost některých kationtů:

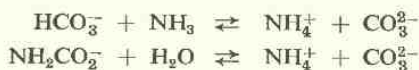
- Bílá sraženina:* Pb^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Mn^{2+} (hnědne), Fe^{2+} (hnědne), Zn^{2+} , Be^{2+} , Al^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Th^{4+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ .
Žlutavá až žlutá sraženina: Ag^+ , Hg_2^{2+} .
Zelenavá až modrá sraženina: Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} .
Červenavá až hnědá sraženina: Co^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} .

11. Reakce uhličitanu amonného

Roztoky uhličitanu amonného dávají sraženiny uhličitanů a zásaditých uhličitanů podobně jako roztoky uhličitanu sodného. Srážení je již za studena dokonalejší. Menší alkalita než u uhličitanu sodného znemožňuje rozpouštění amfoterních sraženin v přebytku uhličitanu amonného.

Přítomnost amoniaku a solí amonných reguluje pH roztoků, což se projevuje odlišným chováním solí hořečnatých, které se nesrážejí a připojují se ke skupině rozpustných uhličitanů alkalických kovů. Amoniak však způsobuje, že kationty, tvořící snadno rozpustné amosloučeniny, mohou částečně přejít do roztoku (viz reakce amoniaku, IV. 9). Stopy rozpustných amosloučenin ve filtrátě po nerozpustných uhličitanech snadno zjistíme kapkou sirníku amonného, který je sráží.

Činidlo: Pevný uhličitan amonný obsahuje často trochu kyselého uhličitanu a karbamidanu amonného. Proto k 2N roztoku činidla přidáme trochu amoniaku a povařením přeměníme obě znečištění na uhličitan amonný:



Kapku slabě kyselého roztoku vzorku nejprve alkalizujeme kapkou zřed. amoniaku, a potom přidáme kapku činidla.

Reakce uhličitanu amonného slouží hlavně k rozdělení všech přítomných kationtů na dvě skupiny:

A. *Roztok* Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , (Li^+) .

B. *Sraženina všech ostatních kationtů.*

Uhličitan lithný je jen málo rozpustný. Je-li sraženina uhličitanů objemnější a koncentrace Li^+ malá, zůstanou ionty Li^+ ve sraženině.

Rozpuštěné karbonátokomplexy tvoří s přebytkem činidla *solí uranylové a thoričité* $([\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}, [\text{Th}(\text{CO}_3)_5]^{6-})$.

12. Reakce octanu sodného

Octanem sodným převádíme kyselé roztoky minerálních kyselin (HCl , HNO_3) na tlumivé roztoky kyseliny octové a octanu. Zvýšením pH roztoků se vylučují hydroxydy a zásadité soli těch kationtů, které jsou v roztoku stále jen v silně kyselém prostředí. Některé kationty však tvoří s acetátovým iontem rozpustné acetátosloučeniny a nesrážejí se při zvýšení pH octanem sodným. Tím se reakce octanu sodného stává skupinovou reakcí poměrně malého počtu iontů. Z běžných kationtů dovoluje reakce soudit na přítomnost Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} .

Činidlo: $\text{IN-CH}_3\text{COONa}$.

Provedení: Kyselý roztok vzorku (1 ml) nasýtíme chloridem sodným, abychom posunuli rovnovážné stavy v roztoku ve prospěch chloridů, které snáze hydrolysuji. Vyloučí-li se sraženina nerozpustných chloridů, odstraníme ji odstředěním a k roztoku v malé zkumavce přidáme stejný objem činidla. Pozorujeme, zda vzniká bílá sraženina nebo zbarvení roztoku. Když vznikne sraženina, přidáme stejný objem vody a promícháme, abychom zjistili její stálost při zředění roztoku.

Bi^{3+} — *bílá sraženina* zásaditých solí nerozpustných ve zřed. kyselině octové, zředěním roztoku se zmnoží.

Sb^{3+} — *bílá sraženina* zásaditých solí, zředěním roztoku se zmnoží.

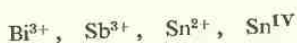
Sn^{2+} — *bílá sraženina* nebo *zákal*, při zředění nemizí.

Sn^{IV} — *bílá sraženina* huspeninového vzhledu, zředěním se nemění.

Cr^{3+} — *přechodná sraženinka* rychle mizí za současného přechodu zeleného zbarvení do modravě fialového zbarvení acetátosolí chromitých.

Fe^{3+} — vznik *hnědočervených roztoků* rozpustných acetátosolí železitých.

Reakce octanu sodného slouží hlavně pro rozlišení skupiny trojmocných kovů, které tvoří rozpustné acetátokomplexy (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}), od skupiny dávající nerozpustné zásadité soli:



Koncentrovanější roztoky Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Hg_2^{2+} dávají s octanem sodným také bílé zákaly. Při shora uvedeném postupu jsou však převáděny na chloridy, které nepřekáží.

13. Reakce alkalických fosforečnanů

Fosforečnany jsou většinou nerozpustné ve vodě. Rozpustné jsou pouze fosforečnany alkálií, s výjimkou lithného. Až na malé výjimky jsou fosforečnany rozpustné v minerálních kyselinách. Při alkalisování kyselých roztoků se za přítomnosti PO_4^{3-} nevylučují hydroxydy, ale směsi zásaditých a normálních fosforečnanů.

Činidlo: 0,1N- Na_2HPO_4 .

K několika kapkám neutrálního roztoku vzorku se přidá po kapce činidla a promíchá. U vzniklých sraženin se zkouší rozpustnost ve zřed. kyselině octové, ve zřed. kyselině dusičné, v amoniaku a v alkalických hydroxydech. Podle těchto rozpustností lze členit fosforečnany v různé skupiny.

Ag^+ — *žlutá sraženina* Ag_3PO_4 . Je snadno rozpustná ve zřed. kyselině octové, ve zřed. kyselině dusičné i v amoniaku.

Pb^{2+} — *bílá sraženina* PbHPO_4 , za horka se vylučuje sraženina $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. Sraženiny jsou nerozpustné ve zřed. kyselině octové, snadno rozpustné v 2N- HNO_3 a v 2N roztoku alkalických hydroxydů.

Hg_2^{2+} — *bílá sraženina*, rozpustná ve zřed. kyselině dusičné. Amoniakem zčerná.

Hg^{2+} — *bílá sraženina*, snadno rozpustná ve zřed. kyselině chlorovodíkové, nesnadno ve zřed. kyselině dusičné. Při srážení HgCl_2 fosforečnanem vzniká žlutá sraženina.

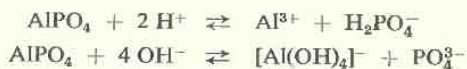
Cu^{2+} — *modrozelená sraženina* $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, snadno rozpustná ve zřed. minerálních kyselinách i v konc. amoniaku. Při srážení za horka vznikají zásadité fosforečnany. Ve zřed. amoniaku se sraženina přeměňuje na světle modrou krystalickou sraženinu $\text{NH}_4\text{CuPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, která vzniká také při srážení za přítomnosti solí amonných.

Bi^{3+} — *bílá práškovitá sraženina* $\text{BiPO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, nerozpustná v 0,2N- HNO_3 , špatně rozpustná v kyselině chlorovodíkové.

Cd^{2+} — *bílá sraženina* $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$, snadno rozpustná již v kyselině octové. Z amoniakálních roztoků vzniká krystalická sraženina $\text{NH}_4\text{CdPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Co^{2+} — *modrofialová sraženina* $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, rozpustná v kyselině chlorovodíkové i v amoniaku. Amoniakální roztoky časem hnědnou. Za přítomnosti solí amonných růžová krystalická sraženina $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

- Ni²⁺** — žlutozelená sraženina $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, rozpustná i v kyselině octové. Za přítomnosti solí amonných krystalická sraženina $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.
- Mn²⁺** — bílá sraženina $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, rozpustná již v kyselině octové. Z amoniakálních roztoků za přítomnosti NH_4^+ vzniká bílá krystalická sraženina $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.
- Zn²⁺** — rosolovitá, později krystalická bílá sraženina $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, rozpustná v kyselinách i v alkalických hydroxydech. Za přítomnosti solí amonných ve slabě amoniakálním prostředí se tvoří bílá krystalická sraženina $\text{NH}_4\text{ZnPO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, rozpustná v kyselinách i v konc. amoniaku.
- Fe²⁺** — bílá amorfní sraženina $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, brzy se přeměňující na modrozelenou sraženinu.
- Fe³⁺** — žlutavě bílá sraženina FePO_4 , nerozpustná ve zřed. kyselině octové, snadno rozpustná v minerálních kyselinách. V alkalických hydroxydech se nerozpouští (rozdíl od Al), ale přeměňuje se na hydroxyd železitý.
- Cr³⁺** — zelená sraženina CrPO_4 , rozpustná v kyselinách i v zásadách.
- Al³⁺** — bílá rosolovitá sraženina AlPO_4 , nerozpustná ve zřed. kyselině octové (rozdíl od Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}), snadno rozpustná ve zředěných minerálních kyselinách a v alkalických hydroxydech:



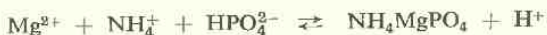
- Be²⁺** — objemná bílá sraženina $\text{Be}_3(\text{PO}_4)_2$, ze slabě amoniakálního prostředí krystalická, bílá sraženina $\text{NH}_4\text{BePO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.
- Th⁴⁺** — bílá objemná sraženina $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, rozpustná v minerálních kyselinách. Zředěním roztoků a zahřátím se znovu vylučuje.
- Zr⁴⁺** — bílá gelovitá sraženina, nerozpustná v kyselině dusičné, jen málo rozpustná v konc. kyselině chlorovodíkové, nerozpustná v 20% HCl .
- Ti⁴⁺** — bílá sraženina, nerozpustná v kyselině octové, rozpustná ve zřed. kyselině chlorovodíkové (1 : 1) (rozdíl od Zr^{4+}).
- Ti³⁺** — bílá sraženina, nerozpustná ve zřed. kyselině octové.
- La³⁺** — bílá sraženina, nerozpustná ve zřed. kyselině octové, špatně rozpustná ve zřed. kyselině chlorovodíkové (podobně reagují *lanthanidy*).
- Ce⁴⁺** — žlutavá sraženina, nerozpustná ve zřed. kyselině octové, nerozpustná ve zřed. kyselině chlorovodíkové.
- In³⁺** — bílá sraženina, nerozpustná ve zřed. kyselině octové.
- Sn²⁺** — bílá sraženina, nerozpustná ve zřed. kyselině octové nebo chlorovodíkové, snadno rozpustná v konc. kyselině chlorovodíkové i v alkalických hydroxydech.
- Sn^{IV}** — bílá sraženina, nerozpustná ve zřed. kyselině octové nebo chlorovodíkové (1 : 1).
- UO₂²⁺** — žlutavě bílá sraženina $\text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Za přítomnosti solí amonných se tvoří sraženina $\text{NH}_4\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Obě sraženiny jsou nerozpustné v kyselině octové, snadno rozpustné ve zředěných minerálních kyselinách.

Ba²⁺ — bílá sraženina Ba₃(PO₄)₂ nebo BaHPO₄ (podle podmínek srážení), snadno rozpustná ve zředěných kyselinách (octové i chlorovodíkové).

Sr²⁺ — bílá sraženina Sr₃(PO₄)₂ nebo SrHPO₄, snadno rozpustná ve zředěných kyselinách.

Ca²⁺ — bílá sraženina Ca₃(PO₄)₂ nebo CaHPO₄, snadno rozpustná ve zředěných kyselinách.

Mg²⁺ — bílá sraženina Mg₃(PO₄)₂ · xH₂O nebo MgHPO₄ · 7 H₂O, podle podmínek srážení. Rozpouští se snadno ve zředěných kyselinách. Za přítomnosti solí amoniakálních v prostředí slabě amoniakálním se tvoří bílá krystalická sraženina NH₄MgPO₄ · 6 H₂O:

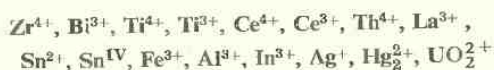


Z velmi zředěných roztoků solí hořečnatých se vylučuje sraženina teprve po chvíli; vylučování lze urychlit třením stěn zkumavky skleněnou tyčinkou. Fosforečnan hořečnatoamonný je nerozpustný ve vodě i ve zřed. amoniaku, snadno se rozpouští již ve zřed. kyselině octové.

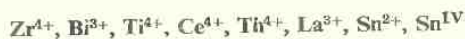
Li⁺ — bílá krystalická sraženina Li₃PO₄ · H₂O vzniká okamžitě jen z koncentrovaných roztoků; zředěné roztoky lze srážet jen za varu. Sraženina je trochu rozpustná ve vodě, snadno ve zředěných kyselinách.

Fosforečnany můžeme dělit podle rozpustnosti v kyselinách, v amoniaku a v alkalických hydroxydech na skupiny:

1. Ve zřed. kyselině octové při pH = 3 se nerozpouštějí fosforečnany:



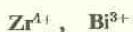
2. V 0,1N-HCl jsou špatně rozpustné fosforečnany:



- V 20% kyselině chlorovodíkové jsou nerozpustné fosforečnany:

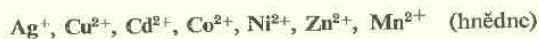


3. V 0,2N-HNO₃ jsou nerozpustné fosforečnany:



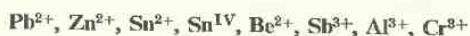
Fosforečnan zirkoničitý se nerozpouští ani v 10N-HNO₃.

4. V konc. amoniaku se rozpouštějí fosforečnany kationtů, tvořících snadno amosloučeniny:



Ve zředěném amoniaku dávají kationty dvojmocných kovů této skupiny krystalické sraženiny obecného složení NH₄MePO₄ · xH₂O.

5. V koncentrovanějších roztocích alkalických hydroxydů se snadno rozpouštějí fosforečnany těch kationtů, které tvoří amfoterní hydroxydy:



6. Ve slabě kyselém prostředí se nadbytkem fosforečnanu rozpouštějí fosforečnany FePO_4 a AlPO_4 za vzniku fosfátokomplexů.

7. V neutrálním prostředí dávají fosforečnany sraženiny prakticky se všemi kationty, s výjimkou alkalických kovů. Toho lze využít pro oddělení skupiny alkalických kovů fosforečnanem amonným.

14. Reakce jodidu draselného

Jodidy jsou většinou rozpustné ve vodě nebo v přebytku jodidu. V přebytku jodidu draselného jsou nerozpustné jodid stříbrný a jodid mědný. Při reakcích jodidu draselného pozorujeme často velmi charakteristické barevné změny.

V kyselém prostředí uplatňuje činidlo také schopnosti redukční a již slabými oksyločvadly vylučuje jod. Můžeme jej vytřepat sirouhlikem nebo chloroformem nebo jím zbarvit škrobový maz modře. Anionty silně oxydačních vlastností mohou rušit vznik sraženin a musíme je odstranit siřičitanem nebo thiosíranem sodným.

Činidla: 0,1N-KI,
1N-KI.

Reakce lze dobře provést v kapkách roztoku. Nejprve přidáme kapku 0,1N roztoku činidla a po promíchání zkusíme rozpustnost sraženiny 1–2 kapkami 1N roztoku činidla.

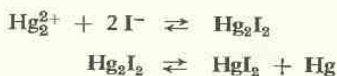
Ag^+ — žlutá sraženina AgI , nerozpustná ve zřed. kyselinách, kapkou konc. amoniaku pouze zbělá. Nerozpouští se v 1N-KI, teprve ve velmi koncentrovaných roztocích jodidu draselného se rozpouští. Snadno se rozpouští v thiosíranu sodném nebo v kyanidu draselném, zvláště při větších koncentracích činidel.

Pb^{2+} — žlutá sraženina, velmi zvolna se rozpouštějící v přebytku činidla, rychleji při použití koncentrovanějších roztoků jodidu draselného. Tvoří se jodoolovnatan $[\text{PbI}_4]^{2-}$.

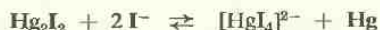
Sraženina se rozpouští ve vroucí vodě a z bezbarvého roztoku se vylučují při chladnutí třpytivě lesklé žluté šupinky.

Hg_2^{2+} — žlutozelená sraženina Hg_2I_2 , zvolna se rozkládající za vylučování šedé rtuti.

Rozklad se urychlí zahřátím:



V přebytku jodidu se rozpouští na jodortuťnatan a vylučuje se šedý zákal rtuti:



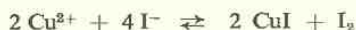
Hg²⁺ — *červenooranžová sraženina* jodidu rtuťnatého. Sraženinu dává i roztok málo disociovaného chloridu rtuťnatého. V horké vodě se značně rozpouští a při chlazení roztoku znovu krystaluje. V přebytku činidla vzniká bezbarvý roztok jodortuťnatanu:



Roztok jodortuťnatanu se nesráží alkalickým hydroxydem (Nesslerovo činidlo na amoniak), sráží se teprve sirovočínem za vzniku HgS.

Tl⁺ — *žlutá sraženina* TlI, nerozpustná ve vodě, nerozpustná v thiosíranu sodném (rozdíl od AgI).

Cu²⁺ — *bílá sraženina* CuI za současného uvolnění jodu:



Přidáním alkoholu se utvoří hnědý roztok jodu a vynikne bílé zbarvení sraženiny. Za přítomnosti síranu železnatého nebo kyselého siřičitanu sodného se uvolněný jod okamžitě redukuje na jodid a vzniká přímo bílá sraženina CuI, rozpustná jen v konc. roztoku jodidu draselného.

Sb³⁺ — jen ze slabě kyselého prostředí žlutá sraženinka SbI₃, velmi snadno rozpustná v kyselině chlorovodíkové.

Bi³⁺ — *černohnědá sraženina* BiI₃, která snadno hydrolysuje na červený oxyjodid BiOI. V přebytku jodidu draselného se rozpouští na žlutý roztok [BiI₄]⁻.

Pd²⁺ — *temně hnědá sraženina* PdI₂, rozpustná v přebytku jodidu draselného a v amoniaku.

Au³⁺ — *špinavě žlutá sraženina* AuI za současného uvolnění jodu:

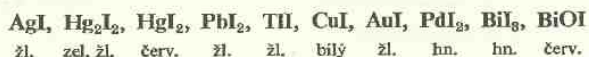


V přebytku jodidu draselného se rozpouští a tvoří komplexní anionty. Odfiltrovaná sraženina se brzy rozkládá za vylučování zlata a uvolňování jodu.

Fe³⁺ — v kyselém prostředí *oxydace jodidu* na jod, který zbarví modře škrobový maz.

Jod vylučují z kyselého roztoku jodidu draselného i jiná oxydační činidla (Ce⁴⁺, peroxydy a mn. j.).

Ve vodě jsou nerozpustné jodidy:



15. Reakce chromanu draselného

Chroman draselný dává některé charakteristické sraženiny, většinou rozpustné ve zřed. minerálních kyselinách. V přebytku činidla se sraženiny nerozpouštějí. Rozpustnost v alkalických hydroxydech a v amoniaku je analogická jako u hydroxydů.

Činidlo: $0,1N-K_2CrO_4$.

Reakce jsou zřetelné i v kapkách roztoku. Použijeme pokud možno neutrálního roztoku vzorku. V kyselém prostředí působí chroman oxydačně a redukuje se na zelený roztok soli chromité. Oxyduje As^{III} , Sb^{III} , Sn^{II} , Fe^{II} a četné anionty. Ke zřetelné změně žlutého zbarvení do zeleného je třeba větší objem činidla a dostatečná koncentrace redukovačů, takže redoxní reakce chromanu mají pro malou citlivost jen druhořadý význam jako reakce skupinové. Důležitější jsou srážecí reakce v neutrálním prostředí.

Ag^+ — červenohnědá sraženina Ag_2CrO_4 , trochu rozpustná již v kyselině octové, snadno rozpustná ve zřed. kyselině dusičné nebo v amoniaku.

Pb^{2+} — žlutá sraženina $PbCrO_4$ (chromová žluť), nerozpustná v kyselině octové a v amoniaku, rozpustná v kyselině dusičné a v alkalických hydroxydech.

Při rozpouštění v alkalických hydroxydech se přechodně tvoří červená sraženina zásaditého chromanu olovnatého.

Tl^+ — světle žlutá sraženina Tl_2CrO_4 , nerozpustná za studena ve zřed. kyselině octové, dusičné nebo chlorovodíkové. Za tepla se ve zřed. kyselinách rozpouští.

Cu^{2+} — hnědožlutá sraženinka zásaditého chromanu jen z neutrálního prostředí. Po vysušení kapky kaštanově hnědý zbytek. Rozpouští se velmi snadno ve zřed. kyselinách i v amoniaku.

Cd^{2+} — žlutavá sraženinka jen z neutrálních roztoků a za tepla. Snadno se rozpouští ve zřed. kyselinách a v amoniaku.

Hg_2^{2+} — červenohnědá amorfni sraženina, nerozpustná ve velmi zřed. kyselině dusičné. Považením nebo srážením za tepla vzniká živě červená krystalická sraženina Hg_2CrO_4 . Konc. amoniakem zčerná.

Hg^{2+} — červenohnědá sraženina $HgCrO_4$ nebo zásaditých chromanů se tvoří velmi zvolna. Amoniakem zbělá.

Co^{2+} — červenohnědá sraženina zásaditého chromanu $CoCrO_4 \cdot Co(OH)_2$, rozpustná v amoniaku. Zředěné roztoky nutno srážet za tepla.

Ni^{2+} — čokoládově hnědá sraženina zásaditě soli se tvoří za tepla. Rozpouští se snadno v kyselinách i v amoniaku.

Zn^{2+} — žlutá sraženinka zásaditého chromanu vzniká jen z neutrálních roztoků. Snadno se rozpouští ve zřed. kyselinách, v amoniaku a v alkalických hydroxydech. Za tepla se vylučuje lépe než za studena.

Mn^{2+} — žlutohnědá až temně hnědá sraženina vyšších kyslíčků manganu (oxydace), vzniká jen pomalu, rychleji za tepla.

- Fe²⁺** — žlutohnědá sraženina, v kyselém prostředí zelené roztoky Cr^{III}.
- Fe³⁺** — hnědá sraženina, snadno rozpustná ve zřed. kyselinách, nerozpustná v amoniaku a v alkalických hydroxydech.
- Bi³⁺** — žlutá až oranžová sraženina (BiO)₂CrO₄, nerozpustná v alkalických hydroxydech (rozdíl od PbCrO₄) a v amoniaku, rozpustná v kyselinách.
- Sb³⁺** — hnědožlutá sraženina, vzniká teprve za tepla. Při větších koncentracích Sb³⁺ redukce na zelené roztoky Cr^{III}.
- Sn²⁺** — žlutavá sraženina, přeměňující se v zelený roztok soli chromité.
- Sn⁴⁺** — žlutavá sraženina, rozpustná v alkalických hydroxydech.
- Cr³⁺** — žlutá, zvolna hnědnoucí sraženina, snadno rozpustná ve zřed. kyselinách, v alkalických hydroxydech zezelená a rozpouští se.
- Al³⁺** — žlutá rosolovitá sraženina, snadno rozpustná v kyselině octové i v alkalických hydroxydech. Vzniká jen ze slabě kyselých roztoků o pH ~4.
- Zr⁴⁺** — žlutá sraženina, rozpustná ve zřed. kyselinách, amoniakem nebo alkalickými hydroxydy se rozkládá na bílou sraženinu hydroxydu.
- Th⁴⁺** — žlutá sraženina, snadno rozpustná ve zřed. kyselinách, amoniakem nebo alkalickými hydroxydy se přeměňuje na bílou sraženinu hydroxydu.
- Ce⁴⁺** — žlutá sraženina při pH ~4, z kyslejších roztoků nevzniká, je snadno rozpustná ve zřed. kyselinách. Amoniakem nebo alkáliemi se rozkládá.
- Ti⁴⁺** — žlutý zákal. Při srážení 1N-K₂CrO₄ vzniká žlutooranžová sraženina, nerozpustná ve zřed. kyselině octové, snadno rozpustná ve zřed. kyselině chlorovodíkové.
- Ba²⁺** — světle žlutá sraženina BaCrO₄, špatně rozpustná v kyselině octové, snadno rozpustná v kyselině chlorovodíkové nebo dusičné.
- Sr²⁺** — světle žlutá sraženina SrCrO₄, tvoří se pouze z neutrálních roztoků, rozpouští se trochu ve vodě, snadno v kyselinách. Již kyselina octová znemožňuje srážení.
- Ca²⁺** — žádná sraženina, chroman vápenatý je rozpustný ve vodě.
- Mg²⁺** — žádná sraženina, chroman hořečnatý je rozpustný ve vodě.
- Be²⁺** — žlutá sraženina zásaditého chromanu, snadno rozpustná ve zředěných kyselinách i v alkalických hydroxydech. Amoniakem se mění na bílou sraženinu hydroxydu a zásaditých solí.

Chroman draselný nesráží kationty Ca²⁺, Mg²⁺ a alkalických kovů. Ostatní kationty dávají v neutrálním až slabě kyselém prostředí žluté až hnědé sraženiny, snadno rozpustné ve zřed. minerálních kyselinách. Při větším zředění se sraženiny vylučují teprve zahřátím roztoku (Cd²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺). Při okyselení nastává redukce na zelené roztoky solí chromitých za přítomnosti Sn²⁺, Sb³⁺, Fe²⁺ a aniontů AsO₃³⁻, SO₃²⁻, S₂O₃²⁻ aj.

16. Redukce zinkem

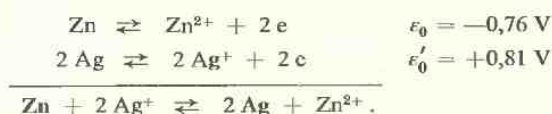
V řadě „napětí kovů“, dané normálními potenciály kovu v roztoku jeho iontů (viz kap. II. 4), mohou kovy o negativnějším potenciálu redukovat ionty kovů o pozitivnějším potenciálu a samy při tom ztrátou elektronů přecházejí do stavů iontů.

Zinek o normálním potenciálu $-0,76$ V může teoreticky redukovat v roztoku všechny ionty v řadě následující, jejichž normální potenciály jsou pozitivnější:

Li/Li ⁺	K/K ⁺	Na/Na ⁺	Mg/Mg ²⁺	Al/Al ³⁺	Mn/Mn ²⁺	Zn/Zn ²⁺
-3,02	-2,92	-2,71	-2,34	-1,33	-1,00	-0,76
Cr/Cr ³⁺	Fe/Fe ²⁺	Cd/Cd ²⁺	Tl/Tl ⁺	Co/Co ²⁺	Ni/Ni ²⁺	Sn/Sn ²⁺
-0,51	-0,44	-0,40	-0,34	-0,27	-0,25	-0,14
Pb/Pb ²⁺	Fe/Fe ³⁺	H ₂ /2 H ⁺	Sb/Sb ³⁺	Bi/Bi ³⁺	As/As ³⁺	Cu/Cu ²⁺
-0,13	-0,04	0,00	+0,10	+0,23	+0,30	+0,34
	Tl/Tl ³⁺	Ag/Ag ⁺	Hg/Hg ²⁺	Au/Au ³⁺		
	+0,72	+0,81	+0,86	+1,36	Volt .	

Nemůže však vyredukovat ionty ze soustav o negativnějším potenciálu, které v řadě předcházejí.

Čím větší je rozdíl potenciálů obou reagujících soustav, tím dokonalejší je průběh redoxní reakce.



Při malých rozdílech potenciálů obou dílčích soustav jsou redukce nedokonalé. Redoxní potenciál soustavy je závislý také na aktivitě iontů a v některých případech na pH roztoku. To může vést k některým změnám v reagujících soustavách. Např. v prostředí chloridů vyredukuje zinek dokonale teprve Cd²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺ a další členy řady, nedokonalé vyredukuje Co²⁺, Ni²⁺ a nevyredukuje Fe²⁺ a Cr³⁺. V prostředí dusičnanů nevyredukuje ani Cd²⁺, Sn²⁺ a řada iontů redukujících se na kovy začíná teprve od Pb²⁺, Sb³⁺, Bi³⁺, ... V alkalickém prostředí se nevyredukuje Cd²⁺, Co²⁺, Ni²⁺.

Prakticky rozdělíme kationty na dvě skupiny takto: K 1 ml roztoku vzorku okyseleného kyselinou chlorovodíkovou přidáme trochu práškovitého zinku a povaříme. Vyredukované kovy oddělíme z roztoku společně s přebývajícím zinkem, promyjeme vodou a po rozpuštění v kyselině dokazujeme selektivními reakcemi. V roztoku zůstanou neredukovatelné ionty, které dokazujeme ve druhé skupině. Dostaneme:

1. Vyredukované kovy:

Cd, Sn, Pb, Sb, Bi, Cu, Ag, Hg, Pd, Au, (Co, Ni).

2. Roztok:

Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, (Co²⁺, Ni²⁺)

Běžně používá tohoto dělení Tananajev při zkoušení slitin kovů [202].

17. Přehled základních skupinových reakcí kationtů

Tabulka 24

	Na_2CO_3	H_2S	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	KOH	NH_4OH	Na_2HPO_4	KI
Ag^+	b. sr.	černá sr.	černá sr.	hnědá sr.	hnědá sr. *) v > rozp.	žl. sr.	žl. sr.
Pb^{2+}	b. sr.	černá sr.	černá sr.	b. sr. v > rozp.	b. sr.	b. sr.	žl. sr. v > rozp.
Ti^+	b. sr.	černá sr.	černá sr.	b. sr.	b. sr.	b. sr.	žl. sr.
Hg_2^{2+}	červ. hn. sr.	černá sr.	černá sr.	černá sr.	černá sr.	b. sr.	žl. zel. sr. (šedne)
Hg^{2+}	hn. sr. zás. soli	černá sr.	černá sr.	žl. sr. HgO	b. sr.	b. sr.	červ. sr. v > rozp.
Cu^{2+}	zel. sr. zás. soli	černá sr.	černá sr.	sv. m. sr.	sv. m. sr. v > rozp. f. m. r.	m. zel. sr.	b. sr. $\text{CuI} + \text{I}_2$
Cd^{2+}	b. sr.	žl. sr.	žl. sr.	b. sr.	b. sr. v > rozp.	b. sr.	
Bi^{3+}	b. sr. zás. soli	hn. sr.	hn. sr.	b. sr. zás. soli	b. sr. zás. soli	b. sr. ner. ve zř. HNO_3	čern. sr. hydrol. BiOI červ.
Sb^{3+}	b. sr.	or. sr.	or. sr. v > rozp.	b. sr. v > rozp.	b. sr.	b. sr.	
Sn^{2+}	b. sr.	hn. sr.	hn. sr.	b. sr. v > rozp.	b. sr.	b. sr.	
Sn^{4+}	b. sr.	žl. sr.	žl. sr. v > rozp.	b. sr. v > rozp.	b. sr.	b. sr.	
Al^{3+}	b. sr.	—	b. sr. (hydrol.)	b. sr. v > rozp.	b. sr.	b. sr. ner. v HAc	
Cr^{3+}	zel. sr.	—	zel. sr. (hydrol.)	zel. sr. v > rozp.	zel. sr.	zel. sr.	
Fe^{3+}	hn. sr.	—	černá sr.	hn. sr.	hn. sr.	sv. žl. sr. ner. v HAc	vylouč. I_2

*) Čti: hnědá sraženina, v nadbytku činidla rozpustná.

(pokračování tab. 24)

	Na_2CO_3	H_2S	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	KOH	NH_4OH	Na_2HPO_4	KI
Fe^{2+}	b. sr. (hnědne)	—	černá sr.	zel. sr. (hnědne)	zel. sr. (hnědne)	b. sr. (hnědne)	
Co^{2+}	růž. sr.	—	černá sr.	m. sr. → růž. sr.	m. sr. v > rozp. žl. r.	m. f. sr.	
Ni^{2+}	zel. sr.	—	černá sr.	zel. sr.	zel. sr. v > rozp. f. m. r.	žl. zel. sr.	
Mn^{2+}	b. sr.	—	růž. sr. (hnědne)	b. sr. (hnědne)	b. sr. (hnědne)	b. sr.	
Zn^{2+}	b. sr.	b. sr. (v HAc)	b. sr.	b. sr. v > rozp.	b. sr. v > rozp.	b. sr.	
UO_2^{2+}	žl. sr. v > rozp.	—	hn. sr.	žl. sr.	žl. sr.	žl. sr.	
As^{III}	—	žl. sr.	žl. sr. v > rozp.	—	—	—	
As^{V}	—	žl. sr.	žl. sr. v > rozp.	—	—	—	vylouč. I_2
Au^{III}	—	čern. sr. $\text{Au}_2\text{S}_2 + \text{Au}$	čern. sr. v > rozp.	hn. sr. v > rozp.	žl. sr. (explos.)		žl. zel. sr. $\text{AuI} + \text{I}_2$ v > rozp.
Pt^{IV}	—	hn. r. + čern. sr.	čern. r. v > rozp.	—	—		hn. r.
Ir^{IV}	m. r. (hydrol.)	zel. r. + hn. sr.	hn. sr. v > rozp.	m. r. (hydrol.)			
Pd^{2+}	hn. červ. sr.	čern. sr.	čern. sr.	hn. červ. sr.	růž. sr. v > rozp.		čern. sr. PdI_2 v > rozp.
Mo^{VI}	—	m. zb. + hn. sr.	hn. sr. v > rozp.	—	—	v HNO_3 žl. sr.	
W^{VI}	—	m. zb. + hn. sr.	hn. r. WS_4^{2-}	—	—	v HNO_3 žl. sr.	

(pokračování tab. 24)

	Na_2CO_3	H_2S	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	KOH	NH_4OH	Na_2HPO_4	KI
V^{V}	—	m. zb. + hn. sr.	červ. r. VS_4^{3-}	—	—		
Be^{2+}	b. sr. v > rozp.	—	b. sr. (hydrol.)	b. sr. v > rozp.	b. sr.	b. sr.	
Ti^{4+}	b. sr.	—	b. sr. (hydrol.)	b. sr.	b. sr.	b. sr. ner. v HAc	
Zr^{4+}	b. sr.	—	b. sr. (hydrol.)	b. sr.	b. sr.	b. sr. ner. v HNO_3	
Th^{4+}	b. sr.	—	b. sr. (hydrol.)	b. sr.	b. sr.	b. sr.	
Ce^{3+}	b. sr.	—	b. sr. (hydrol.)	b. sr.	b. sr.	b. sr.	
Ce^{4+}	žl. sr.	—	žl. sr. (hydrol.)	žl. sr.	žl. sr.	žl. sr.	vylouč. I_2
Se^{IV}		červ. sr. $\text{Se} + \text{S}$					
Te^{IV}		černohn. sr. $\text{Te} + \text{S}$					
Ba^{2+}	b. sr.	—	—	—	—	b. sr.	—
Sr^{2+}	b. sr.	—	—	—	—	b. sr.	—
Ca^{2+}	b. sr.	—	—	(b. sr.)	—	b. sr.	—
Mg^{2+}	b. sr.	—	—	b. sr.	(b. sr.)	b. sr.	—
Li^+	(b. sr.)	—	—	—	—	b. sr.	—
K^+, Na^+	—	—	—	—	—	—	—

Tabulka 25
Přehled některých skupinových reakcí kationtů

	HCl	H ₂ SO ₄	H ₃ C ₂ O ₄	H ₂ S	(NH ₄) ₂ S	NH ₄ OH	KOH	Na ₂ CO ₃	Na ₂ HPO ₄	K ₂ CrO ₄	KI	NaAc
Ag ⁺	+	+	+	+	+	(+)	+	+	+	+	+	+
Hg ₂ ²⁺	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	(+)	+
Pb ²⁺	+	+	+	+	+	+	(+)	+	+	+	(+)	(+)
Ba ²⁺	—	+	+	—	—	—	—	+	+	+	—	—
Sr ²⁺	—	+	+	—	—	—	—	+	+	+	—	—
Ca ²⁺	—	+	+	—	—	—	+	+	+	—	—	—
Hg ²⁺	—	—	(+)	+	+	+	+	+	+	+	(+)	+
Cu ²⁺	—	—	(+)	+	+	(+)	+	+	+	+	+	+
Cd ²⁺	—	—	—	+	+	(+)	+	+	+	—	(+)	+
Bi ³⁺	—	—	(+)	+	+	+	+	+	+	+	(+)	+
Sb ³⁺	—	—	—	+	+	+	(+)	+	+	+	+	+
Sn ²⁺	—	—	—	+	+	+	(+)	+	+	+	+	+
Fe ³⁺	—	—	—	—	+	+	+	+	+	+	+	+
Cr ³⁺	—	—	—	—	+	+	(+)	+	+	+	+	+
Al ³⁺	—	—	—	—	+	+	(+)	+	+	+	+	+
Co ²⁺	—	—	—	—	+	+	+	+	+	+	+	+
Ni ²⁺	—	—	—	—	+	+	+	+	+	+	+	+
Mn ²⁺	—	—	—	—	+	+	+	+	+	+	+	+
Zn ²⁺	—	—	—	+	+	+	(+)	+	+	+	+	+
Mg ²⁺	—	—	—	—	—	+	+	+	+	+	+	+
Li ⁺	—	—	—	—	—	—	—	+	+	+	+	+

++ Srážení je úplné. + Srážení je nedokonalé. (+) Vzniká přechodná sraženina, v nadbytku sraženla rozpustná.

18. Dělení skupin kationtů

Většina skupinových reakcí kationtů je založena na nerozpustnosti některých jejich sloučenin ve vodě, v kyselinách nebo v alkalickém prostředí. Skupiny nerozpustných sloučenin snadno oddělíme od rozpustných filtrací nebo odstředěním. Jeden a týž kation může být při různých skupinových reakcích buď ve sraženině, nebo v roztoku. Podle toho, které skupiny nerozpustných sloučenin volíme a v jakém pořadí, utvářejí se různé soustavy kvalitativního dělení kationtů. Známe takových soustav mnoho, protože možnosti volby skupin a jejich vzájemného řazení jsou početné. Nejznámější a také nejpropracovanější je soustava sirovodíková. Žádná ze soustav však nemůže být dokonalá, protože jsou založeny pouze na relativních rozdílech rozpustností, které jsou závislé také na pH roztoků, na přítomnosti jiných iontů a v neposlední řadě na zjevech strhování. Proto i klasická soustava sirovodíková nemá obecnou platnost a nemůže být předpisem obecného postupu pro všechny tak různorodé vzorky, které analyzujeme. V nejdokonalejším propracování Böttgerově [2] najdeme pro postup analýsy větší počet výjimek než pravidel.

Tento stav je přirozeným důsledkem vývoje kvalitativní analýsy. Sirovodíková soustava vyhovovala, a namnoze dosud vyhovuje, při analýze poměrně jednoduchých vzorků tím, že je v podstatě složkou důkazu jednotlivých kationtů, že je poměrně jednoduchá sledováním jednoho a téhož postupu u všech vzorků. Jakmile však zahrneme do soustavy větší počet iontů, abychom ji poněkud zobecnili, stává se nepřehlednou a prakticky nespolehlivou, což je zaviněno hlavně strháváním iontů na sraženiny při postupném srážení skupin.

Počet selektivních reakcí iontů vzrostl vývojem do té míry, že *soustava dělení již není nutným předpokladem pro dokazování jednotlivých iontů*. Proto novější postupy kvalitativní analýsy kationtů [25] vytvářejí volněji *soustavy dělení podle povahy analyzovaného vzorku* a podle výsledku jeho skupinových reakcí. *Skupinové reakce jsou rozhodující pro další dělení kationtů na skupiny sraženin a roztoků*, v nichž dokazujeme kationty přímo selektivními reakcemi.

Pro dělení skupin postačí 1–2 ml roztoku vzorku. Tak můžeme provést několik *dělení vedle sebe* a vyhýbáme se *dělení skupin za sebou* (postupných), která jsou nevýhodná zvláště při vzniku objemných amorfních sraženin o velké adsorpční schopnosti. Tento postup je rychlejší a spolehlivější, než postupná dělení v soustavách.

Zkušenosti z kombinací skupinových a selektivních reakcí však ukazují, že některé skupiny kationtů mají ve skupinových reakcích zvláštní postavení. Jsou to:

1. *Ionty alkalických kovů*, které nemají vlastní skupinové srážedlo. Když ostatní kationty vysrážíme uhličitánem amonným a siřníkem amonným, zbývá v roztoku Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ a Mg^{2+} . Ionty Mg^{2+} se nesrážejí za přítomnosti amonných solí a zařazují se ke skupině alkalických kovů.

2. *Skupina nerozpustných chloridů* Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Tl^+ .

3. *Skupina nerozpustných síranů* Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} .

Obě poslední skupiny tvoří krystalické sraženiny z kyselého prostředí, takže jejich adsorpční schopnosti jsou malé. Když oddělíme tyto dvě skupiny z kyselého prostředí, odstraníme z roztoku dokonale Ag^+ , Hg_2^{2+} a Pb^{2+} , které dávají velmi mnoho skupinových reakcí, a tak zastírají přítomnost jiných iontů (tab. 25).

Proto je v běžném postupu výhodné *po odstranění nerozpustných chloridů a síranů znovu provést kapkově skupinové reakce*, a teprve podle jejich výsledku rozhodnout o dalším dělení vzorku na skupiny vedle sebe. Pravidelně postačí jedno až dvě taková dělení a dokazování iontů ve sraženině i ve filtrátech, abychom dospěli k naprosto spolehlivým výsledkům. Jenom zcela výjimečně přistupujeme k dalšímu dělení těchto skupin na podskupiny.

a) Oddělení skupiny

Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+}

V soustavách postupných dělení se tato skupina dokazuje často jako poslední. Chemický důkaz těchto iontů není zrovna snadný a je ztěžován adsorpcemi na sraženinách předcházejících skupin a také znečišťováním vzorku alkáliemi při zahušťování roztoků rozpouštěním skla nebo porcelánu. Reakce jsou potom v poslední skupině málo výrazné a bývá nesnadné rozhodnout, jde-li o zmenšenou koncentraci iontů po předcházejících operacích nebo o znečištění během práce. Proto *oddělujeme skupinu alkalických kovů na začátku analýsy*. Můžeme také dokazovat tuto skupinu v samostatném vzorku, protože její přítomnost není překážkou dokazování dalších kationtů.

Roztok vzorku (2–3 ml) okyselíme kyselinou chlorovodíkovou a zalkalisujeme amoniakem, abychom měli v roztoku dostatek solí amonných. Potom vysrážíme většinu kationtů uhličitánem amonným a sraženinu uhličitánů odstředíme. V roztoku zůstane ještě malé množství rozpustných amosolí (hlavně stříbra, mědi, kadmia, zinku, niklu a kobaltu), které vysrážíme několika kapkami roztoku siřníku amonného, a sraženinku siřníků znovu oddělíme. Roztok okyselíme kyselinou chlorovodíkovou, odpaříme do sucha, odkouříme soli amonné a vodný výluh odparku zkusíme na přítomnost Mg^{2+} a iontů alkalických kovů. *) Ve sraženině uhličitánů a siřníků můžeme dokazovat ostatní kationty.

Roztok vzorku

	(NH_4^+)	NH_4OH $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
sraženina nerozp. uhličitánů	$\text{r. Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Mg}^{2+}, [\text{Me}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$	
		$(\text{NH}_4)_2\text{S}$
sraženina siřníků MeS	$\text{r. Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Mg}^{2+}$	

*) Komplikace mohou způsobit rozpustné karbonátokomplexy thoria a uranylu. Lze je rozložit povařením okyseleného roztoku před sražením siřníkem amonným.

V obráceném pořadí obou skupinových činidel vysrážíme z roztoku sirníkem amonným všechny kationty, kromě skupiny iontů alkalických zemin a alkalických kovů, a v roztoku můžeme uhličitánem amonným oddělit nerozpustné uhličitany alkalických zemin, které zachytí také část málo rozpustného uhličitanu lithného:

Roztok vzorku

(NH ₄) ⁺	NH ₄ OH (NH ₄) ₂ S
sr. sirníků a hydroxydů	r. Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ³⁺ , Ba ²⁺
	(NH ₄) ₂ CO ₃
sr. BaCO ₃ , SrCO ₃ , CaCO ₃ , (Li ₂ CO ₃)	r. Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Mg ²⁺

Tento postup je v některých případech výhodný, protože srážení uhličitánů alkalických zemin je dokonalé. Nelze ho dobře použít za přítomnosti fluoridů a fosforečnanů, které nutno předem odstranit. Fluoridy a fosforečnany alkalických zemin jsou nerozpustné a vyloučily by se hned po zalkalisování roztoku.*)

Za přítomnosti fosforečnanů vzniká také nerozpustná sraženina NH₄MgPO₄ · 6 H₂O a málo rozpustný fosforečnan Li₃PO₄, které zůstávají ve sraženině uhličitánů, a skupina je tak zkrácena o Mg²⁺ a Li⁺. Oba ionty lze snadno dokazovat přímo ve vzorku (viz reakce Mg²⁺ a Li⁺). Jinak musíme ionty PO₄³⁻ předem odstranit:

Zkouška na PO₄³⁻: K 2–3 ml roztoku molybdenanu amonného, okyselenému kyselinou dusičnou, přidáme asi 10 kapek vzorku a mírně zahřejeme. Vznikne-li žlutá sraženina, jsou přítomny fosforečnany.

V kapce vzorku zkusíme potom kyanoželeznatanem draselným na přítomnost Fe³⁺. Modré zbarvení berlínské modři naznačuje obsah železa v původním vzorku.

K oddělené části vzorku (2–3 ml) přidáváme po kapkách roztok chloridu železitého až do okamžiku, kdy kapka roztoku dá s amoniakem rezatou sraženinu Fe(OH)₃ (bílé pozadí!). Nejsou-li fosforečnany přítomny, dostaneme hnědou sraženinu hned po prvních kapkách chloridu železitého. Jsou-li v roztoku Fe³⁺ ionty bez přítomnosti PO₄³⁻ nebo je-li iontový poměr Fe³⁺ : PO₄³⁻ > 1, dostaneme amoniakem rezatou sraženinu i s původním roztokem vzorku. Při poměru Fe³⁺ : PO₄³⁻ < 1 vzniká předem světlý zákal FePO₄, a musíme přidat tolik Fe³⁺ iontů, abychom vážali všechny fosforečnany a dostali rezatou sraženinu hydroxydu železitého.

Tímto postupem je veškerý fosforečnan vázán ve sraženině jako nerozpustný fosforečnan železitý a můžeme bez oddělování sraženiny přidat uhličitán amonný a postupovat normálně při oddělování skupiny alkalických kovů a hořčíku.

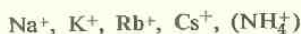
*) Při srážení sirníkem amonným mohou rozpustné thiosoli (viz reakce sirníku amonného!) přejít až do skupiny alkalických iontů, kde se po okyselení roztoku vysrážejí jako sirníky, které snadno odstředíme.

Poznámka: Fosforečnany lze odstranit z roztoku i jinými způsoby. Z kyselého prostředí např. dusičnanem zirkoničitým, thoričitým, chloridem cínčitým nebo čerstvě vysráženým gelem kyseliny cínčité. Tananajev [203] odstraňuje fosforečnany jako molybdatofosforečnan nebo wolframátosfosforečnan amonný. Sražedlo se připraví smícháním stejných objemů nasyceného roztoku molybdenanu amonného a konc. kyseliny dusičné. Ke kyselému roztoku vzorku, který obsahuje fosforečnany alkalických zemin a alkálií, se přidá nadbytek činidla a směs se odpaří na vodní lázni do sucha. Z odparku se kyselinou octovou (1:1) rozpouští alkalické zeminy, molybdatofosforečnan amonný a kyselina molybdenová zůstanou nerozpouštěny.

Při použití wolframanu sodného (nasyc. roztok) lze odparek extrahovat povařením s kyselinou dusičnou, v níž se ani wolframátosfosforečná kyselina, ani wolframová kyselina nerozpouští. V roztoku lze po neutralizaci přímo zkoušet reakce alkalických zemin nebo je oddělit po zamoniakalisování jako uhličitany od iontů alkalických kovů a Mg^{2+} .

Odstraňování fosforečnanů je ve skupině alkalických kovů nutné pouze pro dokazování Li^+ a také Mg^{2+} . Protože komplikuje postup, je vhodnější pro dokazování alkalických kovů využít *nerozpustnosti ostatních fosforečnanů* a oddělit ionty alkalických kovů jako samostatnou skupinu:

Slabě kyselý roztok vzorku zneutralisujeme amoniakem až do vzniku nepatrného zákalu a vysrážíme roztokem *fosforečnanu amonného*. Po odstředění sraženiny zůstanou v roztoku pouze kationty:



Roztok odpaříme do sucha, soli amonné odkouříme, zbytek rozpustíme v malém množství vody a selektivními reakcemi dokazujeme přímo ionty alkalických kovů.

V tomto případě zůstane Li^+ ve sraženině nerozpustných fosforečnanů a musíme je dokazovat přímo ve vzorku. Také ionty Mg^{2+} nepřecházejí do skupiny alkalických kovů, zůstávají ve sraženině jako $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$. Protože v dalších postupech již Mg^{2+} neoddělujeme, musíme pro důkaz Mg^{2+} odstraňovat fosforečnany některým z hořejších postupů.

Pro dokazování alkalických kovů můžeme odstranit kationty těžkých kovů povařením roztoku s kyslíčnickem hořečnatým. Do filtrátu přecházejí také Ba^{2+} , Sr^{2+} a malé množství Ca^{2+} . Lze je vysrážet kyslíčnickem uhličitým jako uhličitany. Při tomto postupu odpadá odkuřování solí amonných.

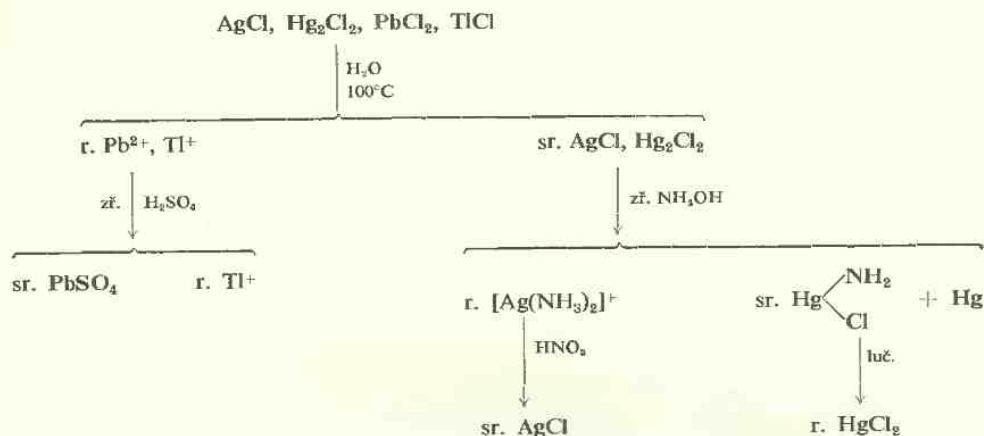
b) Oddělení skupiny nerozpustných chloridů

Je-li skupinová reakce se zřed. kyselinou chlorovodíkovou pozitivní, vysrážíme *celý vzorek*, určený pro dokazování kationtů, zřed. kyselinou chlorovodíkovou. Sraženinu odfiltrujeme nebo odstředíme (podle objemu vzorku), promyjeme malým množstvím studené vody, okyselené kapkou kyseliny chlorovodíkové. Filtrát zkoušíme na přítomnost dalších skupin kationtů, ve sraženině dokazujeme ionty Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Tl^+ . Sražení $PbCl_2$ a $TlCl$ není kvantitativní.

Podle klasického postupu, který se dobře osvědčuje i v mikroměřítku, vyloužíme horkou vodou ze sraženiny chloridů pouze chloridy olovnatý a thalný, které po zchlazení roztoku krystalují v jehličkách. Jsou-li tyto ionty přítomny, musíme sraženinu promývat vřelou vodou tak dokonale, až jejich reakce v roztoku vymizí.

Ze zbývajících sraženiny oddělíme chlorid stříbrný rozpuštěním ve zředěném amoniaku. Filtrát po okyselení zředěnou kyselinou dusičnou znovu vyloučí sraženinku chloridu stříbrného. Je-li ve sraženině také Hg_2Cl_2 , sraženinka při polití zředěným amoniakem zčerná, což je pro přítomnost Hg_2^{2+} již dostatečně průkazné. Můžeme ještě po dokonalém vymytí chloridu stříbrného konc. amoniakem černou sraženinku rozpustit v kapce lučavky a v roztoku dokazovat chlorid rtuťnatý.

Schéma dělení nerozpustných chloridů:



Kyselina chlorovodíková může dát bílou sraženinu vyloučením kyseliny křemičité, borité, wolframové; rozkladem polysírnků a thiosíranů vylučuje bílý zákal síry. Tyto komplikace odstraníme, když roztok nejprve okyselíme zřed. kyselinou dusičnou, sraženinku odstředíme, a potom teprve srážíme chloridy (viz skupinové reakce kyseliny chlorovodíkové!).

c) Oddělení skupiny nerozpustných síranů



Na možnost oddělení iontů alkalických zemin společně s alkalickými kovy sírníkem amonným jsme upozornili v předcházejících statích.

Ionty alkalických zemin a Pb^{2+} tvoří nerozpustné sírany, které dovolují jejich oddělení i v kyselém prostředí.

Zkouška na přítomnost skupiny: K několika kapkám roztoku přidáme 1–2 kapky zřed. kyseliny sírové (1 : 3) a pozorujeme proti tmnému pozadí, zda vzniká bílý zákal. Potom zahřejeme a sledujeme, zda se při chladnutí nevylučují charakteristické jehličky sádrovce.

V dalších 2 kapkách roztoku zkoušíme přidáním *normálního roztoku kyseliny šťávelové*, zda nejsou přítomny ionty Ca^{2+} v koncentraci, která nestačí pro srážení

CaSO_4 . Bílou krystalickou sraženinku s nadbytkem kyseliny šťavelové o této koncentraci dávají ionty Ca^{2+} a vzácných zemin.*)

Při pozitivní zkoušce *oddělíme skupinu nerozpustných síranů* z celého vzorku vy-sražením zřed. kyselinou sírovou (1 : 3). Ke srážení použijeme přímo filtrátu po skupině nerozpustných chloridů, byla-li tato skupina přítomna. Po srážení roztok zavaříme a po dokonalém zchladnutí (za 15 až 20 minut) sraženinu odstředíme nebo odfiltrujeme hustým filtrem s dvojím až trojím přelitím přes filtr, abychom dostali čistý filtrát. Sraženinu promyjeme malým množstvím 0,1N- H_2SO_4 .

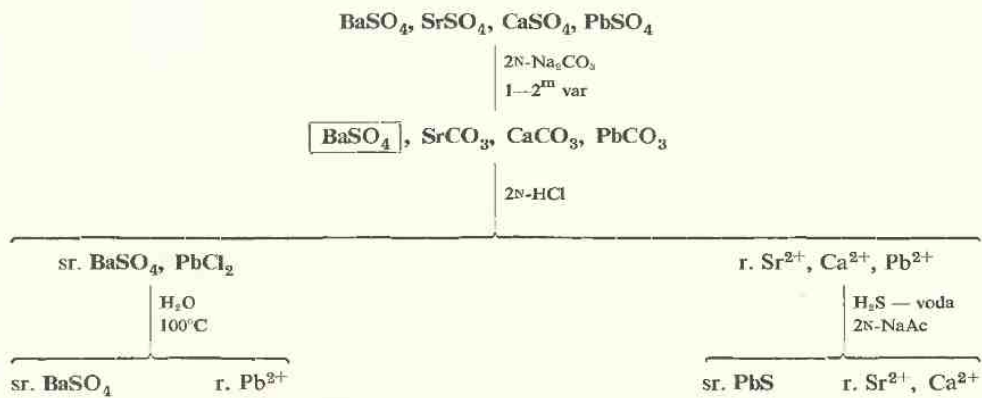
Poznámka: Sraženina síranů je jemnozrná a vyžaduje určitý čas k dokonalému vyloučení. Síran vápenatý je nejrozpuštěnější, ale strhává se dobře na sraženinu, jsou-li přítomny i ostatní sírany. Jsou-li z celé skupiny přítomny pouze ionty Ca^{2+} , je srážení nedokonalé. Teprve zavařením se vylučují jehličky sádrovce. Rozpuštěnost síranu vápenatého můžeme snížit přidáním alkoholu, avšak zbytky iontů Ca^{2+} neprekážejí reakcím v dalším postupu analýsy.

Pro dokazování iontů ve sraženině nerozpustných síranů máme řadu možností, z nichž některé uvedeme.

a) Při krátkém zavaření s 2N- Na_2CO_3 se přemění nerozpustné sírany na uhličitany, s výjimkou síranu barnatého, který vyžaduje k přeměně na uhličitán vaření s konc. roztokem uhličitanu sodného. Sraženinku síranů suspendujeme v 2N- Na_2CO_3 a 1–2 minuty vaříme. Zbývající sraženinku odstředíme, promyjeme *důkladně* horkou vodou až do zmizení alkalické reakce a rozpouštíme 2N-HCl. Za šumění kyslíčnicku uhličitého přejdou do roztoku ionty Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} .

Nerozpuštěna zůstane sraženinka BaSO_4 a PbCl_2 , kterou promyjeme trochou studené vody, vroucí vodou dokonale vyloučíme chlorid olovnatý a zbývající sraženinku BaSO_4 přeměníme 10minutovým vařením s nasyceným roztokem Na_2CO_3 (i s filtrem) na BaCO_3 , důkladně promyjeme vodou, rozpustíme v kyselině octové a dokazujeme Ba^{2+} reakcí s chromanem draselným. V prostředí kyseliny octové se ionty Sr^{2+} chromanem nesrážejí.

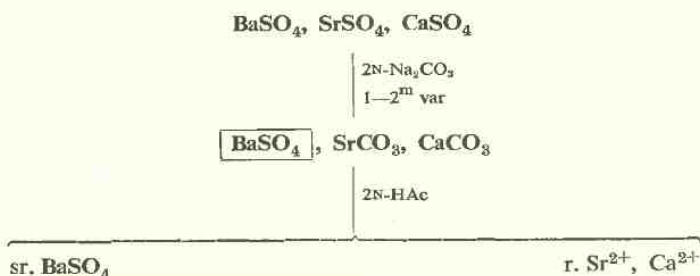
Schéma dělení:



*) Ionty Sr^{2+} a Ba^{2+} se srážejí při větších koncentracích (viz také kap. IV. 3).

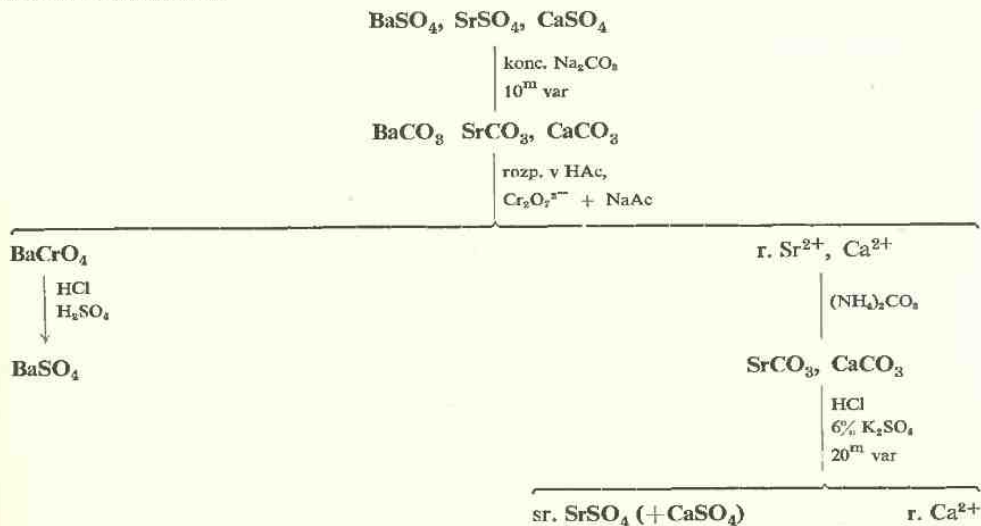
V roztoku, který může obsahovat Sr^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , zkusíme nejprve na přítomnost Pb^{2+} . Ke kapce roztoku přidáme 2 kapky sirovočkové vody a kapku $2\text{N}-\text{CH}_3\text{COONa}$. Vznikne-li hnědá sraženina nebo hnědé zbarvení, vysrážíme tímto způsobem celý vzorek, sraženinu PbS odstředíme, z roztoku vyvaříme sirovodík a zkusíme přímo na Sr^{2+} reakci s $\text{CrO}_4^{2-} + \text{NH}_4\text{OH}$ nebo sádrovou vodou. Na Ca^{2+} zkusíme kyanoželeznatanem nebo 1N kyselinou šfavelovou. Vhodná je také mikroskopická reakce vzniku $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (viz reakce Ca^{2+}).

b) *Nejsou-li* Pb^{2+} *ionty přítomny*, což je většina případů přirozených i umělých vzorků, odpadá dělení siřníku olovnatého a celý postup se podstatně zjednoduší, jak ukazuje další schéma dělení:

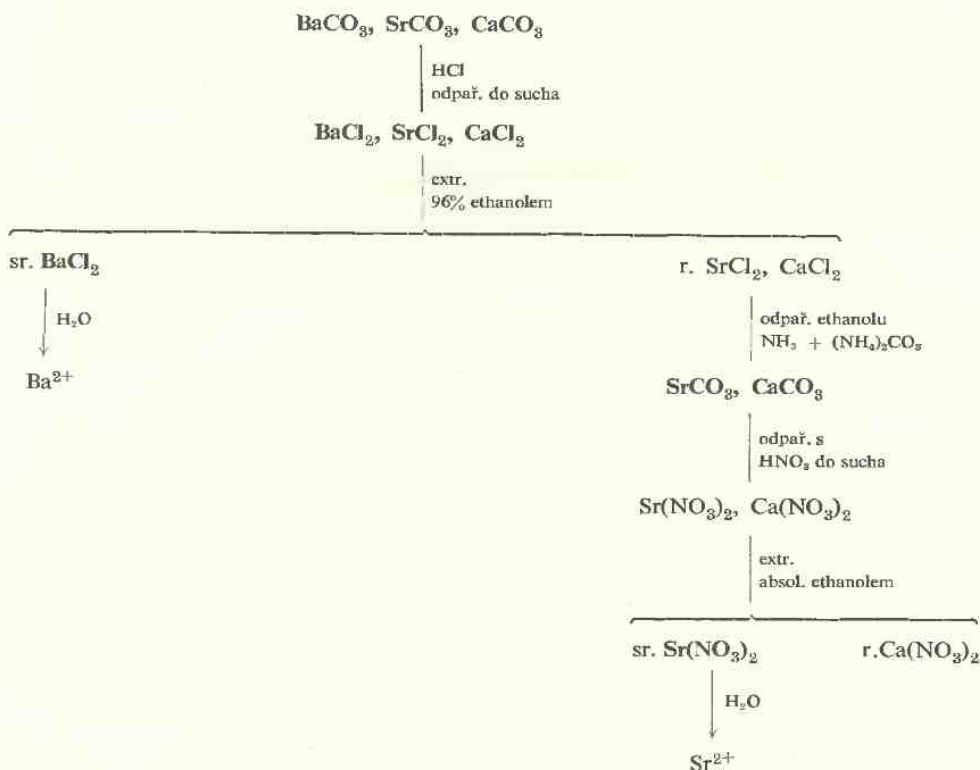


K rozpuštění uhličitánů SrCO_3 a CaCO_3 použijeme v tomto případě *kyseliny octové* a ionty Sr^{2+} a Ca^{2+} hledáme přímo reakcí sádrové vody a kyanoželeznatanu. Můžeme také použít ke srážení Sr^{2+} a Ca^{2+} 6% roztoku K_2SO_4 a dostaneme sraženinu SrSO_4 (+ CaSO_4) a roztok Ca^{2+} (dokážeme šfavelancem amonným).

c) V některých případech je výhodné celou sraženinu nerozpustných síranů přeměnit 10minutovým vařením s *konc. roztokem* Na_2CO_3 na uhličitany a použít chromanového dělení Ba^{2+} . Síran olovnatý předem vyložíme horkým roztokem octanu amonného.



d) Jednoduchý způsob dělení Ba^{2+} ze sraženiny uhličitánů alkalických zemin je založen na *nerozpustnosti* BaCl_2 v 96% *alkoholu*. Chloridy SrCl_2 a CaCl_2 jsou v alkoholu rozpustné. Ionty Sr^{2+} a Ca^{2+} můžeme dále dělit na základě různé rozpustnosti *dusičnanů* v *absolutním alkoholu*. Tento způsob dělení alkalických zemin je výhodný pro plamenné reakce:



Přeměna chloridů na dusičnany vyžaduje přechod přes nerozpustné uhličitany, aby byla kvantitativní. To postup dělení poněkud komplikuje, a proto se často spojíme prvním stadiem dělení Ba^{2+} od $\text{Sr}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$ a poslední ionty dokazujeme přímými reakcemi vedle sebe. V tomto zjednodušení je dělení alkoholem snadné.

Na schématech dělení alkalických zemin vidíme, jak je možno měnit postupy dělení i při malém počtu reakcí velmi blízkých iontů.

Ve filtrátě po nerozpustných chloridech a síranec máme *hlavní skupinu kationtů*. Po novém kapkování skupinovými činidly dokazujeme přítomné ionty selektivními reakcemi v jednotlivých skupinách, jejichž výběr závisí na výsledku skupinových reakcí a na složení samotného vzorku.

Přehled postupu kvalitativní analýsy kationtů podle shora uvedeného příkladu je v tab. 26.

Tabulka 26

A.	1. Zkouška na přítomnost NH_4^+ . 2. Oddělení Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Li^+ , (Rb^+ , Cs^+) v samostatném vzorku uhličitánem a sirníkem amonným, popř. oddělení K^+ , Na^+ , Li^+ povařením s kyslíčnickem hořečnatým.
B.	1. Oddělení skupiny nerozpustných chloridů AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 , TlCl zřed. kyselinou chlorovodíkovou. 2. Oddělení skupiny nerozpustných síranů PbSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 zřed. kyselinou sírovou.*) 3. a) Skupinové reakce kationtů. b) Důkaz iontů selektivními reakcemi v jednotlivých skupinách.
C.	Ověření výsledků přímým důkazem jednotlivých iontů.

*) V některých případech je výhodné skupiny B 1 a B 2 spojit současným srážením chloridů a síranů roztokem síranu amonného, okyseleným kyselinou chlorovodíkovou.

19. Klasická soustava dělení kationtů

Je založena na rozdílných vlastnostech sirníků. Představuje také jeden z příkladů postupu kvalitativní analýsy. Při analýze můžeme použít některého úseku této soustavy, a proto uvedeme přehledně její základy podle zpracování Böttgerova [2].

Kationty jsou rozděleny do 5 hlavních skupin podle nerozpustnosti chloridů, sirníků a uhličitánů při postupném srážení:

- I. Skupina nerozpustných chloridů.
- II. Skupina sirníků vylučujících se z kyslého prostředí.
- III. Skupina sirníků a hydroxydů vylučujících se z alkalického prostředí.
- IV. Skupina nerozpustných uhličitánů alkalických zemin.
- V. Skupina kationtů, které nelze zařadit do předcházejících skupin.

Skupiny kationtů se dále dělí na podskupiny na podkladě rozpustností v různých činidlech a podskupiny se postupně dělí až na jednotlivé ionty, které se dokazují základními reakcemi. Soustava dělení je při tom součástí důkazu jednotlivých iontů a pořadí skupin je proto neměnné. Nemůžeme např. srážet uhličitánem amonným IV. skupinu, aniž bychom oddělili skupiny I až III, protože ionty těchto skupin se rovněž srážejí jako uhličitany.

I. skupina se sráží zřed. kyselinou chlorovodíkovou. Obsahuje chloridy: AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 , TlCl , které se dále dělí podle postupu uvedeného na str. 196.

II. skupina se sráží z kyselého prostředí sirovodíkem a obsahuje sirníky:

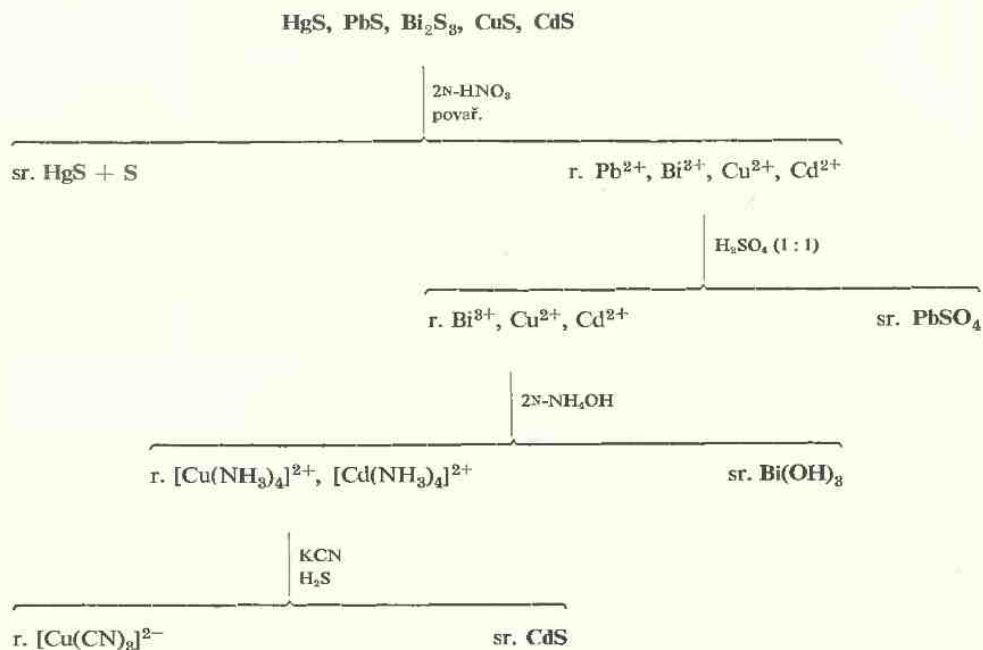
A. HgS , PbS , CuS , Bi_2S_3 , CdS

B. As_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , SnS , SnS_2

Digerováním s polysirníkem amonným se oddělí podskupina sirníků mědi (II A) od podskupiny sirníku arsenu (II B), která tvoří rozpustné thiosloučeniny.

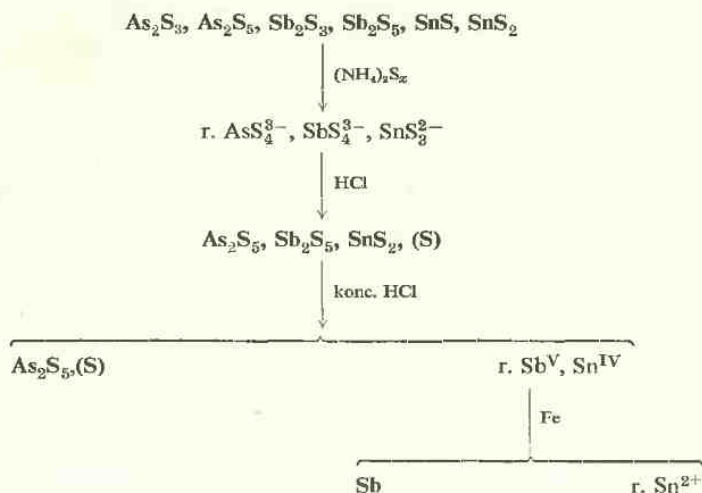
V podskupině mědi se postupně oddělí HgS povařením s 2N-HNO_3 , PbSO_4 vysrážením s kyselinou sírovou (1 : 1), $\text{Bi}(\text{OH})_3$ vysrážením amoniakem a v posledním filtrátě zůstanou rozpustné amosoli $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ a $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, které se dělí srážením sirovodíkem za současného maskování mědi kyanidem draselným. Vznikne pouze žlutá sraženina CdS .

Schéma dělení podskupiny II A



V podskupině II B se z roztoku thiosolů vyloučí opět sirníky při okyselení kyselinou chlorovodíkovou za současného vyloučení síry. Sirníky se oddělí a promyjí, v konc. kyselině chlorovodíkové se oddělí nerozpustný sirník As_2S_5 , ve zbývajícím roztoku se železným drátkem vyredukuje kovový antimon a v roztoku zbývají ionty Sn^{2+} .

Schéma dělení podskupiny II B

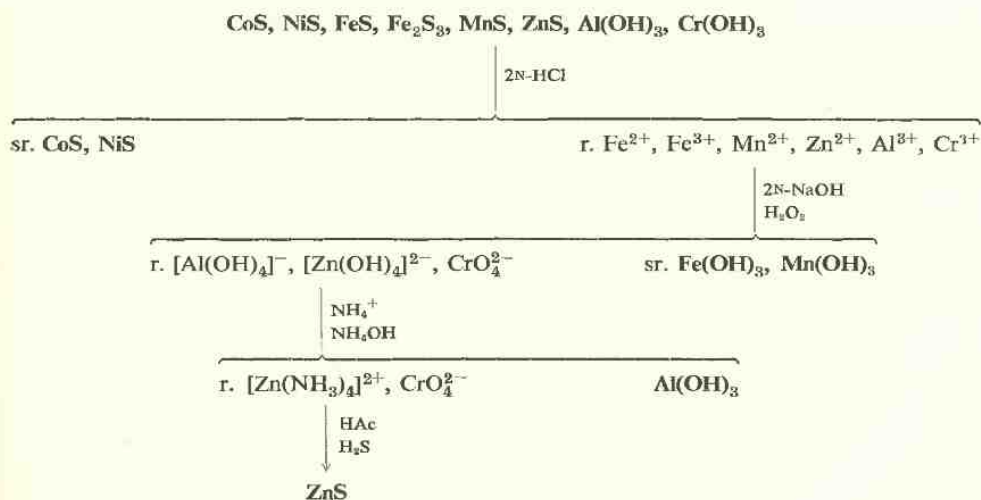


III. skupina se sráží z amoniakálního prostředí siřníkem amonným. Vznikne sraženina siřníků a hydroxydů,



V 2N-HCl se za studena nerozpustí CoS a NiS, které se oddělí a po rozpuštění v kyselině dusičné dokazují vedle sebe. Filtrát se zalkalísuje hydroxydem sodným a zoxidyduje peroxydem vodíku, nerozpuštěny zůstanou Mn(OH)₃ a Fe(OH)₃, v roztoku zůstanou [Al(OH)₄]⁻, [Zn(OH)₄]²⁻ a CrO₄²⁻. Přidáním nadbytku chloridu amonného se vyloučí Al(OH)₃, ionty CrO₄²⁻ se dokazují přímými reakcemi a ionty Zn²⁺ se vysrážejí z prostředí zřed. kyseliny octové jako ZnS.

Schéma dělení III. skupiny



Přítomnost Be^{2+} , Ce^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , UO_2^{2+} , V^{V} a lanthanidů tento jednoduchý postup velmi komplikuje. V některých obměnách se rozděluje III. skupina na podskupinu siřníků a podskupinu hydroxydů, která se předem vysráží amoniakem za přítomnosti solí amonných, a ve filtrátě se sráží podskupina siřníků siřníkem amonným.

Za přítomnosti PO_4^{3-} , F^- je nutné jejich odstranění (str. 195, 196) před srážením III. skupiny, aby do sraženiny v alkalickém prostředí nepřešla IV. skupina.

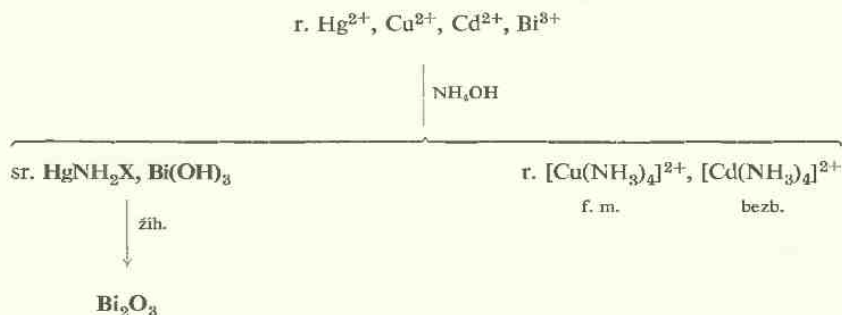
IV. skupina se sráží ve filtrátě po III. skupině uhličitanem amonným jako nerozpustné uhličitany BaCO_3 , SrCO_3 , CaCO_3 a dělí se některým ze způsobů naznačených na str. 198–200. Filtrát po III. skupině se musí zahustit, okyselením kyselinou chlorovodíkovou rozložit siřník amonný, vyloučená síra odfiltrovat a po zamoniakalisování takto připraveného roztoku lze přistoupit ke srážení uhličitanů.

V. skupina obsahuje ionty Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Li^+ . Filtrát po IV. skupině se musí dokonale zbavit posledních stop alkalických zemin a solí amonných a jednotlivé ionty se mohou potom dokazovat vedle sebe selektivními reakcemi. Ve starších soustavách tvořily ionty Mg^{2+} samostatnou podskupinu a musely se obtížně oddělovat před dokazováním iontů alkalických kovů.

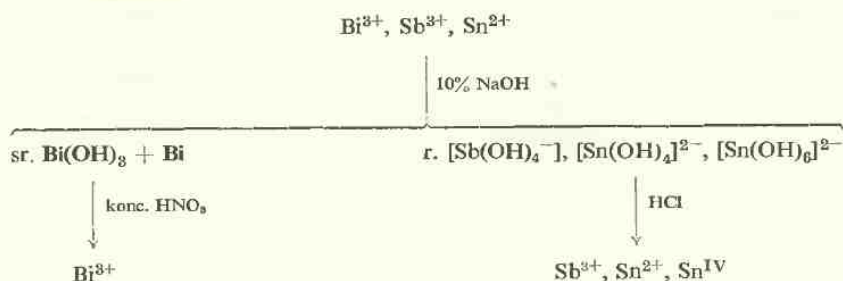
Základní klasická soustava, zvaná též „sirovodíková“, byla v detailech modifikována. V principu se však podstatně neměnila. Jakkoliv se zdá jednoduchou, je v praktickém provedení dosti obtížná, a překročí-li rámec „cvičných kationtů“, stává se velmi složitou a časově náročnou. Překonána byla teprve vývojem, který přinesl podstatný vzrůst selektivních reakcí. Nepříjemné a škodlivé vlastnosti sirovodíku v kvalitativních laboratořích byly podstatně odstraněny současnou pracovní metodikou, která při analýze menších množství vzorku nevyžaduje velkých dávek sirovodíku.

20. Další příklady dělení některých skupin

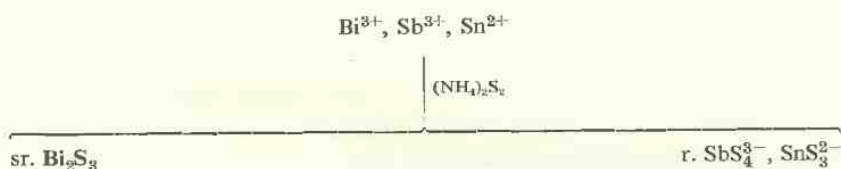
a) Skupinu iontů Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} můžeme rozdělit amoniakem na sraženinu amidosoli rtuťnaté a hydroxydu vizmutitého a na roztok amosoli měďnaté a kadménaté:



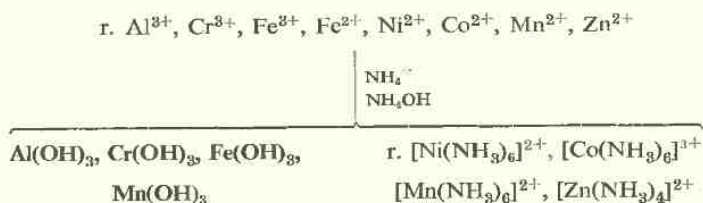
b) Skupinu iontů Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} můžeme rozdělit digerováním s 10% alkalickým hydroxydem na sraženinu $\text{Bi}(\text{OH})_3 + \text{Bi}$ a roztok antimonitanu, cínatanu a cíničitanu, z něhož okyselením uvolníme příslušné ionty:



Tutéž skupinu můžeme dělit polysulfidem amonným na sraženinu sírníku vizmutitého a roztoky thioantimoničnanu a thiocíničitanu,

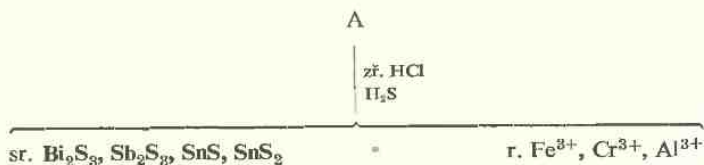


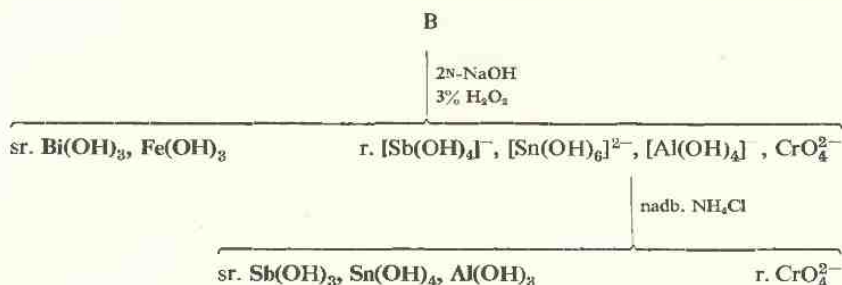
c) Skupinu kationtů trojmocných a dvojmocných kovů rozdělíme amoniakem za přítomnosti solí amonných na nerozpustné hydroxydy a roztok amosloučenin:



Při tomto dělení se amosloučeniny kobaltité a nikelnaté ve značné míře adsorbují na sraženinu hydroxydů.

d) Skupinu Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} můžeme rozdělit buď sirovočíkem v kyselém prostředí (A), nebo přebytkem alkalického hydroxydu za současné oxydace peroxidem vodíku (B).





e) Pro dělení skupin kationtů můžeme použít některého dílčího úseku klasické soustavy, uvedené v odst. IV. 19. Volíme jenom ten úsek dělení z celé soustavy, který potřebujeme pro daný vzorek.

Pro každou skupinu iontů můžeme najít vhodné dělení na sraženinu a roztok, když srovnáváme skupinové reakce iontů, o jejichž dělení nám jde. Počet dělení v kvalitativní analýze stále klesá v té míře, jak vzrůstá počet selektivních reakcí, které dovolují dokazování iontů bez jejich vzájemného oddělování.

Svrázné postupy pro kvalitativní analýzu kationtů navrhli Tananajev [24] a Charlot [26].

f) *Tananajevův postup* byl založen na skupinové reakci *sírníku amonného*, kterou se kationty rozdělují do 3 skupin:

I. Ionty, které se nesrážejí přebytkem sírníku amonného:

a) K⁺, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺

b) As^{III}, As^V, Sb^{III}, Sn^{IV}

Podskupina b) dává rozpustné thiosloučeniny, rozložitelné kyselinami na sírníky.

II. Ionty, které dávají se sírníkem amonným sraženiny sírníků nebo hydroxydů:

Ag⁺, Hg₂²⁺, Hg²⁺, Pb²⁺, Bi³⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Al³⁺, Cr³⁺.

III. Zvláštní skupina iontů mimo běžný chod kvalitativní analýzy, patřící prvkům:

Ti, U, Mo, W, V, Au, Pd, Pt, Os, Cs, Rb, Tl.

Pro každý ion v těchto obsáhlých skupinách pak navrhl selektivní reakce.

Později Tananajev dělil kovové ionty na dvě skupiny *redukci práškovitým zinkem* a hojně používal této metody zvláště při analýze slitin. Princip této skupinové reakce byl uveden v odst. IV. 16.

g) *Charlotův postup*. Kapka roztoku vzorku se nejprve zkouší na *redukci methylenové modři* (0,01% roztok činidla v 1N-HCl). Jsou-li přítomna silná redukovaadla, která odbarví kapku methylenové modři, oxyduje se roztok bromovou vodou a přebytek bromu se vyvaří. Tím se převede na vyšší mocenství Fe, Sn, As, Sb, V, Mo, W, U.

Orientační reakce podle Charlota:

1. Srážení *amoniakem*, potom nasyceným roztokem Na₂S. Provádí se s kapkou vzorku v mikrozkuhavce.

a) Po přidání kapky amoniaku se sleduje, zda vznikla sraženina. Není-li v roztoku sraženina, lze soudit na *nepřítomnost většího množství* těchto kationtů: Be^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , Ce^{4+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Cr^{3+} , UO_2^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Sn^{4+} , Ti^{3+} . Ionty Cu^{2+} a Ni^{2+} dávají s amoniakem modré roztoky.

b) Ke vzorku sub a) se potom přidá kapka nasyc. roztoku Na_2S . Pozorují se černé sírníky: Hg^{2+} , Bi^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Ti^{3+} ; hnědý sírník: UO_2^{2+} ; růžový: Mn^{2+} ; žlutý: Cd^{2+} , In^{3+} ; bílý: Zn^{2+} , Ga^{3+} . Barevné sraženiny dávají také drahé kovy a Se^{IV} , Te^{IV} . Nezměněny zůstanou hydroxydy: Ti^{4+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , Cr^{3+} , Al^{3+} a vzácných zemin.

2. Srážení čerstvým 6% roztokem *kupferonu* v kyselém prostředí. Ke kapce vzorku se přidá 4N-HCl a kapka činidla. Za $\frac{1}{2}$ minuty vznikne sraženina: Sn^{IV} , Zr^{4+} , Fe^{3+} , V^{V} , Mo^{VI} , W^{VI} , Ga^{III} , Ti^{4+} , Bi^{3+} , Nb^{V} , Ta^{V} .

3. Srážení *α -benzoinoximem*. Ke kapce vzorku se přidá kapka 4N-HCl a kapka 2% roztoku činidla v alkoholu. Sraženina vzniká jen za přítomnosti Mo^{VI} , W^{VI} a větších koncentrací V^{V} .

4. *Srážení síranem amonným*. K 1–2 kapkám vzorku se přidá kapka nasyc. roztoku $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Sraženinu dávají Ba^{2+} , Sr^{2+} a větší množství Ca^{2+} , Pb^{2+} .

U každého z iontů uvádí Charlot aspoň řádově citlivost reakce. Vlastní důkaz jednotlivých kationtů se potom provádí specifickými reakcemi přímo v roztoku vzorku v kyselině chlorovodíkové.

Z uvedených postupů vidíme, že je možno upravovat dělení kationtů různým způsobem. Volíme vždy ten postup, který je pro vzorek nejvýhodnější.

V současném stavu vývoje kvalitativní analýsy *neurčuje již postup analýsy a volbu činidel žádná jednotná soustava, nýbrž samotný vzorek*.

B. SKUPINOVÉ REAKCE ANIONTŮ

21. Rozdělení reakcí

Přítomnost některých aniontů ve vzorku poznáme již při orientačních zkouškách, hlavně při reakcích zředěné a koncentrované kyseliny sírové. Uhlíčitany, siřičitany, sírníky, kyanidy, dusičnany a halogenidy uvolňují při těchto reakcích plyny charakteristických vlastností.

Dokazování aniontů bylo vždy založeno na skupinových a selektivních reakcích. U aniontů se neuplatnila soustava postupného dělení pro dostatečnou selektivnost reakcí a také proto, že skupinové reakce postačily k tomu, aby se přítomnost některého z aniontů nepřehlédla. Přispěla k tomu také ta okolnost, že počet aniontů v jednotlivých vzorcích nebývá velký. Soustava postupného dělení aniontů by také nemohla být dokonalá. Některé pokusy o částečné dělení aniontů rozlišují skupinu aniontů dokazatelných vývojem plynů (CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , S^{2-} , CN^- , ...) a skupinu dělitelnou postupným srážením solí stříbrných, vápenatých a barnatých. Jednotlivé

anionty se v oddělených skupinách dokazují vhodnými reakcemi přímo, bez dalšího dělení skupin [879].

Hlavní skupinové reakce aniontů jsou *reakce srážecí a reakce redoxní*. Kombinací obou typů reakcí v kapkové úpravě vymezíme snadno malou skupinu aniontů, které musíme dokazovat selektivními reakcemi. Dělení skupin aniontů je potřebné jen ve zvláštních případech. Většinou postačí zjištění přítomnosti skupin a důkaz aniontů selektivními reakcemi.

Skupinové reakce srážecí jsou založeny na různé rozpustnosti solí barnatých a solí stříbrných ve vodě a ve zředěných kyselinách. Ve speciálních případech lze použít různé rozpustnosti solí vápenatých nebo olovnatých.

Rozdíly v rozpustnostech jednotlivých solí jsou relativní. Nelze vést přesnou hranici mezi sloučeninami nerozpustnými, málo rozpustnými a rozpustnými. Číselné údaje součinů rozpustnosti jsou sice jistým vodítkem, ale platí pro přesně definované podmínky, které při reakcích nelze dodržovat. Na rozpustnost má vliv pH roztoků, jejich iontová síla, teplota a množství přidaného činidla. Proto se omezujeme pouze na hlavní skupiny rozpustných a nerozpustných solí s vědomím, že je mezi nimi řada přechodů, takže nejde o skupiny ostře ohraničené.

Při určování hlavních skupin aniontů musíme mít zajištěno, že vznikající sraženina představuje pouze soli barnaté nebo stříbrné a žádné jiné. To předpokládá *odstranění všech kationtů kromě kationtů alkalických kovů*, jejichž soli jsou většinou rozpustné. Kationty těžkých kovů by mohly při změnách pH roztoků tvořit nerozpustné sloučeniny nebo smíšené soli o odchylných rozpustnostech.

Důležitou podmínkou pro správné určování skupin nerozpustných solí je také *neutrální reakce zkoušeného roztoku*, protože rozlišujeme skupiny podle rozpustnosti solí ve vodě a v kyselinách.

22. Oddělování kationtů těžkých kovů

1. Nejjednodušší je odstraňování kationtů těžkých kovů *katexem* (viz kap. III. 4). Neutrální roztok vzorku prolejeme katexem v Na-cyklu a dostaneme přímo roztok sodných solí aniontů. Pro kyselé roztoky je vhodný katex v H-cyklu, kterým projdou anionty silných kyselin. Po neutralizaci roztoku hydroxydem sodným zkoušíme srážecí reakce aniontů.

Složitě poměry rovnovážných stavů iontů těžkých kovů v roztocích nedovolují dosud zobecnit tuto prakticky jednoduchou metodu na dělení všech *klasických* kationtů a aniontů, takže je použitelná pouze pro některá dělení. Proto má pro skupinové reakce aniontů stále ještě význam starší postup jejich převádění na sodné soli chemickou cestou.

2. Starší způsob převádí anionty na roztoky sodných solí *povařením s uhličitarem sodným*.

Přítomnost uhličitánů předem zjistíme uvolněním kysličníku uhličitého při okyselení vzorku. K části roztoku určené pro skupinové srážecí reakce přidáme na porcelánové misce tolik 2N roztoku uhličitanu sodného, pokud pozorujeme, že sraženiny přibývá. Kapka roztoku musí vykazovat na lakmusovém papírku alkalickou reakci. Potom vaříme 5 minut, aby srážení uhličitánů a zásaditých solí bylo dokonalejší, sraženinu odfiltrujeme nebo odstředíme a promyjeme malým množstvím vody.

Důkladné promývání sraženiny není žádoucí pro zředování roztoku aniontů. Bez promývání ztrácíme značná množství aniontů na sraženině uhličitánů. Zvláště vícemocné anionty (SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) se adsorbují ve značné míře, takže při malých koncentracích ani nepřejdou do roztoku aniontů. Musíme je hledat ještě v původním vzorku a nemůžeme se spoléhat na výsledek skupinové reakce solí barnatých.

Sraženinu uhličitánů rozpustíme ve zřed. kyselině chlorovodíkové a použijeme ji pro reakce kationtů. Filtrát po uhličitanech, spojený s promývacím roztokem, je určen pro skupinové reakce aniontů a musí být pečlivě neutralisován zřed. kyselinou dusičnou za stálé kontroly reakce kapkováním na lakmusový papírek. Když se při neutralisaci vylučuje sraženinka (za přítomnosti amfoterních hydroxydů, thiosloučenin, některých komplexních solí), oddělíme ji ještě před koncem neutralisace. Doporučuje se přejít při neutralisaci až do slabě kyselé reakce a potom 1–2 kapkami zřed. roztoku hydroxydu sodného se vrátit k neutrální reakci na lakmus.

Při povaření roztoku s uhličitánem sodným probíhají vedle základní reakce



také vedlejší reakce, které mohou podstatně měnit složení aniontů. Jsou to hlavně oxydace aniontů v alkalickém prostředí uhličitanu sodného (SO_3^{2-} , SH^- , NO_2^- , AsO_3^{3-} aj.) a vznik stabilních komplexních aniontů při maskování těžkých kovů (u CN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, F^- aj.), které zkreslují stav původních aniontů ve vzorku. S těmito změnami musíme počítat při hodnocení výsledku skupinových reakcí. Když zjistíme přítomnost SO_4^{2-} , musíme se přesvědčit v původním roztoku, zda nevznikly oxydací SO_3^{2-} apod.

Prověřování výsledků reakcí v původním vzorku je základní podmínkou správného postupu.

23. Skupinové reakce Ba^{2+}

Činidlo: 0,1N- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ nebo 0,1N- BaCl_2 .

Reakce provádíme s neutrálním roztokem vzorku po odstranění kationtů těžkých kovů v malé zkumavce s 1 ml roztoku nebo jako reakce kapkové. K několika kapkám vzorku přidáme po jedné kapce činidla a pozorujeme proti bílému i proti černému pozadí, vzniká-li sraženina. V pozitivním případě ponecháme jednu z kapek jako srovnávací a v ostatních zkusíme rozpustnost sraženiny kapkou zřed. kyseliny octové, kapkou zřed. kyseliny dusičné nebo chlorovodíkové. Po promíchání tenkou

skleněnou tyčinkou porovnáme změny sraženiny se vzorkem, k němuž jsme místo kyseliny přidali jenom kapku vody. V některých případech odhadneme tak i částečnou rozpustnost sraženiny v kyselinách.

SO_4^{2-} — *bílá krystalická sraženina* BaSO_4 , nerozpustná v 2N-HCl nebo 2N- HNO_3 , takže vzniká i z kyselých roztoků. Jsou-li roztoky SO_4^{2-} příliš zředěné, pozorujeme v malé zkumavce vznik sraženiny teprve po chvíli.

SiF_6^{2-} — *bílá sraženina* BaSiF_6 , nerozpustná ve zřed. kyselině chlorovodíkové nebo dusičné.

IO_3^- — *bílá sraženina*, špatně rozpustná ve zředěné, lépe v konc. kyselině dusičné. Konc. kyselinou chlorovodíkovou se sraženina rozkládá za vývoje halogenu.

F^- — *bílá objemná sraženina* BaF_2 , snadno rozpustná ve zřed. kyselině dusičné, špatně ve zřed. kyselině octové.

CrO_4^{2-} — *světle žlutá sraženina* BaCrO_4 , rozpustná v minerálních kyselinách, nerozpustná v kyselině octové.

SO_3^{2-} — *bílá sraženina* BaSO_3 , rozpustná ve zřed. kyselině chlorovodíkové, nerozpustná ve zřed. kyselině octové. Při rozpouštění v 2N- HNO_3 nedostaneme čistý roztok, protože se oxidací utvoří trochu síranu barnatého.

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ — *bílá sraženina* BaS_2O_3 , ve zřed. kyselině chlorovodíkové se rozpouští za rozkladu (vylučování síry), ve zřed. kyselině octové se nerozpouští. Při srážení se snadno tvoří přesycené roztoky. Thiosíran barnatý se rozpouští v horké vodě.

PO_4^{3-} — *bílá sraženina* BaHPO_4 , obsahující trochu $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$. Sraženina je rozpustná již v kyselině octové.

AsO_4^{3-} — *bílá sraženina*, v níž převládá BaHAsO_4 vedle normálního arseničnanu. Rozpouští se v kyselině octové.

AsO_3^{3-} — *bílá sraženina* se tvoří jen v koncentrovaných roztocích arsenitanů, je rozpustná v kyselině octové. Zředěné roztoky se nesrážejí.

$\text{B}(\text{OH})_4^-$ — *bílá sraženina* barnaté soli vzniká teprve po přidání amoniaku. Rozpouští se snadno v kyselině octové i v roztoku soli amonných. Zředěné roztoky boritanů se nepodaří vysrážet.

SiO_3^{2-} — *bílá sraženina* se vylučuje jen z konc. roztoků a rozkládá se zřed. kyselinou chlorovodíkovou na klkovitou sraženinu kyseliny křemičité.

CO_3^{2-} — *objemná bílá sraženina* BaCO_3 , která se povařením stává krystalickou. Rozpouští se snadno v kyselině octové za šumění CO_2 .

Barnaté soli dělíme podle rozpustnosti v kyselinách na 3 skupiny:

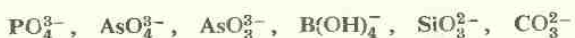
a) Nerozpustné ve vodě, ve zřed. kyselině octové i ve zřed. kyselině chlorovodíkové nebo dusičné:



b) Nerozpustné ve vodě a ve zřed. kyselině octové, ale rozpustné ve zřed. kyselině chlorovodíkové:



c) Špatně rozpustné ve vodě, ale rozpustné již ve zřed. kyselině octové:



Barnaté soli arsenitanů a boritanů jsou již značně rozpustné i ve vodě. Proto ve zředěných roztocích nevzniká sraženina arsenitanů a boritanů. Soli barnaté srážejí jen koncentrovanější roztoky těchto aniontů.

Při rozpouštění barnatých solí ve zřed. kyselině chlorovodíkové se rozkládají křemičitany a vylučují gelovitou sraženinu SiO_2 , rovněž thiosíraný se v kyselém prostředí zvolna rozkládají a vylučují bílý zákal koloidní síry.

Soli barnaté můžeme dělit v podskupiny, když sraženinu odfiltrujeme, promyjeme malým množstvím vody a digerujeme 2N- CH_3COOH . Do roztoku přejde skupina aniontů uvedená sub c). Nerozpustný zbytek digerujeme dále 2N-HCl a dostaneme roztok aniontů skupiny b). Nerozpuštěny zůstanou pouze barnaté soli aniontů a). Metoda dělení není zcela přesná. Ještě méně přesný je obrácený postup, když srážíme barnaté soli z prostředí zřed. kyseliny dusičné nebo chlorovodíkové, potom přidáním octanu sodného přejdeme do prostředí zřed. kyseliny octové a nakonec přidáním amoniaku do slabě alkalického prostředí. V některých případech můžeme však těchto dělení použít, zvláště u aniontů, které se kyselinami nemění.

24. Skupinové reakce Ag^+

Ionty stříbrné tvoří s určitou skupinou aniontů velmi charakteristické soli, nerozpustné ve zřed. kyselině dusičné. S jinou skupinou aniontů vznikají soli nerozpustné ve vodě, ale rozpustné ve zřed. kyselině dusičné.

Nejdůležitější je skupina stříbrných solí nerozpustných v kyselině dusičné, jejichž reakce jsou velmi výrazné. Tato skupina aniontů nedává nerozpustné soli barnaté, s výjimkou IO_3^- . Rozlišujeme je dále podle rozpustnosti v amoniaku na soli snadno rozpustné a nerozpustné v amoniaku.

Činidlo: 0,1N- AgNO_3 . Pro zkoušení rozpustností 2N- HNO_3 , 2N- NH_4OH a zřed. kyselina octová.

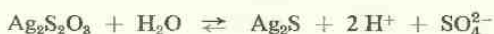
Reakce provedeme v malé zkumavce nebo jako reakce kapkové. Při kapkování přidáme k několika kapkám vzorku po kapce činidla, jednu z kapek ponecháme pro srovnávání a v druhých zkusíme rozpustnost sraženinky ve zřed. kyselině dusičné a v amoniaku.

CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ — červenohnědá sraženina Ag_2CrO_4 nebo $\text{Ag}_3\text{Cr}_2\text{O}_7$, rozpustná v kyselině dusičné i v amoniaku. V kyselině octové se rozpouští jen nepatrně.

SO_3^{2-} — *bílá sraženina* Ag_2SO_3 , rozpustná ve zřed. kyselině dusičné, v amoniaku a v nadbytku siřičitanu (AgSO_3). Proto sraženina vzniká až přebytkem Ag^+ iontů. Zahřátím se vylučuje šedé stříbro. Také roztoky komplexního siřičitanu se považením rozkládají za vylučování stříbra:



$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ — *bílá sraženina* $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ je rozpustná v přebytku $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, a proto vzniká teprve po přidání dostatečného množství dusičnanu stříbrného. Rozpouští se v kyselině dusičné, v amoniaku. Sraženina snadno černá rozkladem na siřník stříbrný:



PO_4^{3-} — *žlutá sraženina* Ag_3PO_4 , snadno rozpustná v kyselině octové i v amoniaku.

AsO_4^{3-} — *čokoládově hnědá sraženina* Ag_3AsO_4 (barevný rozdíl od AsO_3^{3-} a PO_4^{3-}).

Snadno se rozpouští v kyselině dusičné a v amoniaku, trochu se rozpouští také v kyselině octové.

AsO_3^{3-} — *žlutá sraženina* Ag_3AsO_3 , rozpustná v kyselině dusičné a v amoniaku. Amoniakální roztoky vylučují zahříváním stříbrné zrcátko:



$\text{B}(\text{OH})_4^-$ — *bílá sraženina* se tvoří jen z koncentrovaných roztoků, považením se vylučuje hnědý až černý kysličník stříbrný. Zředěné roztoky boritanů dají sraženinu zbarvenou kysličníkem stříbrným žlutě až hnědě.

SiO_3^{2-} — *žlutá sraženina*, rozpustná v kyselině dusičné; roztok se po krátké době kalí kyselinou křemičitou.

CO_3^{2-} — *žlutá sraženina* uhličitanu stříbrného, zbarveného koloidním kysličníkem stříbrným. Považením vzniká hnědý kysličník Ag_2O a uniká kysličník uhličitý.

Sraženina uhličitanu stříbrného se snadno rozpouští v kyselině octové i v amoniaku.

IO_4^- — *hnědočervená sraženina*, snadno rozpustná ve zřed. kyselině dusičné.

NO_2^- — *bílá krystalická sraženina* AgNO_2 vzniká jen z koncentrovanějších roztoků.

Rozpouští se v kyselině dusičné.

SO_4^{2-} — *bílá krystalická sraženina* Ag_2SO_4 vzniká jen z koncentrovanějších roztoků.

Cl^- — *bílá sraženina* AgCl , nerozpustná ve zředěné kyselině dusičné, snadno rozpustná v amoniaku, v kyanidu draselném a v thiosíranu sodném. Na světle zvolna fialoví, šedne až zčerná.

Br^- — *žlutavá sraženina* AgBr , nerozpustná ve zředěné kyselině dusičné, špatně rozpustná ve zředěném, lépe v koncentrovaném amoniaku. Dobře se rozpouští v kyanidu draselném nebo v thiosíranu sodném.

I^- — *žlutá sraženina* AgI , nerozpustná ve zřed. kyselině dusičné a v amoniaku (rozdíl od AgCl , AgBr). Snadno se rozpouští v kyanidu draselném.

CN^- — *bílá sraženina* $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, nerozpustná ve zřed. kyselině dusičné, rozpustná v amoniaku, v thiosíranu a v nadbytku kyanidu. Při srážení po kapkách bílá sraženina zpočátku mizí ($[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$), a teprve po přidání dostatečného množství dusičnanu stříbrného zůstane trvale (*rozdíl od* AgCl). Od podobné sraženiny chloridu stříbrného se liší tím, že kyanid stříbrný zanechává při mírném žhání lesklý kov, kdežto chlorid stříbrný se taví na žlutavou kapalinu.

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ — *bílá sraženina* $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, nerozpustná ve zředěné kyselině dusičné, rozpustná v kyanidu draselném a v konc. amoniaku. Ve zřed. amoniaku se rozpouští velmi špatně (*rozdíl od* $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$). Starší roztoky *kyanoželeznatenu* obsahují trochu *kyanoželezitanu* a sraženina je jím zbarvena do hnědočervena. Kapkou amoniaku však zbělá.

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ — *červenohnědá* amorfni sraženina $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, snadno rozpustná i ve zřed. amoniaku, nerozpustná ve zřed. kyselině dusičné. Při dělení od $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ se užívá zřed. amoniaku 1 : 5, k němuž se přidá trochu dusičnanu amonného.

SCN^- — *bílá sraženina* AgSCN , nerozpustná ve zřed. kyselině dusičné, špatně rozpustná v amoniaku, snadno rozpustná v kyanidu draselném.

SH^- — *černá sraženina* Ag_2S , nerozpustná ve zřed. kyselině dusičné a v amoniaku. Poněkud se rozpouští v konc. kyselině dusičné (oxydace) a v kyanidu draselném.

ClO^- — *bílá sraženina* AgCl . Filtrát se časem kalí nově vznikající sraženinou při rozkladu chlornanu na chlorid a chlorečnan:



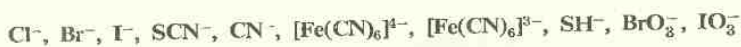
BrO_3^- — *bílá sraženina*, rozpustná v amoniaku, nerozpustná ve zřed. kyselině dusičné. Konc. kyselinou sírovou se sraženina rozkládá za vývoje bromu, konc. kyselinou chlorovodíkovou za vývoje bromu a chloru.

IO_3^- — *bílá sraženina* AgIO_3 , rozpustná v amoniaku, špatně rozpustná ve zřed. kyselině dusičné. Z amoniakálního roztoku se vylučuje kyslíčnickem siričitým sraženina jodidu stříbrného. V konc. kyselině sírové se jodičnan stříbrný rozpouští, aniž pozorujeme uvolnění halogenu (*rozdíl od* AgBrO_3).

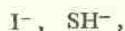
VO_4^{3-} — ze slabě kyselých roztoků ($\text{pH} \sim 4$) bílá sraženina AgVO_3 , za horka oranžová sraženina $\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_7$. Z neutrálních roztoků ($\text{pH} \sim 6,5$) oranžově červená sraženina Ag_3VO_4 .

Stříbrné soli můžeme podle rozpustnosti rozdělit na dvě skupiny:

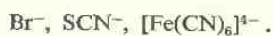
1. Stříbrné soli nerozpustné ve zřed. kyselině dusičné patří aniontům:



Stříbrné soli této skupiny můžeme rozdělit amoniakem na skupinu v amoniaku nerozpustnou:

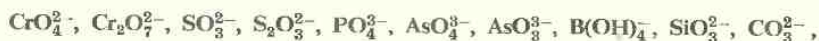


na skupinu v amoniaku špatně rozpustnou:



Ostatní soli stříbrné jsou v amoniaku dobře rozpustné.

2. V neutrálních roztocích vznikají sraženiny solí stříbrných, rozpustných ve zřed. kyselině dusičné, u aniontů:



ve větších koncentracích také u aniontů:



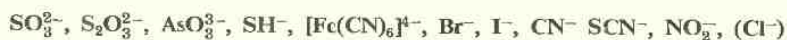
Tato skupina aniontů dává také nerozpustné soli barnaté.

Ze sraženin solí stříbrných můžeme uvolnit anionty pro další reakce redukci zinkem. Sraženinku rozptýlíme ve vodě, nepatrně okyselíme zřed. kyselinou sírovou, přidáme trochu práškovitého zinku a po 10 minutách, popřípadě po krátkém povaření roztok odfiltrujeme. V roztoku můžeme zkoušet reakce aniontů. Při redukci solí stříbrných zinkem se současně redukují některé anionty, jako CrO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, BrO_3^- , IO_3^- apod.

25. Oxydace roztokem manganistanu draselného

Jsou-li v roztoku anionty schopné oxydace manganistanem v kyselém prostředí, projevuje se to odbarvováním roztoku manganistanu. Některé kationty (Fe^{2+} , Ti^{3+} aj.) rovněž odbarvují roztok manganistanu a reakce se stává za jejich přítomnosti nerozhodnou pro anionty. Většina kationtů však reakci nepřekáží.

Reakci provedeme v malé zkumavce s 1 ml roztoku nebo v kapkách proti bílému pozadí. Ke 2 kapkám vzorku přidáme kapičku 2N- H_2SO_4 a potom po malých kapičkách za promíchávání 0,1N- KMnO_4 . Odbarvuje-li se roztok manganistanu v kapce, přidáváme kapičky činidla dále až do slabě růžového zbarvení a sledujeme, v jakém množství se manganistan spotřebovává na oxydaci. Je-li spotřeba manganistanu vyslovená, mohou být přítomny anionty:

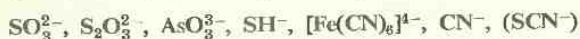


Vylučuje-li se manganistanem hnědá sraženinka MnO_2 , která znemožňuje pozorování reakce, je to známkou, že roztok vzorku není dostatečně kyselý. V další kapce upravíme aciditu roztoku přidáním většího množství zřed. kyseliny sírové.

26. Oxydace roztokem jodu

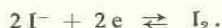
Ke kapce vzorku přidáme malou kapku 0,01N roztoku jodu v jodidu draselném, zrunko pevného bikarbonátu sodného a kapičku škrobového mazu. Není-li roztok

po promíchání zbarven modře, pokračujeme v přidávání kapiček jodu až do zřetelného zbarvení, které ke konci zesílíme další kapičkou škrobového mazu. Je-li potřeba jodu zřejmá, mohou být přítomny anionty:



27. Redukce kyselinou jodovodíkovou

Jsou-li v roztoku oxydovadla schopná oxydovat jodid draselný v kyselém roztoku na jod, poznáme snadno jejich přítomnost podle vylučování jodu, který barví škrobový maz modře nebo se vytřepává do chloroformu fialově.



Nejvhodnější je kapkování na jodidoškrobový papírek, na který dáme kapku zřed. kyseliny chlorovodíkové a potom kapku vzorku. Modrá skvrna vznikne za přítomnosti aniontů:



a peroxydů.

Roztoky jodidu draselného musíme zkoušet před použitím na obsah volného jodu nebo oxydačních činidel. Starší roztoky bývají žlutavě zbarveny uvolněným jodem a vybarvují škrobový maz modře. Oxydační činidla vylučují jod po okyselení roztoku.

28. Anionty těkavých kyselin

Anionty CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CN^- , NO_2^- při okyselení roztoků uvolňují těkavé kyseliny, které rychle prchají, často za rozkladu. Proto v kyselých roztocích nelze předpokládat větší koncentrace těchto aniontů a musíme je dokazovat přímými metodami v původním vzorku. Rovněž anionty F^- , SH^- můžeme předpokládat v kyselém roztoku pouze tehdy, když roztok nebyl zahříván. Zkoušky na jednotlivé anionty jsou popsány při jejich selektivních reakcích v oddíle V.

29. Pokusy o soustavu kvalitativního dělení aniontů

Pokusy o soustavy postupného dělení aniontů ztroskotávají na relativních rozdílech rozpustnosti jednotlivých sloučenin ve skupinách a v praxi nezakotvila žádná z navrhovaných soustav.*) V tomto směru byl postup dokazování aniontů vždycky

*) V literatuře se stále setkáváme s pokusy o soustavy postupných dělení, z nichž pro příklad uvádíme návrh Malenův a Bévillardův [216]:

Anionty těkavých kyselin se určí předběžně, rovněž NO_3^- , protože skupinová srážedla jsou dusičnany: Li^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} a Pb^{2+} . Potom se oddělí kationty těžkých kovů 20minutovým vařením s 20 g Na_2CO_3 na 100 ml roztoku a alkalický filtrát se postupně sráží skupinovými činidly (pokrač. str. 216):

založen na výsledku skupinových reakcí a na přímém důkazu jednotlivých aniontů. Při dokazování kationtů se v podstatě vracíme k tomuto postupu.

30. Přehled skupinových reakcí běžných aniontů

Tabulka 27

Anion	Nerozp. Ba-sůl	Ba-sůl nerozp. ve zř. HAc	Ba-sůl nerozp. ve zř. HCl	Nerozp. Ag-sůl	Ag-sůl nerozp. v zř. HNO ₃	Redukce MnO ₄ ⁻	Redukce I ₂	Oxydace I ⁻
F ⁻	+	+	—	—	—	—	—	—
Cl ⁻	—	—	—	+	+	(+)	—	—
Br ⁻	—	—	—	+	+	+	—	—
I ⁻	—	—	—	+	+	+	—	—
ClO ⁻	—	—	—	(+)	(+)	—	—	+
ClO ₃ ⁻	—	—	—	—	—	—	—	+
ClO ₄ ⁻	—	—	—	—	—	—	—	—
BrO ₃ ⁻	—	—	—	+	+	—	—	+
IO ₃ ⁻	+	+	+	+	+	—	—	+
IO ₄ ⁻	—	—	—	(+)	—	—	—	+
SH ⁻	—	—	—	+	+	+	+	—
SO ₃ ²⁻	+	+	—	+	—	+	+	—
S ₂ O ₃ ²⁻	+	+	—	+	—	+	+	—
SO ₄ ²⁻	+	+	+	(+)	—	—	—	—
CrO ₄ ²⁻	+	+	—	+	—	—	—	+
AsO ₃ ³⁻	(+)	—	—	+	—	+	+	—
AsO ₄ ³⁻	+	—	—	+	—	—	—	+
PO ₄ ³⁻	+	—	—	+	—	—	—	—
CN ⁻	—	—	—	+	+	+	+	—
SCN ⁻	—	—	—	+	+	+	(+)	—
[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	—	—	—	+	+	+	+	—
[Fe(CN) ₆] ³⁻	—	—	—	+	+	—	—	+
NO ₂ ⁻	—	—	—	(+)	—	+	—	+
NO ₃ ⁻	—	—	—	—	—	—	—	—
SiO ₃ ²⁻	(+)	—	—	+	—	—	—	—
CO ₃ ²⁻	+	—	—	+	—	—	—	—
B(OH) ₄ ⁻	(-)	—	—	+	—	—	—	—

- I. CO₃²⁻, ClO⁻, BrO⁻, CH₃COO⁻, (NO₂)⁻ — skupina aniontů těkavých kyselin.
 II. F⁻, SiO₃²⁻, PO₄³⁻, AsO₄³⁻, CO₃²⁻ — nerozp. soli lithné.
 III. C₂O₄²⁻, IO₃⁻, MoO₄²⁻, WO₄²⁻, AsO₃³⁻, SO₃²⁻, BO₂⁻ — nerozp. soli vápenaté.
 IV. a. CrO₄²⁻, SiF₆²⁻, SO₃²⁻ — barnaté soli nerozp. v horké vodě.
 b. S₂O₃²⁻, BrO₃⁻, [Fe(CN)₆]⁴⁻ — barnaté soli rozp. v horké vodě.
 V. CN⁻, [Fe(CN)₆]⁴⁻, [Fe(CN)₆]³⁻ — nerozp. soli zinečnaté.
 VI. Cl⁻, Br⁻, I⁻, SCN⁻, HCO₃⁻ — nerozp. soli olovnaté.
 VII. MnO₄⁻, NO₂⁻, H₂PO₂⁻, ClO₃⁻, CH₃COO⁻, (NO₃)⁻ — anionty, které se nesrážejí v dřívějších skupinách.
 Jiné návrhy na soustavy dělení aniontů jsou ještě složitější [875].

C. DOKAZOVÁNÍ STOPOVÝCH LÁTEK

Při dokazování stopových látek musí být postup kvalitativní analýsy upravován zcela speciálně pro každý případ. Záleží na tom, o kterou stopovou látku (mikrokomponentu) jde a jaká je její základní nosná látka (makrokomponenta). Také množství potřebného vzorku je závislé na obsahu mikrokomponenty (0,1 – 0,0001%). Často musíme vycházet z velkého množství vzorku (10–100 g) a pro jeho zpracování potřebujeme značné množství chemikálií, které musí být dokonale čisté, aby- chom hledanou mikrokomponentu nezavlekli do vzorku chemikáliemi nebo použí- vanou vodou. Proto jsou tyto práce velmi náročné a stálé srovnávání se slepými vzorky je naléhavým příkazem pro správné výsledky.

K odstraňování makrokomponenty se obvykle nehodí *reakce srážecí*. Jsou však užitečné pro zachycování a oddělování mikrokomponenty. Např. stopy cesných solí koprecipitují kvantitativně při srážení berlínské modři [876]. Soli indité lze i z velmi zředěných roztoků srážet společně se siričkem rtuťnatým v kyselém prostředí siro- vodíkem, i když samotný siriček inditý se z kyselého roztoku nesráží. Když makro- komponenta nepatří do sirovodíkové skupiny, lze ji touto cestou snadno oddělit. Také pro dokazování stop zinku v kobaltu nebo niklu lze použít koprecipitaci na sraženinu siričku rtuťnatého.

Pro odstraňování makrokomponenty jsou vhodné *elektrolytické metody*, když mikrokomponenta patří podstatně elektronegativnějším prvkům. Tak můžeme elek- trolysou oddělit měď od stop india, které zůstává v roztoku. Elektrolytické metody jsou vhodné v některých případech také k oddělení a koncentrování mikrokomponent s následnou polaroskopickou [939] nebo spektrografickou analýsou.

V analýze stopových látek má hojně použití také převádění komponent *do plynného stavu*. Kyselinu křemičitou nebo fluorid lze oddělit jako těkavý fluorid křemičitý, arsen při Marshově-Liebigově zkoušce jako arsenovodík, stopy rtuti v rudách lze vydestilovat při žihání rozmělněného vzorku s chromanem olovnatým, který přemění ostatní kovy v netěkavé kysličníky.

Některá dokonalá dělení umožňují *extrakční metody*. Chlorid zlatitý lze extra- hovat z prostředí 20% HCl etherem, a tak jej oddělit od ostatních chloridů, s výjimkou Fe^{III} , Ga^{III} , Tl^{III} , As^{III} , Sb^{III} , Sn^{IV} , které rovněž tvoří chlorokyseliny přecházející do etherické vrstvy.

V poslední době mají velký význam pro dokazování stopových látek a četná dělení makro- a mikrokomponent *chromatografické metody*. Pomocí ionexů a velmi citlivých radiometrických měření frakcionovaných eluátů se určují i nepatrné stopy štěpných produktů, které jsou svým množstvím daleko mimo dosah chemických metod. Pro stanovení stopových sloučenin jsou nejvhodnější fyzikální metody [917].

Při práci s velmi zředěnými roztoky je důležitým faktorem *adsorpce iontů na skle nádob*. Amorfni kysličník SiO_2 na povrchu skla se částečně hydratuje a působí

jako katex zadržující kationty. V kyselém roztoku se adsorbují převážně vodíkové ionty a kationty se z povrchu skla vytěsňují podobně jako při převádění katexu do H-cyklu. Adsorpční výměna probíhá však velmi zvolna, rovnovážné stavy se ustalují na povrchu skla na rozdíl od běžných katexů až po několika dnech.

Adsorpce na povrchu skla mohou vést k úplné ztrátě mikrokomponenty, když nebylo dodrženo správné pH roztoků a také k zavlečení jiné mikrokomponenty elucí ze skla nádob.

V. SELEKTIVNÍ REAKCE

V přehledu selektivních reakcí se přidržíme pořadí prvků podle skupin periodické soustavy. Její zákonitosti jsou dokonale známe, a když potřebujeme vyhledat selektivní reakce některého z iontů, je periodická soustava nejlepším vodítkem. Různé ionty téhož prvku mohou patřit do různých skupin analytických, jak je shrnujeme při skupinových reakcích. Selektivní reakce všech běžných iontů téhož prvku uvádíme však pohromadě, bez ohledu na to, jde-li o kationty nebo anionty. Jejich vzájemné přechody bývají často snadné. Již acidita a koncentrace roztoků rozhodují někde o tom, jsou-li v roztoku převážně kationty nebo anionty přechodných prvků. V roztocích arsenitanů můžeme sirovovodíkem srážet kationty As^{3+} , dusičnanem stříbrným anionty AsO_3^{3-} . U komplexních sloučenin jsou přechody aniontů a kationtů téhož prvku velmi časté.

Z těchto důvodů nepokládáme za vhodné uvádět selektivní reakce kationtů a aniontů jako samostatné skupiny a popisujeme u reakcí chromu jak reakce Cr^{3+} , tak reakce CrO_4^{2-} . V tom se podstatně odlišuje přehled selektivních reakcí od přehledu reakcí skupinových, kterými shrnujeme příbuzné ionty v analytické skupiny a kde povaha kationtů nebo aniontů je podkladem těchto skupin.

Za těchto složitých poměrů můžeme podle příkladu anorganických učebnic [222] zahrnovat do skupiny kovů prvky s převážně kovovými vlastnostmi, do skupiny nekovů prvky s převážně nekovovými vlastnostmi (viz periodickou soustavu, tab. 20) nebo postupovat po skupinách periodické soustavy, v nichž kovové vlastnosti se směrem k těžším prvkům zesilují, ale v následující skupině přecházíme opět k prvkům s méně vyslovenými kovovými vlastnostmi nebo přímo k nekovům. Po olovu ve skupině IVb začíná skupina Vb typickým nekovem dusíkem a končí vizmutem, po němž následuje v VI. skupině kyslík se skupinou chalkogenů, u nichž nekovové vlastnosti daleko převládají. Pro přehled selektivních reakcí není však tento postup po skupinách žádnou překážkou.

1. Vodík

V periodické soustavě má vodík zvláštní postavení. Je to bezbarvý nepáchnoucí plyn, velmi lehký ($h = 0,0695$); zapálen hoří namodralým plamenem, se vzduchem dává třaskavou směs.

Zkoušený plyn zavádíme do obrácené zkumavky a po jejím naplnění přiblížíme zkumavku dolním koncem k plameni. Směs vodíku se vzduchem prudce shoří za „štěknutí“, čistý vodík shoří klidněji.

Při vedení suchého plynu přes mírně žhavený kysličník měďnatý pozorujeme za přítomnosti vodíku redukci kysličníku na kovovou měď a vzniká voda, která je důkazem, že plyn obsahoval vodík nebo vodíkaté sloučeniny.

Při tlaku několika mm Hg vykazuje vodík ve spektru výbojky nejjasnější červenou čáru 656 m μ , při nižších tlacích převládá modrozelená čára 486 m μ , podle nichž identifikujeme přítomnost vodíku.

Ve vodě se vodík velmi málo rozpouští. Při 18°C a 1 atm se rozpouští v 1 litru vody 18,5 ml vodíku. Dobře se rozpouští v kovech platinové skupiny, kovové paladium rozpouští až 900násobný objem vodíku. Na tyto roztoky můžeme pohlížet jako na slitiny s kovovým vodíkem [221], který je velmi reaktivní.

Při protolyse kyselin v roztocích se odštěpený proton solvatuje na kation, určující aciditu roztoků. Ve vodných roztocích vznikají hydroniové ionty H₃O⁺, které se tvoří také autoprotolysou vody v koncentraci 10⁻⁷ mol/l. Přítomnost i koncentraci H₃O⁺ iontů určujeme *neutralizačními indikátory*, které dovedou indikovat i nepatrné koncentrace H₃O⁺ v alkalických roztocích. Zbarvení lakmusového papírku je závislé na větší nebo menší koncentraci hydroniových iontů. Pro kyslejší roztoky je vhodná barevná změna methylovaného, pro alkaličtější fenolftaleinu.

V *organických sloučeninách* je vodík vázán kovalentně a hydroniové ionty ve vodných roztocích mohou tvořit pouze vodíky odštěpitelné jako protony. Většina organických sloučenin obsahuje vodík, takže potřeba jeho dokazování je zcela výjimečná. Při spalování vzorku (vysušeného při 105°C) s kysličníkem měďnatým nebo katalytickým spalováním vzniká voda, která se kondensuje v kapičkách na chladnějších místech trubice. Rozprášením jemně práškovitého manganistanu draselného se kapičky vody zbarvují a jsou tak viditelnější.

Přímý důkaz konstitučně vázaného vodíku lze v některých případech provést tavením vysušené organické látky s práškovým a bezvodým siřičitanem nebo thiosíranem sodným, při čemž uniká charakteristicky páchnoucí sirovodík [881]. Při reakci je důležité redukční působení uhlíku, takže u těkavých sloučenin (ethery, alkoholy) a u těžko spalitelných sloučenin (naftalen, anthracen, parafiny) tato reakce selhává.

Poznámka: Deuterium a tritium se chemicky chovají stejně jako vodík, podstatně se však odlišují fyzikálními konstantami.

2. Alkalické kovy

Li, Na, K, Rb, Cs

Alkalické kovy jsou měkké, na řezné ploše stříbrolesklé. Na vzduchu rychle nabíhají vrstvičkou hydroxydu, ztrácejí lesk, šednou a přecházejí ve žlutavě šedý povrchový povlak, který podle podmínek uchovávání dostupuje různé hloubky.

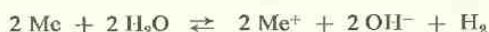
Nejměkčí je cesium, které má konsistenci měkkého vosku, směrem k lithiu tvrdost alkalických kovů vzrůstá, rovněž jejich body tání. V opačném směru roste jejich hustota, která je nejmenší u lithia, pokládaného za nejlehčí kov vůbec.

Tabulka 28

	Li	Na	K	Rb	Cs
tvrdost	0,6	0,4	0,5	0,3	0,2
b. t.	179	97,9	63,5	39	28,45
μ^{20}	0,53	0,98	0,86	1,53	1,87

Uchováváme je pod petrolejem nebo ligroinem, kde pouze lithium plave na hladině, protože má malou hustotu. Před použitím odkrojíme povrchový povlak nožem a očištěný kov vysušíme filtračním papírem.

Alkalické kovy jsou silná redukovačla, jejich normální redoxní potenciály jsou v mezích $-2,7$ až $-3,0$ V. Souvisí to se snadnou ztrátou vnějšího elektronu a utvořením stabilního iontu. Proto jsou alkalické kovy velmi reaktivní, snadno rozkládají vodu i v alkalickém prostředí. Rozklad vody probíhá nejlidněji u lithia, u sodíku je bouřlivější, u draslíku ještě prudší a u cesia probíhá přímo explosivně. Vznikají při tom alkalické hydroxydy a vodík:



Reakce je silně exotermická. Alkalický kov se uvolněným teplem roztaví a vznikající vodík se vznítí za explose. Proto při rozpouštění alkalických kovů ve vodě je třeba krajních bezpečnostních opatření!

Roztoky alkalických hydroxydů jsou silné zásady. Menší zásaditost hydroxydu lithného je uváděna v souvislost s malým atomovým objemem Li^+ [222].

Zapálením na vzduchu alkalické kovy prudce shoří barevným plamenem a vznikají kysličníky nebo peroxydy (Li_2O , Na_2O_2 , K_2O_2 , Rb_2O_2 , Cs_2O_2). V roztoku tvoří stabilní jednomocné ionty Me^+ s elektronovou konfigurací vzácných plynů:

Li^+	2,
Na^+	2, 8
K^+	2, 8, 8
Rb^+	2, 8, 18, 8
Cs^+	2, 8, 18, 18, 8

Sloučeniny jsou iontové a rozpustné ve vodě, s výjimkou méně rozpustných solí lithných LiF , Li_2CO_3 , Li_3PO_4 , které připomínají soli alkalických zemin. Uhličitany alkalických kovů jsou velmi stálé sloučeniny, ve vodném roztoku jsou silnými zásadami. Alkalické kovy netvoří anionty, rovněž nemají snahu tvořit stabilní komplexní ionty. Předpokládáme sice jejich hydrataci ve vodném roztoku a krystalovou vodu alkalických solí připisujeme koordinační vazbě na kation, v roztocích však jednotlivých

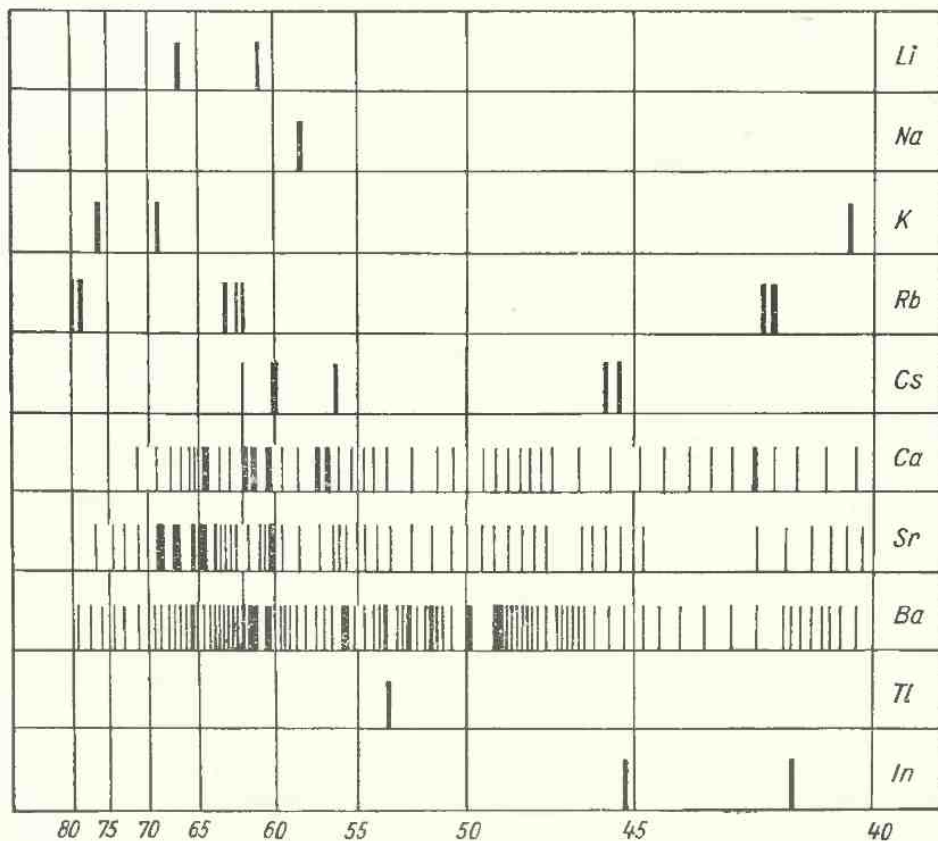
a stabilních komplexních iontů alkalických kovů, až na malé výjimky, prakticky nemáme.

Ionty alkalických kovů barví charakteristicky plamen a ve spektru snadno zjistíme hlavní čáry jednotlivých iontů.

Tabulka 29

Ion	Zbarvení plamene	Hlavní čáry spektra $m\mu$
Li^+	karmínové	670,0
Na^+	žluté	589,6; 589,0
K^+	světle fialové	769,9; 766,5; 404,7
Rb^+	červenofialové	421,6; 420,2
Cs^+	azurově modré	459,3; 455,5

K spektroskopickému důkazu postačí jednoduchý příruční spektroskop a k excitaci teplota Bunsenova kahanu. Spektrální důkaz alkalických kovů i v jejich směsích je velmi spolehlivý. Proto kontrolujeme chemické reakce souběžnou zkouškou v plameni a ověřujeme spektroskopicky.



Obr. 36. Plamenná spektra.

Ionty Na^+ a K^+ jsou v přírodě hojně rozšířeny, často se také setkáváme s Li^+ , zvláště v minerálních vodách. Karlovarská voda obsahuje 2,34 mg Li^+ v 1 litru. Ionty Rb^+ a Cs^+ jsou vzácnější, v mořské vodě bylo nalezeno jen 120 μg Rb^+ a 0,5 μg Cs^+ v 1 litru. *)

3. Reakce Li^+

Soli lithné se liší od solí ostatních alkalických kovů malou rozpustností fosforečnanu, uhličitanu a fluoridu lithného. Chlorid lithný je na rozdíl od ostatních alkalických chloridů rozpustný v bezvodých organických rozpouštědlech (v ethylalkoholu, amylalkoholu, v acetonu a ve směsi stejných dílů alkoholu a etheru). Rozpouští se také ve vroucím pyridinu. Uhličitan Li_2CO_3 se žháním mění na kysličník Li_2O podobně jako uhličitaný alkalických zemin.

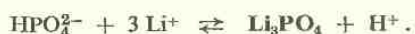
1. *Barvení plamene a spektrální důkaz Li^+ .* Ion Li^+ barví plamen karmínově červeně. Soli lithné jsou těkavější než sodné nebo draselné, takže zbarvení pozorujeme hned po vnoření vzorku do plamene, a potom se teprve překrývá žlutým zbarvením sodíkovým.

Činidlo: Konc. kyselina chlorovodíková.

Provedení: Kapku roztoku nebo zrnko pevného vzorku okyselíme kapkou konc. kyseliny chlorovodíkové a vnoříme do povrchové dolní oblasti nesvítivého plamene. Za přítomnosti Li^+ pozorujeme zášlehy karmínového zbarvení, při větších koncentracích se plamen zbarví karmínově. Ručním spektroskopem rozpoznáme spolehlivě přítomnost Li^+ vedle jiných iontů barvících plamen podle hlavní čáry 670,0 m μ . Spektrální důkaz Li^+ je specifický a citlivý.

Červené zbarvení, které dávají ionty Sr^{2+} , můžeme zeslabit přidáním síranu amonného, který utvoří málo rozpustný a netěkavý síran strontnatý.

2. *Fosforečnan sodný* dává bílou krystalickou sraženinu Li_3PO_4 ,



Sraženina je rozpustná v kyselinách, a proto při reakci vznikající aciditu roztoku musíme odstranit přidáním amoniaku.

Činidla: 0,1N- Na_2HPO_4 ,

2N- NH_4OH ,

96% ethylalkohol.

Provedení: K 1 ml roztoku vzorku o neutrální reakci přidáme 1 ml roztoku fosforečnanu a zalkalisujeme amoniakem do zřetelného zápachu. Za přítomnosti Li^+ vzniká bílá krystalická sraženina. Zahřátím nebo přidáním alkoholu se citlivost reakce zvyšuje. Nesmíme však použít více alkoholu než 1 ml, protože v koncentro-

*) K alkalickým kovům patří také francium (Fr) o at. č. 87, které bylo připraveno uměle. Má poločas rozpadu jen 21 minut a přechází za β -záření na aktinium C.

vanějším alkoholu se vylučuje samotné činidlo. Po přidání alkoholu se vylučuje z počátku sirupovitá sraženina, která časem, rychle při zavaření roztoku, přechází v krystalickou.

$$pD = 5,3.$$

Při mikroskopické reakci pozorujeme rhombické hvězdice Li_3PO_4 . Fosforečnan lithný se liší od fosforečnanu hořečnatého a od fosforečnanů jiných alkalických zemin tím, že při zahřívání taje.

Reakci ruší přítomnost Mg^{2+} a všech ostatních kationtů, které tvoří nerozpustné fosforečnany. Lze je z největší části odstranit 8-hydroxychinolinem v amoniakálním prostředí.

3. *Hlinitan sodný nebo draselný* dává se solemi lithnými nerozpustnou a krystalickou sraženinu $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7$ [223]. Rozpustnost sraženiny je řádově stejná jako u štavelanu vápenatého ($1,2 \cdot 10^{-4}$ g-ekv./l).

Činidlo: a) 0,1N- AlCl_3 se přemění na $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ přidáním 2N-NaOH po kapkách až do vzniku čirého roztoku.

b) 2N-NaOH.

Provedení: 1 ml roztoku mírně zalkalisujeme hydroxydem sodným a přidáme asi 1 ml roztoku hlinitanu. Za přítomnosti Li^+ vzniká krystalická sraženina, která se nerozpouští ani ve velkém přebytku hydroxydu sodného.

Neruší ani velký přebytek K^+ , Na^+ .

4. *Jodistan železitodraselný* sráží soli lithné jako žlutavou sraženinu $\text{LiKFe}(\text{IO}_6)$ [224].

Činidlo: a) 2 g KIO_4 se rozpustí v 10 ml čerstvě připraveného 2N-KOH, roztok se zředí vodou na 50 ml, přidají se 3 ml 10% FeCl_3 a doplní 2N-KOH do 100 ml.

b) Nasycený roztok chloridu sodného.

Provedení: Ke kapce neutrálně nebo alkalicky reagujícího roztoku vzorku v mikrozkuhavce se přidá kapka roztoku NaCl a 2 kapky roztoku jodistanu. Současně se srovnávacím slepým vzorkem se mikrozkuhavka vnoří na několik vteřin do vodní lázně 45–50°C teplé. Za přítomnosti Li^+ vzniká žlutavě bílý zákal až sraženina.

$$pD = 5,7.$$

Neruší: K^+ , Na^+ , Rb^+ , Cs^+ (ani v nadbytku).

Ruší: NH_4^+ a dvojmocné kovy. Amonium se odstraňuje ze vzorku povařením s hydroxydem sodným, dvojmocné kovy se vysrážejí 8-hydroxychinolinem.

5. *Dělení Li^+ od ostatních alkalických iontů* lze založit na rozpustnosti chloridu lithného v ethylalkoholu a ve směsi alkoholu s etherem nebo na rozpustnosti v horkém pyridinu.

Provedení: Roztok chloridů se odpaří do sucha a extrahuje alkoholem. Rozpustí se všechny LiCl vedle menšího množství NaCl a NH_4Cl . Alkoholický roztok chloridů se odpaří do sucha a znovu se extrahuje pouze LiCl směsí alkoholu a etheru (1 : 1). Roztok se zkouší na barvení plamene nebo odparek rozpuštěný ve vodě se zkouší fosforečnanem sodným.

Také opětovanou extrakcí vroucím pyridinem, bezvodým acetonem, *isobutyl*-alkoholem nebo *isoamyl*alkoholem se vylouží ze suchých chloridů alkálií pouze LiCl.

Další reakce Li^+

Uhličitan amonný sráží koncentrované roztoky Li^+ . Reakce lze použít mikroskopicky, tvoří se jehlice až hexagonální hvězdičky o $pD = 4$. Neruší ionty alkalických kovů, ruší ionty alkalických zemin.

Stearan amonný v nasyceném roztoku sráží objemnou sraženinu v roztocích LiCl v amylalkoholu [225].

Urotropin za přítomnosti kyanoželeznatanu draselného dává s Li^+ žluté krystalky pro citlivou reakci mikroskopickou [226].

Octan uranylu dává za přítomnosti rozpustných zinečnatých solí zelenavě žlutou krystalickou sraženinu $\text{LiZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

8-Hydroxychinolin dává s Li^+ ve slabě alkalickém prostředí zelenou fluorescenci, soli ostatních alkalických iontů nefluoreskují.

Přímý důkaz: Podle karmínového zbarvení plamene a spektroskopicky.

4. Reakce Na^+

Sodné soli jsou rozpustné ve vodě. Analyticky se využívá menší rozpustnosti antimoničnanu sodného (0,060 g/100 ml) a uranylacetátu zinečnatosodného nebo hořečnatosodného (3,5 g/100 ml).

Soli sodné *barví plamen* intenzivně žlutě; ve spektru přísluší sodíku velmi intenzivní dvojité D-čára 589,6 a 589,0 m μ . Reakce je neobyčejně citlivá, k barvení plamene stačí mizivé stopy Na^+ . Citlivost spektroskopického důkazu přesahuje mez koncentrace obecného rozšíření Na^+ , takže reakce je analyticky nesnadno použitelná. Podle sodíkových D-čar, které pozorujeme ve spektru každého plamene, adjustujeme stupnice ručních spektroskopů. Na podstatný obsah Na^+ ve vzorku lze soudit pouze tehdy, jsou-li D-čáry velmi intenzivní. I plamen se barví žlutě již nepatrnými stopami (0,001 μg) sodných solí, které jsou častou znečištěninou. Když intenzita zbarvení je taková, že oranžový roztok dvojchromanu draselného se jeví v zatemněné místnosti vedle žlutého plamene zdánlivě bezbarvým, je sodík podstatnou součástí vzorku.

1. *Antimoničnan draselný* sráží neutrální nebo slabě alkalické roztoky sodných solí jako bílou krystalickou sraženinu antimoničnanu sodného $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$.

Činidlo: Připraví se za tepla nasycený roztok antimoničnanu draselného a po zchladnutí se nerozpustný zbytek odfiltruje.

Provedení: K 1 ml neutrálního nebo slabě alkalického roztoku vzorku, který nesmí obsahovat NH_4^+ , Li^+ ani ionty alkalických zemin, se přidá 1 ml roztoku činidla a třením stěn skleněnou tyčinkou se roztok vymaní ze stavu přesycení. Za přítomnosti Na^+ se zvolna vyvíjí zrnitě krystalická bílá sraženina.

$$pD = 4,4.$$

Již ze slabě kyselých roztoků se při reakci vylučuje amorfni bílá sraženina kyseliny antimonické, která vede k častým omylům. K jejímu vyloučení postačí již acidita solí amonných, které proto musí být předem odstraněny.

Omylu se vyhneme, když si pečlivě všimneme *neutrální reakce* vzorku a *zrnitého* nebo *amorfního vzhledu sraženiny*. Pod mikroskopem mají tetragonální krystalky $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ čočkovitý tvar a jsou snadno rozeznatelné od amorfni sraženiny kyseliny antimonické.

Ionty Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} a Li^+ se rovněž činidlem srážejí. Sůl lithná je krystalická a velmi podobná sodné soli.

2. *Octan uranylozinečnatý* dává málo rozpustnou, světle žlutou a krystalickou sodnou sůl $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, které lze použít při srážecí i při mikroskopické reakci na Na^+ [227].

Činidlo: Za horka nasycený roztok octanu uranulu v 1N- CH_3COOH a nasycený roztok octanu zinečnatého v 1N- CH_3COOH se smíchají ještě za tepla v poměru 1 : 1, po zchladnutí se přidá několik kapek 0,1N- NaCl a po 24 hodinách se odfiltruje sraženinka sodné soli. Roztok činidla pak představuje současně nasycený roztok sodné soli.

Provedení: Ke kapce neutrálního roztoku vzorku (neutralisujeme amoniakem nebo ZnO) se přidá několik kapek činidla a promíchá skleněnou tyčinkou. Za přítomnosti Na^+ vzniká žlutý zákal až žlutá krystalická sraženina, dobře patrná proti černému pozadí.

$$pD = 4,6.$$

Při mikroskopické reakci odpaříme kapku neutrálního vzorku do sucha, přidáme 1–2 kapky činidla a pozorujeme za přítomnosti Na^+ velké žluté krystalky oktaedrického vzhledu.

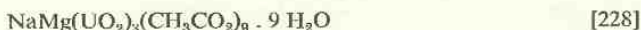
$$pD = 4,9.$$

Neruší K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , je-li jejich koncentrace menší než 5 g v 1 litru, a Li^+ při koncentraci menší než 1 g v litru.

Při *kapkování na papíře* sledujeme *intenzivní fluorescenci sodné soli*. Na tvrzený filtr dáme kapku vzorku, vysušíme a potom přidáme 2 kapky činidla. V u. f. světle porovnáváme fluorescenci skvrny se sousední skvrnou slepého vzorku. Ruší hlavně PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} a MoO_4^{2-} , jejichž uranylové soli rovněž intenzivně fluoreskují. Fluo-

rescence ostatních solí uranylových je za těchto podmínek jen nepatrná a nepřekáží důkazu Na^+ , takže snadno rozpoznáme přítomnost Na^+ vedle K^+ , Ca^{2+} aj.

3. *Octan uranylohořečnatý* dává podobnou reakci jako předcházející činidlo, vylučuje se málo rozpustná, krystalická sodná sůl:



Činidlo: a) 10 g octanu uranylu se rozpustí v 6 g led. kyseliny octové a doplní vodou na 100 ml.

b) 33,3 g octanu hořečnatého a 10 g led. kyseliny octové se doplní vodou do 100 ml. Oba roztoky se smíchají a po několika hodinách se filtrací odstraní popř. vyloučené stopy sodné soli.

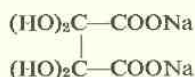
Provedení: Ke 2–3 ml vzorku se přidá 10 kapek činidla, popř. se citlivost reakce zvýší přidáním stejného objemu alkoholu. Na vznik sraženinky nutno čekat aspoň 10 minut, protože roztoky se snadno přesycují. Třením stěn skleněnou tyčinkou nebo naočkováním stopou pevného uranylacetátu hořečnatosodného vymaníme roztok ze stavu přesycení. Nevznikne-li sraženina, je možno počítat s nepřítomností Na^+ v roztoku.

Při mikroskopické reakci pozorujeme žluté oktaedry a tetraedry. Citlivost reakce je řádově stejná jako u reakce předcházející.

Reakce sub 2. a 3. mají velký význam proto, že není nutno z roztoku odstraňovat soli hořečnaté, pravidelně provázející při dělení skupin ionty alkalických kovů.

Také uranylacetáty sodné s jinými ionty než Mg^{2+} a Zn^{2+} jsou málo rozpustné, např. $\text{NaMn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_9 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaNi}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_9 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ aj. [229].

4. *Draselná sůl kyseliny dihydroxyvinné* dává za studena (0°C) sraženinku méně rozpustné soli sodné [230]:



Činidlo: Čerstvě připravený nasycený roztok draselné soli kyseliny dihydroxyvinné.

Provedení: K neutrálnímu roztoku vzorku (1 ml) přidáme 1 ml činidla, ochladíme zkumavku ledovou tříští. Za přítomnosti Na^+ vzniká bílá krystalická sraženina sodné soli.

$$pD = 3,2.$$

Neruší Mg^{2+} , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , ruší Li^+ .

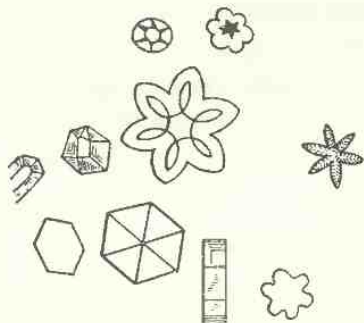
Další reakce Na^+

Samotný *octan uranylu* dává při mikroskopické reakci se solemi sodnými tetraedry $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ o značné světelné lomivosti [231]. Reakce o $pD = 4$ nemá velkou selektivnost.

Kyselina fluorokřemičitá nebo *fluorokřemičitan amonný* tvoří charakteristické krystalky sodné soli v podobě šesticípých roset (obr. 37) o citlivosti $pD = 2,8$ pro mikroskopickou reakci [232].

Nitritovizmutitan cesný dává světle žlutou krystalickou sodnou sůl o složení $5 \text{ Bi}(\text{NO}_2)_3 \cdot 6 \text{ NaNO}_2 \cdot 9 \text{ CsNO}_2$, pro mikroskopickou reakci o $pD = 4$ [233]. Neruší K^+ , ruší však ostatní kationty včetně NH_4^+ , Li^+ , Rb^+ , Cs^+ .

Kyselina α -methoxyfenyloctová tvoří velmi nerozpustnou sodnou sůl složení $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{COONa} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{COOH}$, která se vylučuje po přidání alkoholického roztoku tetramethylamoniové soli činidla k neutrálnímu vodnému roztoku vzorku. Reakce dovoluje důkaz Na^+ za přítomnosti NH_4^+ , Li^+ , K^+ , Mg^{2+} a jiných kationtů [890].



Obr. 37. Krystalky Na_2SiF_6 .

Přímý důkaz Na^+ : K neutrálnímu nebo slabě kyselému roztoku vzorku přidáme za míchání tolik práškovitého kysličníku hořečnatého, až se přestane rozpouštět a pozorujeme na hladině bílý prášek nerozpuštěného kysličníku. Povařením směsi vysrážíme rušící kationty těžkých kovů, sraženinu odstředíme a v roztoku dokazujeme ionty Na^+ reakcí s octanem uranylohořečnatým nebo uranylozinečnatým. V témž roztoku můžeme dokazovat ionty K^+ , popř. také Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} . Za přítomnosti solí amonných vaříme směs s kysličníkem hořečnatým až do vypuzení amoniaku (10 minut).*)

5. Reakce K^+

Kation K^+ je bezbarvý a draselné soli jsou většinou rozpustné ve vodě. Málo rozpustné jsou soli: KClO_4 , K_2PtCl_6 , $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, některé komplexní sloučeniny a z organických solí dipikrylaminan draselný a draselná sůl kyseliny tetrafenylborité. Často se používá při dokazování K^+ rozdílů v rozpustnosti solí draselných a sodných v alkoholu.

Ionty K^+ mají mnoho reakcí společných s ionty Rb^+ a Cs^+ a celá tato skupina má mnoho společných reakcí s ionty NH_4^+ . Proto musíme vždycky při zkoušení chemickými reakcemi na K^+ odstraňovat z roztoku soli amonné, nejlépe odpařením do sucha a odkouřením solí amonných na vzdušné lázni.

1. *Barvení plamene a spektrální důkaz K^+* . Těkavé soli draselné barví plamen světle fialově. I malé množství solí sodných překrývá intensivním žlutým plamenem zbarvení draslíkové, a proto musíme pozorovat plamen modrým kobaltovým sklem,

*) Další postupy pro dokazování Na^+ jsou uvedeny u přímých důkazů K^+ .

kteřé pohlcuje žluté paprsky. Ve spektru jsou nejdůležitější dvě červené čáry 769,9 a 766,5 m μ a fialová čára 404,7 m μ , kterou pozorujeme jen při větší intenzitě zbarvení.

2. *Hexanitritokobaltitan sodný* sráží v neutrálním nebo ve slabě kyselém prostředí žlutou krystalickou sraženinu $K_2Na[Co(NO_2)_6] \cdot H_2O$ [234]. Poměr $K : Na$ ve sraženině může kolísat tvorbou $KNa_2[Co(NO_2)_6]$ a $K_3[Co(NO_2)_6]$ podle podmínek srážení.

Činidlo: Čerstvě připravený roztok 0,5 g $Na_3[Co(NO_2)_6]$ ve 3 ml vody.

Provedení: Alkalický roztok vzorku slabě okyselíme kyselinou octovou, silně kyselý roztok vzorku převedeme do slabě kyselé reakce rozpuštěním malého množství pevného octanu sodného.

K 1 ml roztoku přidáme 1 ml činidla a protřepeme. Za přítomnosti K^+ vzniká žlutá krystalická sraženina.

$pD = 5,7$.

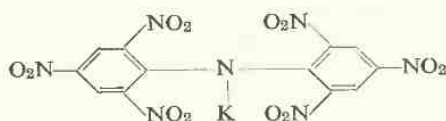
Při kapkování na desce je $pD = 4,2$.

Pro mikroskopickou reakci přidáme ke kapičce roztoku kapku alkoholu a kapku činidla a pozorujeme okamžitý vznik žlutých krystalků. $pD = 5,2$.

Podobnou sraženinu dávají: NH_4^+ , Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ a některé kationty těžkých kovů. Soli amonné možno odstranit odkouřením, kationty těžkých kovů nutno předem oddělit nebo maskovat s EDTA před přidáním činidla.

Ruší přítomnost NO_3^- . Minerální kyseliny sraženinu rozkládají, silné alkálie vylučují hnědou sraženinu $Co(OH)_3$, takže reakce vyžaduje prostředí zřed. kyseliny octové. Reakce má hlavní význam pro *dokazování K^+ za přítomnosti Na^+* , které neruší ani v přebytku.

3. *Dipikrylaminan sodný* (sodná sůl hexanitrodifenylaminu) dává krystalickou a málo rozpustnou draselnou sůl, zbarvenou oranžově červeně [173].



Činidlo: 0,2 g hexanitrodifenylaminu se rozpustí ve 2 ml 1N- Na_2CO_3 a k roztoku se přidá 20 ml vody. Jako činidla lze také použít hořečnaté soli dipikrylaminu, kterou připravíme rozpuštěním $MgCO_3$ v roztoku hexanitrodifenylaminu.

Provedení: K 1 ml neutrálního roztoku vzorku přidáme 1 ml činidla. Za přítomnosti K^+ vzniká okamžitě oranžově červená, hedvábně lesklá sraženina.

$pD = 4$.

Při kapkování na papíře dáme nejprve na kapku vzorku kapku činidla, a potom skvrnu vymyjeme několika kapkami 2N-HCl. Oranžová sodná sůl se tím rozloží, kdežto vyloučená draselná sůl zůstane na papíře v podobě oranžové skvrny.

$pD = 4$.

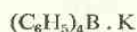
Pro mikroskopickou reakci odpaříme kapku vzorku do sucha, přidáme kapku činidla a pozorujeme při větší koncentraci K^+ okamžitý vznik krystalických shluků, při menší koncentraci zvolna se vyvíjející dokonale hexagonální krystalky.

$pD = 5,7$.

Podobně reagují s činidlem NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Be^{2+} , Zr^{4+} . Reakci nepřekáží přítomnost Na^+ , Mg^{2+} , jejich soli jsou rozpustnější než sůl draselná.

Sraženina draselné soli se nevyklučuje z kyselého prostředí, v němž činidlo není ve stavu aciformy. Po vyloučení se však stává nerozpustnou ve zřed. minerálních kyselinách.

4. *Tetrafenylboritan sodný* dává velmi nerozpustnou sůl draselnou [235]:



Činidlo: 3% roztok sodné soli ve vodě se slabě zalkalísuje hydroxydem sodným.

Provedení: Roztok vzorku se slabě okyselí kyselinou octovou (na 0,1–0,5% roztok CH_3COOH) a k 1 ml roztoku se přidá 1 ml činidla. Za přítomnosti K^+ bílá krystalická sraženina.

Podobně reagují NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , které tvoří rovněž nerozpustné sloučeniny. Soli amonné možno předem odstranit odkouřením.

Nepřekáží přítomnost ani velkých přebytků Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , ClO_4^- .

Činidlo se dobře uplatňuje také pro gravimetrické stanovení K^+ [236] i pro metody odměrné [237].

Další reakce K^+

Reakce *hexanitritokobaltitanu sodného* se stává citlivější za přítomnosti *dusičnanu stříbrného*, tvoří se méně rozpustná sůl $K_2Ag[Co(NO_2)_6]$ [238]. Ke kapce neutrálního nebo kyselinou octovou slabě okyseleného roztoku vzorku se přidá kapka 0,05% roztoku $AgNO_3$ a zrnko pevného hexanitritokobaltitanu sodného. Za přítomnosti K^+ vzniká žlutý zákal až sraženina o $pD = 5,7$. Podobně reagují NH_4^+ , Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , které tvoří rovněž nerozpustné soli. Jako činidlo na K^+ se užívá také nasycený roztok *hexanitritokobaltitanu olovnatosodného*, který dává v prostředí zřed. kyseliny octové oranžově žlutou, málo rozpustnou sraženinu $KPb[Co(NO_2)_6]$, při malých koncentracích zelenavě žluté krystalky.

Hexanitritokobaltitan olovnatosodný tvoří pěkně krystalující draselnou sůl $K_2Pb[Co(NO_2)_6]$, velmi vhodnou pro mikroskopickou reakci [244]. Kapka vzorku se odpaří na podložním sklíčku do sucha, odparek se rozpustí v kapce 0,1N-HCl, přidá se krystalek *dusičnanu olovnatého* a *dusičnanu kobaltnatého* a 1–2 kapky nasyc. roztoku *dusitanu sodného*. Po smíchání se za přítomnosti K^+ vylučují černé kubické krystalky $K_2Pb[Co(NO_2)_6]$. $pD = 4,8$. Reakce má význam pro dokazování K^+ vedle iontů alkálií, protože Li^+ , Na^+ , Rb^+ , a Cs^+ neruší. Ruší však

NH_4^+ a alkalické zeminy. Podobné krystalky tvoří také hexanitritomědnatan olovnatodraselný, $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$, používaný rovněž pro mikroskopickou reakci [245].

Kyselina chloroplaticitá dává žlutou krystalickou sraženinu K_2PtCl_6 . Její vyloučení se usnadňuje třením stěn zkumavky skleněnou tyčinkou, zahuštěním roztoku nebo přidáním alkoholu. Reakce má význam hlavně mikroskopický, chloroplaticitan draselný krystaluje ve žlutých osmistěnech. Soli amonná, rubidná a cesná dávají však podobné krystalky, jodidy reakci ruší. Neruší přítomnost Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} . V alkoholu je draselná sůl nerozpustná, sodná sůl se v alkoholu snadno rozpouští. Reakci lze provést i v prostředí zřed. kyseliny chlorovodíkové. Pro mikroskopickou reakci je $pD = 3,3$.

Kyselina fluorokřemičitá sráží bílý rosolovitý fluorokřemičitan draselný, špatně rozpustný ve vodě i ve zředěných kyselinách, nerozpustný v 50% alkoholu. Krystalickou sraženinu dostaneme při odpaření kapky na podložním sklíčku (potaženém kolodiem) s kyselinou fluorokřemičitou. Tvoří se mikroskopické krychličky a osmistěny (Bořický). Reakce není sice citlivá, ale je důležitá při dokazování K^+ v křemičitanech, jejichž rozmělněný prášek prostě odpařujeme s kyselinou fluorovodíkovou.

Kyselina chloristá sráží bílý krystalický chloristan draselný [239]. V 1 litru vody se rozpouští při $0^\circ C$ 7 g $KClO_4$, při $100^\circ C$ 182 g $KClO_4$. Citlivost zkumavkové reakce je malá. Větší citlivosti se dosahuje chloristanem zinečnatým jako činidlem. Rozpustnost chloristanu draselného lze snížit přidáním alkoholu. Podobně reagují NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , neruší Li^+ , Na^+ , Tl^+ . $pD = 3,2$.

Roztok *kyseliny fluoroborité*, HF_4 , v 50% alkoholu dává krystalickou sraženinu KBF_4 . Nereagují soli hořečnaté, sodné, amonné. Fluoroboritan draselný krystaluje v podobě rhombických prismatic, vhodných pro mikroskopii.

Thiosulfátovizmutitan sodný dává v alkoholickém prostředí žlutou sraženinu draselné soli $K_3[Bi(S_2O_3)_3]$ (Carnotova reakce) [242]. $pD = 5,1$.

Činidlo pro mikrorakci: K jedné kapce 0,5N- $Bi(NO_3)_3$ se přidají 3 kapky 0,5N- $Na_2S_2O_3$ a 5 ml absolutního alkoholu. Vznikne-li zákal, rozpustí se kapkou vody. Bílé sraženiny dávají také soli barnaté, strontnaté a lithné, nesrážejí se soli vápenaté, hořečnaté, amonné a sodné.

Světle fialový roztok *thiosulfátokobaltitanu sodného* $Na_3[Co(S_2O_3)_3]$ v methyalkoholu dává rovněž nerozpustnou modrou sůl draselnou, citlivost reakce je však menší, $pD = 2,1$. Při reakci neruší NH_4^+ , Li^+ , Cs^+ , ruší Rb^+ [243].

Z aromatických nitrosloučenin byl navržen 6-chlor-5-nitrotoluen-3-sulfonan sodný, dávající nerozpustnou sůl draselnou [240]. Při mikroskopické reakci dinitrobenzofuroxan tvoří v alkalickém prostředí charakteristické tabulkovité krystalky draselné soli ([241]. Podobně reaguje NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ . $pD = 5$.

Přímý důkaz: a) K 1 ml neutrálního roztoku vzorku přidáme přebytek (asi 1 ml) 15% roztoku Na_2HPO_4 a povaříme. Tím vysrážíme všechny rušící kationty, sraženinu odstředíme a v roztoku dokazujeme K^+ hexanitritokobaltitanem sodným. Za přítomnosti NH_4^+ odpaříme roztok do sucha, amonné soli odkouříme, zbytek rozpustíme ve vodě a zkusíme na K^+ . Ruší pouze Rb^+ a Cs^+ , které reagují podobně.

Když k odstranění rušících kationtů použijeme fosforečnanu amonného a amonné soli odstraníme odkouřením, můžeme v roztoku dokazovat K^+ i Na^+ .

b) Rušící kationty odstraníme povařením s MgO jako při důkazu Na^+ a v roztoku dokazujeme také K^+ .

c) Ke kapce roztoku vzorku přidáme 3 kapky 4N- $NaOH$ a minutovým povařením vypudíme amoniak. Potom přidáme 2 kapky konc. kyseliny octové, 2–3 kapky 10% EDTA pro maskování rušících kationtů těžkých kovů a po ochlazení přidáme 6 kapek čerstvě připraveného nasyceného roztoku hexanitritokobaltitanu sodného, který zvolna sráží žlutou sůl draselnou. Podobně reagují Li^+ , Rb^+ , Cs^+ . Nejsou-li přítomny soli amonné, odpadá jejich odstraňování z alkalického prostředí.

d) Tananajev [203] založil přímý důkaz K^+ a Na^+ na alkalické reakci rozpustných uhličitánů.

K roztoku vzorku na platinové lžičce se přidá krystalická kyselina šťavelová, odpaří se do sucha a vyžihá. Ke zbytku se znovu přidá kyselina šťavelová a žihání se opakuje. Tím se přemění všechny kovové soli v kysličníky nebo uhličitany, popř. se vyredukují na kov. Když se ke zbytku přidá konc. roztok uhličitanu amonného a odpaří, přemění se všechny kysličníky, včetně alkalických zemin, na nerozpustné uhličitany. Při vyloužení vodou se rozpouštějí pouze uhličitany alkálií, které po odpaření a odkouření solí amonných vykazují ve vodném roztoku silně alkalickou reakci (na lakmusový papírek).

Po neutralisaci alkalického roztoku uhličitánů kyselinou octovou můžeme ještě zkoušet uranylacetátem zinečnatým na Na^+ a hexanitritokobaltitanem na K^+ .

6. Reakce Rb^+

Kation Rb^+ má mnoho reakcí společných s K^+ a Cs^+ . Nejspolehlivěji jej dokážeme *spektrálně*. Touto cestou bylo také rubidium objeveno Bunsenem a Kirchhoffem v dürkheimské minerální vodě (1861).

Soli rubidné *barví plamen fialově červeně*, zbarvení však nerozlišíme od zbarvení solí draselných. Teprve ve spektru můžeme zjistit charakteristické čáry 421,6 a 420,2 m μ , které jsou základními čarami pro dokazování Rb^+ .

Kyselina molybdátokřemičitá dává při mikroskopické reakci žluté oktaedrické krystalky o $pD = 6$. Podobně reaguje Cs^+ , ruší NH_4^+ [246].

Molybdátosfosforečnany rubidný a cesný $(Rb_3[P(Mo_3O_{10})_4] \cdot xH_2O, Cs_3[P(Mo_3O_{10})_4] \cdot xH_2O)$ jsou méně rozpustné než soli draselné a po oddělení reagují s benzidinem za vzniku modrého zbarvení [247].

Kyselina bromozlatitá a bromostříbrná dávají s Rb^+ nebo s Cs^+ červené prismatické krystalky, kterých lze použít při mikroskopické reakci pro dokazování Rb^+ nebo Cs^+ za přítomnosti K^+ , Na^+ , Li^+ a iontů alkalických zemin [248]. Kapka vzorku se odpaří do sucha a přidá se kapka 4,5% roztoku $AuBr_3$ ve 40% HBr a

kapka roztoku 0,8% AgBr ve 40% HBr ($h = 1,38$). Za přítomnosti Rb^+ nebo Cs^+ se zvolna vylučují červené prismatické krystalky. $pD = 5$.

Kyanoželezitan kobaltnatý $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ tvoří intensivně červenou, jemnou sraženinu. Za přítomnosti Rb^+ nebo Cs^+ vylučuje se při srážení temně fialová sraženina soli kobaltnatorubidné nebo kobaltnatocesné. K zahuštěnému roztoku vzorku přidáme několik kapek 0,1N- CoSO_4 a potom 0,01N- $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Za přítomnosti Rb^+ nebo Cs^+ vzniká fialová sraženina, zbarvením odlišná od temně červeného slepého vzorku srovnávacího. Ionty Li^+ , Na^+ , K^+ a alkalických zemin neruší, soli amonné musí být předem odstraněny odkouřením a zkoušíme potom odparek rozpuštěný v malém množství vody.

Ionty Rb^+ a Cs^+ tvoří řadu dobře krystalujících solí podobně jako ionty K^+ . Jsou většinou méně rozpustné než soli draselné a velmi snadno krystalují. Nedovolují však rozlišování od K^+ a ostatních alkalických kovů. Patří sem intensivně červená rubidná sůl *dipikrylaminu* [249], RbClO_4 , $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$, RbBF_4 , $\text{Rb}_2\text{Ag}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ aj.

Přímý důkaz: Spektrálně.

7. Reakce Cs^+

Ion Cs^+ má většinu reakcí společných s iontem Rb^+ . Dává také skoro všechny reakce K^+ ještě vyslovenější než u iontu Rb^+ . Soli cesné *barví plamen fialově modře*, ve spektru jsou charakteristické čáry 459,3 a 455,5 m μ . Podle nich bylo cesium objeveno Bunsenem a Kirchhoffem o rok dříve než rubidium. *Spektrální důkaz* Cs^+ je dodnes nejspolehlivější.

Přes řadu společných reakcí s K^+ a Rb^+ vykazuje Cs^+ některé reakce, kterými se odlišuje od těchto iontů:

Jodovizmutitan draselný sráží roztoky solí cesných a vzniká živě červená sraženina $\text{Cs}[\text{BiI}_4]$. CsI , kdežto soli rubidné se nesrážejí. Podobnou sraženinu dává Ti^+ , lze je však oddělit jako TiCl [250]. $pD = 3,5$.

Při mikroskopické reakci se kapka chloridu cesného odpaří do sucha a přidá se kapka činidla (1 g Bi_2O_3 v 10 ml nasyc. roztoku KI a 25 ml led. kyseliny octové). Za přítomnosti Cs^+ malé hexagonální destičky, $pD = 5,7$.

Jodoolovnatán draselný dává při mikroskopické reakci zelenavě žluté jehličky $\text{Cs}[\text{PbI}_3]$ [251]. K odparku kapky průby se přidá kapka roztoku 0,1 g octanu olovnatého a 0,5 g jodidu draselného ve 100 ml vody.

$pD = 5$.

Podobné krystalky dávají ionty NH_4^+ , neruší Rb^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ , jejich přítomnost pouze snižuje citlivost reakce při poměru 10 Rb^+ : 1 Cs^+ na $pD = 4,3$.

Kyselina wolframátokřemičitá sráží v prostředí 6N-HCl pouze cesnou sůl $\text{Cs}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, rubidná sůl je rozpustnější [253]. Ruší NH_4^+ , neruší ionty ostatních alkalických kovů ani ionty alkalických zemin.

Při mikroskopické reakci vzniká sraženinka soli cesné i rubidné, neruší však K^+ , Na^+ , Li^+ . $pD = 5,7$.

Kyselina molybdatokřemičitá dává žluté krystalky $Cs_4[Si(Mo_3O_{10})_4] \cdot xH_2O$ o $pD = 6,3$. Podobné krystalky tvoří K^+ , Rb^+ , a Tl^+ [246].

Kyanoželezitan draselný dává za přítomnosti octanu olovnatého krystalickou oranžovou sraženinu $Cs(Pb \cdot OOCCH_3)_2[Fe(CN)_6]$, nerozpustnou v alkoholu, málo rozpustnou ve studené vodě, rozpustnou v horké vodě [255]. Činidlem je kapka nasyceného roztoku octanu olovnatého, k níž přidáme kapku nasyceného roztoku kyanoželezitanu draselného a potom kapku zkoušeného roztoku vzorku. $pD = 5,4$. Reakce dovoluje dokazování Cs^+ za přítomnosti Rb^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ . Ruší SO_4^{2-} , Cl^- a kationty těžkých kovů, srážejících se kyanoželezitanem.

Kyselina bromoplaticitá a bromozlatitá dávají s neutrálním roztokem vzorku při kapkování na papíře za přítomnosti Cs^+ šedou až černou skvrnu. $pD = 3,6$. Činidlem je roztok 0,36 g H_2PtBr_6 a 0,60 g $HAuBr_4$ v 10 ml vody. Soli rubidné reagují podobně teprve při větších koncentracích, soli ostatních alkalických kovů neruší.

Chlorocínčitán cesný $Cs_2[SnCl_6]$ a *chloroantimonitan cesný* $Cs_3[SbCl_6]$ jsou špatně rozpustné v konc. kyselině chlorovodíkové, ve vodě jsou rozpustnější. Protože soli cesné jsou nerozpustnější než soli rubidné, zvláště u chloroantimonitanů, lze reakce použít pro dělení Cs^+ a Rb^+ v konc. kyselině chlorovodíkové.

Na 1 ml zahuštěného roztoku vzorku přidáme 10 kapek 20% $SbCl_3$ v konc. kyselině chlorovodíkové a pozorujeme po dobu 10 minut, tvoří-li se bílá sraženinka. Soli rubidné a draselné dávají podobnou sraženinku teprve tehdy, je-li jejich koncentrace 10% a vyšší, ostatní alkalické ani amonné soli neruší.

Uhličitan cesný je rozpustný v absolutním alkoholu, kdežto uhličitan rubidný a ostatních alkalických kovů jsou v absolutním alkoholu špatně rozpustné.

Další mikroskopické reakce Cs^+ . *Jodostříbrnan cesný* složení 2 AgI. CsI tvoří jemné žluté jehličky (činidlo 5 g $AgNO_3$ v 20 ml vody a 20 g KI). Citlivost se zvyšuje přidáním kapky alkoholu na $pD = 6$ [252]. *Jodocínčitán cesný* $CsSnI_5$ tvoří žlutavé krystalky, když k roztoku Cs^+ přidáme nasycený roztok KI a kapku roztoku $SnCl_4$. Neruší K^+ , Na^+ , Li^+ , ruší NH_4^+ a větší koncentrace Rb^+ [250]. *Jodozlatitan cesný* $Cs[AuI_4]$ tvoří krychličky až křížky kovového lesku [254], *bromozlatitan cesný* $Cs[AuBr_4]$ dává rovněž charakteristické krystalky, dovolující rozlišování Cs^+ od K^+ [248].

Ostatní reakce jsou společné s reakcemi Rb^+ a K^+ ($CsClO_4$, $CsBF_4$, $Cs_2[PtCl_6]$, $Cs_2[SiF_6]$, $Cs_2Na[Co(NO_2)_6]$, $Cs_2Ag[Co(NO_2)_6]$, dipikrylamin a jiné).

Přímý důkaz: Spektrálně.

Ve skupině alkalických kovů mikroskopickou reakci s kyanoželezitanem draselným a octanem olovnatým nebo s jodoolovnatánem draselným.

8. Kovy alkalických zemin

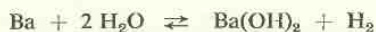
Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra

Kovy alkalických zemin jsou bílé až šedé, tvrdší než kovy alkalické. Baryum má tvrdost srovnatelnou s olovem. Směrem k menším atomovým vahám tvrdost vzrůstá jako u alkalických kovů, rovněž bod tání. Specifická hmota vzrůstá opačným směrem.

Tabulka 30

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
sp. hm.	1,73	1,74	1,55	2,6	3,78
b. t. °C	1285	650	845	757	710

Na vzduchu ztrácejí kovy lesk a pokrývají se ochrannou vrstvou kysličníku a uhličitanu. Nejreaktivnější je baryum, které rozkládá energicky vodu za vzniku hydroxydu barnatého a vodíku:



U kovů s menší atomovou vahou je reakce zvolnější, u hořčíku a berylia se reakce brzy zastavuje vznikem nerozpustného hydroxydu, který chrání povrch kovu.

V roztocích tvoří výhradně dvojmocné ionty Me^{2+} , které jsou při elektronové konfiguraci vzácných plynů velmi stálé. Jejich sloučeniny jsou převážně iontové.

Podle chemických vlastností můžeme alkalické zeminy dělit na dvě podskupiny,

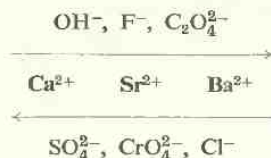
- Be, Mg,
- Ca, Sr, Ba.

Prvá podskupina typických prvků patří více k vedlejší skupině Zn, Cd a Hg než k hlavní skupině Ca, Sr, Ba. Berylium a magnesium tvoří stabilní komplexy, často velmi typické, jako např. zásaditý octan $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$. Jsou to oktaedrické krystalky, nerozpustné ve vodě, rozpustné v organických rozpouštědlech. Jejich vyslovená kovalentní vazba je dána také krystalovou strukturou, tvořící tetraedry s atomem kyslíku ve středu, s atomy berylia v rozích a se skupinami octanovými na hranách tetraedru. Hydroxydy $\text{Be}(\text{OH})_2$ a $\text{Mg}(\text{OH})_2$ jsou velmi málo rozpustné ve vodě, při tom pouze hydroxyd $\text{Be}(\text{OH})_2$ je jediný z celé skupiny amfoterní. Tím se podobá hydroxydu $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Hydroxyd $\text{Mg}(\text{OH})_2$ není sice amfoterní, ale přes značnou nerozpustnost se vylučuje z roztoku teprve při $\text{pH} > 9$. Již acidita solí amonných znemožňuje jeho vylučování z roztoku při srážení amoniakem, protože v tlumiči $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$ nedosáhneme pH potřebné pro srážení $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Touto vlastností přechází Mg^{2+} analyticky do skupiny iontů alkalických kovů a bez zvláštních potíží se v této skupině dokazuje. Starší soustavy analytických dělení přiznávaly Mg^{2+} zvláštní podskupinu

v alkalických kovech a jeho přítomnost při dřívějším nedostatku selektivních reakcí velmi ztěžovala postup analýsy.

Druhá podskupina iontů tvoří klasickou *triádu* Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , k níž patří také vzácně se vyskytující Ra^{2+} . Tyto ionty tvoří nesnadno komplexy, stále jen ve speciálních případech metafosforečnanů a komplexanů. Vlastnosti sloučenin triády jsou v plném souhlase s jejím postavením v periodické soustavě. Rozpustnost hydroxydů nebo fluoridů ve vodě vzrůstá od Ca^{2+} k Ba^{2+} , rovněž rozpustnost šfavelanů ve zřed. kyselině octové. Reakce fluoridu a šfavelanu jsou nejcitlivější pro Ca^{2+} .



V obrácené řadě od Ba^{2+} ke Ca^{2+} vzrůstá rozpustnost síranů a chromanů ve vodě a rozpustnost chloridů v alkoholu, reakce jsou nejcitlivější pro Ba^{2+} .

Tabulka 31

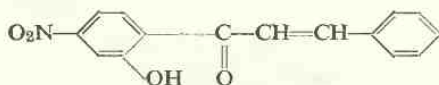
Tabulka rozpustností v g na 100 g vody při 20°C

Anion	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
OH^-	0,12	0,68*)	3,46*)
F^-	0,0017	0,0175	0,160
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0,00058*)	0,0048	0,0125*)
SO_4^{2-}	0,20*)	0,0148	0,00023
CrO_4^{2-}	2,25	0,204	0,00037
CO_3^{2-}	0,0014	0,0011	0,00177
PO_4^{3-}	0,0287	0,00016	0,00025

*) Rozpustnost je vztažena na běžné hydráty $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, ve všech ostatních případech na bezvodé sloučeniny.

žové, Sr^{2+} karmínově červené, Ba^{2+} zelené. Plamenná spektra jsou složitější než u alkalických kovů, vedle skupin charakteristických čar jsou již částečně pruhová. Ionty Be^{2+} a Mg^{2+} plamen nebarví.

Novějším skupinovým činidlem na ionty alkalických zemin jsou tzv. „nitrochalkony“, z nichž 2'-hydroxy-4'-nitrochalkon dává v chloroformové vrstvě oranžově červené sraženiny [932].



Uhličitany jsou nerozpustné ve vodě a nevykazují vzájemně velké rozdíly v rozpustnosti. Energickým žháním se přeměňují na svítící kysličníky (rozdíl od alkalických uhličitánů, které lze tavit bez rozkladu). Siřníky jsou rozpustné ve vodě a snadno hydrolyzují na hydroxydy.

V plameni pozorujeme u těkavých solí charakteristická zbarvení, Ca^{2+} červenooranžové.

K 5 ml slabě kyselého roztoku vzorku se přidá 0,5 ml 0,3% roztoku činidla v chloroformu, 1–2 ml 5% NaOH a důkladně protřepe. Za přítomnosti Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} se utvoří v oddělené vrstvě chloroformu oranžově červená sraženina. Hydroxydy ostatních kovů tvoří zákal ve vodné vrstvě a neruší důkaz alkalických zemin.

9. Beryllium

Kovové beryllium je stříbrolesklý kov, tažný i kujný. Povrchově se oxyduje teprve v žáru a pokrývá se ochrannou vrstvičkou kysličníku. V prášku je beryllium tmavošedé a toxické, vyvolává kožní ekzémy a poškozuje dýchací orgány. Při žití se vznítí a shoří na kysličník BeO . Vodu nerozkládá.

Snadno se rozpouští ve zřed. kyselině chlorovodíkové nebo sírové, nesnadno se rozpouští ve studené konc. kyselině dusičné. V roztocích alkalických hydroxydů se rozpouští za vývoje vodíku a vzniku berylnatanů.

Ve vodném roztoku tvoří bezbarvé kationty Be^{2+} a anionty $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$, které jsou stále jen v silně alkalickém prostředí, při neutralisaci se rozkládají na hydroxyd berylnatý, který se kyselinami rozpouští na Be^{2+} (amfoterní hydroxyd). Kysličník BeO se ve zřed. kyselině chlorovodíkové prakticky nerozpouští, rozpouští se za horka v kyselině sírové nebo v kyselině fluorovodíkové.

Slitiny Be s Cu , Ni , Co jsou rozpustné v kyselině dusičné, slitiny s Fe , Al , Mg jsou rozpustné v kyselině chlorovodíkové.

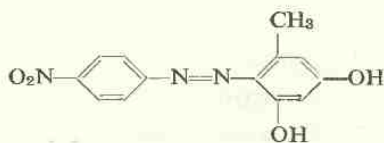
Reakce Be^{2+}

Roztoky solí berylnatých mají nasládlou chuť (odtud franc. název glucinium). Reakce Be^{2+} jsou často společné reakcím Al^{3+} a beryllium v přírodě doprovází hliník. Některé reakce má Be^{2+} společné s Mg^{2+} . *Od hořčíku se podstatně liší amfoterností hydroxydu $\text{Be}(\text{OH})_2$.* Roztoky berylnatanů jsou méně stálé než roztoky hlinitanů. Zvláštní sloučeninou je octan $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$, který představuje neionisovanou kovalentní sloučeninu, rozpustnou v chloroformu. Této vlastnosti lze využít pro dělení Be^{2+} od Al^{3+} , které je jinými chemickými postupy nedokonalé.

Zředěným amoniakem vysrážíme za horka hydroxydy $\text{Be}(\text{OH})_2$ a $\text{Al}(\text{OH})_3$, sraženinu oddělíme a ihned rozpustíme v led. kyselině octové. Roztok odpaříme na porcelánové misce do sucha a ze zásaditých octanů vyextrahujeme chloroformem jen zásaditý octan berylnatý.

Pro dokonalé dělení Be^{2+} od Al^{3+} je vhodná také chromatografie.

1. *p*-Nitrobenzen-azo-orcin (0,025% roztok v 1N-NaOH)



dává při kapkování na papíře s Be^{2+} v alkalickém prostředí oranžově červenou skvrnu. Ke kapce slabě kyselého roztoku vzorku se přidá kapka činidla a kapka 1N-NaOH. $pD = 5$ [184]. Při zkumavkové reakci se používá roztoku činidla v 0,1N-NaOH a zbarvení lze použít i pro kolorimetrii. Neruší Al^{3+} ani kationty alkalických zemin, ruší Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , které dávají barevné sraženiny. Ionty Mg^{2+} ruší jen ve velkém přebytku. Rušící ionty lze v prostředí borátocitrátového tlumiče maskovat s EDTA [956].

2. *Chinalizarin* (1,2,5,8-tetrahydroxyanthrachinon) v roztoku zřed. hydroxydu sodného dává s roztokem soli berylnaté chrpově modrou sraženinu, při větším zředění koloidní modrý roztok. Ionty Cu^{2+} a Ni^{2+} nutno maskovat kyanidem. $pD = 5,5$.

Ionty Mg^{2+} reagují podobně, rozdíl je pouze ve stálosti zbarvení při působení bromové vody v různém prostředí [257]. V alkalických hydroxydech se bromovou vodou snadněji rozkládá zbarvení berylia, v amoniakálním prostředí zbarvení hořčíku. Ke kapce neutrálního roztoku vzorku na desce přidáme 2 kapky 0,05% roztoku chinalizarinu v 2N- NH_4OH . Za přítomnosti Be^{2+} vznikne modré zbarvení, které po přidání 1 ml bromové vody pouze zbledne, kdežto srovnávací vzorek s hořčíkem se zcela odbarví.

Za přítomnosti Al^{3+} použijeme roztoku činidla v 0,1N-KOH a ke vzorku přidáme trochu více alkalického hydroxydu pro udržení hlinitanu v roztoku.

Reakci ruší přítomnost Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ce^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , V^V a soli vzácných zemin.

3. *Morin* (pentahydroxyflavon) dává s Be^{2+} v alkalickém prostředí žlutou fluorescenci [258].

Činidlo: 0,005% roztok morinu v alkoholu. Činidlo musí být čerstvě připraveno a dokonale čisté, jinak vykazuje v alkalickém prostředí vlastní fluorescenci.

Provedení: K 1 ml roztoku vzorku přidáme 1,5 ml 4N-NaOH, zůstane-li po protřepání sraženinka, oddělí se filtrací. K filtrátu přidáme 1 ml činidla.

Za přítomnosti Be^{2+} pozorujeme v u. f. světle žlutou fluorescenci, při větších koncentracích viditelnou i na denním světle.

$pD = 6$.

Reakce je velmi selektivní, nepatrnou fluorescenci dávají za těchto podmínek pouze Sc^{3+} , Zn^{2+} a velké přebytky Ca^{2+} . Ionty Zn^{2+} lze maskovat přidáním kyanidu, ionty Ca^{2+} dvojfosforečnanem.

Ruší přítomnost CrO_4^{2-} , Au^{III} , Pt^{IV} , citlivost snižuje přítomnost U^{VI} , W^{VI} , V^V .

V kyselém prostředí (kyseliny octové) dává Be^{2+} s morinem žlutozelenou fluorescenci, lišící se pouze odstínem zbarvení od zelené fluorescence soli hlinité. Reakce se stává selektivní v tomto provedení: Ke kapce neutrálního roztoku vzorku na desce přidáme 3 kapky nasyceného roztoku sodné soli EDTA a kapku 0,02% roztoku morinu v acetonu. Roztok přeneseme pipetkou na terčík filtračního papíru položený na fritě, odsajeme a dvakrát promyjeme kapkou EDTA, kapkou vody a kapkou acetonu. Za přítomnosti Be^{2+} fluoreskuje papírek v u. f. světle žlutozeleně, $pD = 5,8$.

4. *Acetylaceton* dává se zahuštěným roztokem soli berylnaté hexagonální a rhombické krystalky, kterých se užívá pro mikroskopickou reakci, protože jsou tvarově odlišné od všech ostatních krystalických solí acetylacetonu. $pD = 4$ [259].

Další reakce Be^{2+}

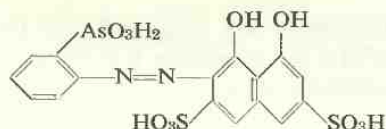
Fosforečnan sodný sráží ve slabě amoniakálním prostředí bílou krystalickou sraženinu NH_4BePO_4 .

Hydroxyd berylnatý se rozpouští ve *fluoridu draselném* za vzniku alkalické reakce, kterou lze identifikovat fenolftaleinem:



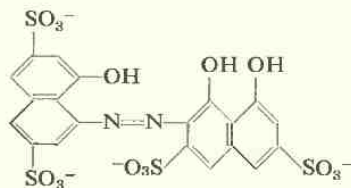
K 1 ml vzorku se přidá kapka fenolftaleinu a zřed. hydroxydem draselným se zalkalísuje až do červeného zbarvení, které se odstraní kapkou 0,01N-HCl. Potom se přidá na fenolftalein podobně neutralisovaný roztok fluoridu draselného. Za přítomnosti Be^{2+} vznikne červené zbarvení, $pD = 5,6$ [957]. Rušící ionty Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} lze odstranit povařením roztoku s nadbytkem kyselého uhličitanu sodného, sraženina se odfiltruje a filtrát neutralisuje na fenolftalein 0,1N-HCl.

Azobarviva s aci-skupinami v *orto*-poloze k azo-skupině dávají s Be^{2+} barevné reakce. Kyselina benzen-2-arsono-(1-azo-2)-1,8-dihydroxynafthalen-3,6-sulfonová



dává s Be^{2+} v neutrálním prostředí červenofialové roztoky o $pD = 8$. Při dokazování Be^{2+} v minerálech se maskuje rušící Al^{3+} vinanem nebo EDTA, Fe^{3+} a Cu^{2+} šťavelanem, UO_2^{2+} peroxidem vodíku, Th^{4+} wolframanem [261a].

„Berillon II-IREA“ je azobarvivo H-kyseliny a kyseliny chromotropové složení [865]:



V 0,02% vodném roztoku barviva se v alkalickém prostředí mění za přítomnosti Be^{2+} fialově modré zbarvení na světle modré o $pD = 7$. Za přítomnosti EDTA je činidlo selektivní pro Be^{2+} , když zredukujeme Fe^{3+} kyselinou askorbovou. Reakce dovoluje dokazování Be^{2+} v solích hlinitých.

Barvivo „kyselé chromová modř K“ dává s Be^{2+} v amoniakálním prostředí při $pH = 9-10$ modré zbarvení [958]. Rušící ionty lze maskovat EDTA. Reakce je použitelná i pro kapkování na papíře.

Alkanin a naftazarin dávají za přítomnosti Be^{2+} barevnou změnu z červené do modré při $\text{pH} = 5$ [260], užívanou v kolorimetrii. Za přítomnosti ethylendiaminu vzniká červenofialový roztok [261].

Aluminon reaguje s Be^{2+} podobně jako s Al^{3+} při $\text{pH} = 8,3-9$ [262].

Některé hydroxyanthrachinony dávají s Be^{2+} v alkalickém prostředí červenou fluorescenci. Prakticky se používá *1-amino-4-hydroxyanthrachinonu* s intensivně červenou fluorescencí v alkalickém prostředí s Be^{2+} a v kyselém prostředí s Th^{4+} . Pro Be^{2+} je $pD = 6$ [264].

Přímý důkaz: a) Po odkouření amonných solí se oddělí Be^{2+} alkalickým hydroxydem jako berylnatan, sirovodíkovou vodou se oddělí ZnS a v roztoku se dokazuje Be^{2+} *p*-nitrobenzen-azo-orcinem.

b) Fluorescenční reakcí morinu v alkalickém prostředí.

c) Rostok se vysráží amoniakem za přítomnosti EDTA, sraženina obsahující $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Ti}(\text{OH})_4$ a $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ se odstředí, rozpustí v kyselině a Be^{2+} dokazuje chinalizarinem nebo jiným činidlem [265].

10. Hořčík

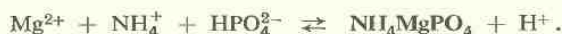
Hořčík je lehký, stříbrolesklý bílý kov, za horka tažný a kujný. Na vlhkém vzduchu ztrácí lesk a povléká se vrstvičkou kysličníku. Zapálen shoří oslňujícím bílým světlem. Za studena nerozkládá vodu, za varu jen nepatrně. Má silně redukční schopnosti.

Rozpouští se snadno ve zřed. kyselině chlorovodíkové nebo sírové, v roztoku tvoří kationty Mg^{2+} .

Reakce Mg^{2+}

Ionty Mg^{2+} jsou bezbarvé, alkalickými hydroxydy se srážejí jako hydroxyd hořečnatý, který je neamfoterní (*rozdíl od* $\text{Be}(\text{OH})_2$), méně rozpustný ve vodě než $\text{Ca}(\text{OH})_2$. K jeho vysrážení je třeba $\text{pH} = 9,6$, takže již přítomnost solí amonných znemožňuje jeho vylučování z roztoku. Touto vlastností se Mg^{2+} podstatně liší od kationtů ostatních alkalických zemin. Od Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} se liší také rozpustností síranu ve vodě.

1. Fosforečnan amonný sráží bílý krystalický fosforečnan hořečnatoamonný:



Srážení je dokonalé, když vznikající aciditu odstraníme malým přebytkem amoniaku.

Činidla: 0,1N- Na_2HPO_4 ;

1N- NH_4Cl ;

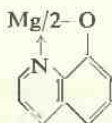
0,1N- NH_4OH .

Provedení: Ke zředěnému roztoku soli hořečnaté se přidá chlorid amonný a fosforečnan sodný. Potom se roztok po kapkách neutralisuje zřed. amoniakem až do slabě alkalické reakce za míchání skleněnou tyčinkou, jejíž tření o stěnu vybavuje roztok ze stavu přesycení. U velmi zředěných roztoků pozorujeme sraženinu teprve po několika minutách. Sraženina fosforečnanu hořečnatamonného se snadno rozpouští v kyselinách, a to i v kyselině octové. V krystalickém stavu je vhodná pro mikroskopické reakce [266].

$pD = 5,7$.

Neruší přítomnost alkalických kovů a solí amonných, při mikroskopické reakci neruší ani přítomnost alkalických zemin. Podobnou reakci dávají však četné dvojmocné kovy a sraženiny fosforečnanů v amoniakálním prostředí dávají všechny kationty s výjimkou Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ a NH_4^+ . Reakce má význam při dokazování Mg^{2+} vedle alkalických kovů.

2. 8-Hydroxychinolin („oxin“) dává v amoniakálním prostředí žlutou jehličkovitou sraženinu [267].



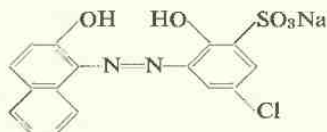
Činidlo: 1% roztok 8-hydroxychinolinu v alkoholu.

Provedení: Ke 2—3 kapkám vzorku se přidá kapka amoniaku a kapka alkoholického roztoku činidla. Za přítomnosti Mg^{2+} světle žlutá krystalická sraženinka.

$pD = 4$.

Reakce je ve skupině alkálií a alkalických zemin selektivní pro Mg^{2+} . Ruší kationty těžkých kovů, které se vesměs srážejí.

3. „Magneson IREA“ [865] je chlorované *o,o'*-dihydroxyazobarvivo složení:



Modrofialové 0,01% roztoky činidla se mění při $pH = 9,8-11,2$ přidáním Mg^{2+} v jasné červené roztoky soli hořečnaté. $pD = 7$. Ruší přítomnost Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} . Zdá se, že se reakce liší svým mechanismem od reakcí založených na tvorbě laků s hydroxydem hořečnatým (skupina 4).

Při kapkování na papíře fluoreskuje skvrna hořečnaté soli v u. f. světle modrozeleně, kdežto skvrna vápenaté soli žlutozeleně.

4. Vybarvování hydroxydu hořečnatého patří k typickým reakcím hořčíku. Čerstvě srážený hydroxyd hořečnatý se vybarvuje některými barvivy velmi charakteristicky. Příčinou je adsorpce barviva nebo některé jeho soli na povrchových vrstvách

gelovitého hydroxydu hořečnatého, která se projevuje i v koloidním rozptýlu hydroxydu. Jsou to reakce spojené se změnou zbarvení, které označujeme jako tvorbu „laků“ (z barvářské terminologie).

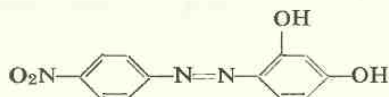
Přítomnost solí amonných tyto reakce zeslabuje a dokonce i ruší úplným rozpuštěním hydroxydu hořečnatého. Proto je nutno soli amonné předem odkouřit. Nejdůležitější z této skupiny jsou reakce *p*-nitrobenzen-azo-resorcinu, chinalizarinu, titanové žluti a možno sem také počítat vybarvování jodem.

a) *Roztok jodu* vybarvuje hydroxyd hořečnatý hnědě až temně červeně. Přídáním přebytku alkalického hydroxydu zbarvení mizí. Činidlo se připraví tak, že se k roztoku jodu v jodidu draselném přidává po kapkách zředěný roztok alkalického hydroxydu, až se roztok právě odbarví. Tento roztok obsahuje jodnan:



Když se čerstvě připravený roztok činidla přidá k roztoku soli hořečnaté, vyloučí se sraženina hydroxydu hořečnatého, zbarvená temně červeně [263]. Spotřebou OH^- iontů na srážení $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se posune rovnovážný stav hořejší reakce vlevo a uvolňuje se jod, který vybarvuje vznikající sraženinu hydroxydu. Proto nesmí činidlo obsahovat přebytek alkalického hydroxydu. $\text{pD} = 4,3$. Neruší přítomnost Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , ruší však soli hlinité a amonné.

b) *p*-Nitrobenzen-azo-resorcin („magneson“)



vybarvuje hydroxyd hořečnatý chrpově modře [268].

Činidlo: 0,5% roztok barviva v 1% NaOH. Barvivo se snadno připraví diazotací *p*-nitranilinu a kopulací s resorcinem v alkalickém prostředí.

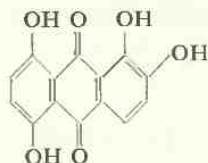
Provedení: K 1 ml neutrálního nebo slabě kyselého roztoku vzorku se přidá několik kapek činidla a roztok se zalkalísuje 0,1N-NaOH. Fialově červený roztok činidla v alkalickém prostředí se zbarví za přítomnosti Mg^{2+} chrpově modře, při větších koncentracích Mg^{2+} pozorujeme modrou vločkovitou sraženinu.

$\text{pD} = 4,6$.

Reakce je vhodná i pro kapkování na porcelánové desce. Neruší kationty alkalických kovů a alkalických zemin, ruší Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , jejichž hydroxydy se rovněž vybarvují, soli amonné snižují citlivost reakce. Také Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} ovlivňují reakci, lze je však vysrážet povařením roztoku s trochou dusitanu sodného jako hydroxydy a oddělit.

Reakci lze dokazovat přítomnost Mg^{2+} v kapce pitné vody nebo v popelu obyčejného filtračního papíru.

c) *Chinalizarin* v alkoholickém roztoku vybarvuje za podobných podmínek hydroxyd hořečnatý chrpově modře (269). $pD = 5,4$. Neruší alkalické zeminy ani Al^{3+} , použijeme-li k alkalisování roztoku přebytku $2N-NaOH$.



Podobně však reagují hydroxydy kovů, Be, Ce, Zr, Th, La, Nd, Pr, ruší přítomnost kationtů těžkých kovů, které nutno vysrážet uhličitánem amonným a reakci zkoušet ve filtrátě po odkouření solí amonných.

d) *Titanová žlut**) vybarvuje hydroxyd hořečnatý intensivně červeně [270].

Činidlo: Roztok 0,05% barviva v alkoholu.

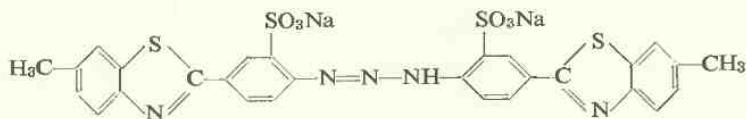
Provedení: K 1 ml neutrálního nebo slabě kyselého roztoku vzorku přidáme 0,5 ml činidla, zalkalisujeme 0,1N-NaOH. Za přítomnosti Mg^{2+} vznikne červená sraženina, při malých koncentracích červené zbarvení roztoku. Reakce je citlivá a výrazná přechodem žlutého zbarvení roztoku do jasně červeného. $pD = 6$.

Reakce je vhodná pro určování Mg^{2+} ve vodách nebo v biologickém materiálu [959]. Neruší Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Be^{2+} . Přítomnost Ba^{2+} nebo Ca^{2+} dokonce zesiluje intensitu zbarvení a činí reakci citlivější. Podobně jako Mg^{2+} reaguje Cd^{2+} , citlivost zmenšují soli amonné. Ruší kationty těžkých kovů, jejichž hydroxydy jsou barevné nebo se vybarvují činidlem. Lze je maskovat s EDTA a přidáním nadbytku dusičnanu barnatého uvolnit nedokonale maskované ionty Mg^{2+} , takže reakce titanové žluti se stává pozitivní. Rušící kationty lze také odstranit srážením uhličitánem amonným.

e) *Další činidla k vybarvování hydroxydu hořečnatého*: Již J. Formánek vybarvoval koloidní roztoky hydroxydu hořečnatého *alkanovou tinkturou* [162]. V posledních letech byla navržena řada azobarviv, jako *toluylenoranz R5*, *azomodř (By)*, *diaminová čistá modř FF*, *chromazurol S* [272], *eriochromová šed SGL* nebo *BL* [271] aj. Jde většinou o technická barviva nedefinovaného chemického složení. Také byla navržena barviva alizarinové řady [273]. Větší pozornost zasluhují barviva definovaného složení, např. „*Phenazo*“ (3,3'-dinitro-4,4'-bis-(4-hydroxybenzenazo)-bifeny), jehož žluté roztoky se v alkalickém prostředí zbarvují za přítomnosti Mg^{2+} modrofialově [960], nebo *1-p-nitrofenyl-3-fenyl-3-hydroxytriazen* ($O_2N \cdot C_6H_4N : N \cdot N(OH) \cdot C_6H_5$), vybarvující hydroxyd hořečnatý fialově modře [934].

Všechny tyto reakce se většinou vyznačují značnou citlivostí [274] a jsou proveditelné za přítomnosti iontů alkálií a alkalických zemin.

*) Jiné označení jako „thiazolová žlut“:



Přímý důkaz Mg^{2+} : Z roztoku vzorku vysrážíme uhličitanem a siřníkem amonným rušící kationty a Mg^{2+} dokazujeme po odkouření solí amonných vybarvováním $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Při větších koncentracích dokazujeme Mg^{2+} přímo ve filtrátě po sraženině zásaditých uhličitanů fosforečnanem sodným. Obsahuje-li vzorek PO_4^{3-} , nutno je předem odstranit.

11. Vápník

Vápník je bílý, lesklý kov, na vzduchu se povlékající šedou vrstvičkou kysličníku, je o něco tvrdší než olovo. Rozpálen shoří na vzduchu jasným plamenem na kysličník. Rozkládá vodu za vývoje vodíku a přechází v hydroxyd vápenatý, poměrně málo rozpustný ve vodě (při 20°C obsahuje roztok vápenné vody 1,26 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v 1 litru.). Ve zředěných kyselinách se snadno rozpouští a v roztocích tvoří ionty Ca^{2+} .

Reakce Ca^{2+}

Bezbarvé ionty Ca^{2+} tvoří málo rozpustný hydroxyd, síran, fluorid, uhličitan, šfavelan a fosforečnan vápenatý.

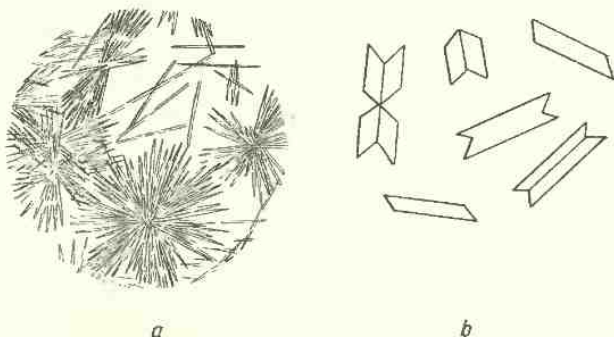
1. Ionty Ca^{2+} *barví plamen oranžově červeně*, ve spektru pozorujeme oranžové pruhy 620,3 a 618,2 m μ . a zelený pruh 554,4 m μ . Vzorek okyselíme konc. kyselinou chlorovodíkovou a zkoušíme v plameni.

2. *Zředěná kyselina sírová* nebo síran draselný srážejí jen z koncentrovaných roztoků solí vápenatých bílou sraženinu $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Považením roztoku se vylučování sraženiny usnadňuje. Vhodnější však je zmenšit rozpustnost síranu vápenatého alkoholem, což dovozuje dokazovat Ca^{2+} i za přítomnosti Ba^{2+} , Sr^{2+} a Pb^{2+} . K 1 ml vzorku přidáme 5 kapek zřed. kyseliny sírové (1 : 3). Ba^{2+} a Pb^{2+} dávají okamžitě bílou krystalickou sraženinu, Sr^{2+} jen zvolna. Zahřátím do varu urychlíme sedimentaci a vyloučení sraženin; síran vápenatý zůstává však ze značné části v roztoku. Po zchlazení okyselíme roztok ještě 5 kapkami zřed. kyseliny sírové (1 : 3), abychom předešli srážení ostatních kationtů, a nadvrstvíme stejným objemem 96% alkoholu. Za přítomnosti Ca^{2+} pozorujeme na rozhraní obou kapalin chuchvalcovitou bílou sraženinu, dobře rozeznatelnou i v mírně zakaleném prostředí nad sraženinou ostatních síranů. Při promíchání kapalin vznikne objemná bílá sraženina z počátku amorfního rosolovitého vzhledu, snižující podstatně tekutost roztoku, protřepáváním nebo zahříváním se zvolna přeměňuje v krystalickou sraženinu velmi charakteristického vzhledu již makroskopicky, s typickými tvary $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pod mikroskopem. Tato jednoduchá zkouška je pro zjištění přítomnosti Ca^{2+} velmi užitečná.

Při mikroskopické reakci odpaříme kapku vzorku na podložním sklíčku do sucha, zbytek rozpustíme v kapce vody a přidáme kapku 2N- H_2SO_4 , popř. mírně

zahřejeme až do počáteční krystalisace. Vylučují se jehličkovité krystalky sádrovce, často paprscitě seskupené. Pouze při pomalé krystalisaci zředěných roztoků pozorujeme sloupcovité krystalky šikmo ukončené a mezi nimi najdeme charakteristická dvojčata sádrovce. Obojí krystalky, jehličky i sloupce, se podstatně liší od drobných krystalků síranu barnatého a strontnatého. K reakci možno použít také filtrátu po sraženině BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 , který necháme krystalovat. $pD = 5,5$. Podobné krystalky dávají Ce^{4+} , La^{3+} , Th^{4+} , Sc^{3+} .

3. *Šťavelan amonný* dává jemně práškovitou bílou sraženinu ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), která je nerozpustná v kyselině octové, snadno rozpustná v minerálních kyselinách. Reakce je citlivá a přítomnost NH_4^+ iontů srážení neruší. Za přítomnosti Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} vysrážíme 6% roztokem síranu draselného sírany a ve filtrátě dokážeme ještě šťavelanem přítomnost síranu vápenatého.



Obr. 38. Krystalky $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: a — při rychlé krystalisaci, b — při zvolné krystalisaci.

Kyselina šťavelová je v 1N koncentraci velmi selektivním činidlem pro ionty Ca^{2+} , které se srážejí z neutrálních roztoků okamžitě, kdežto ionty Sr^{2+} se srážejí při této koncentraci kyseliny jen pomalu a ionty Ba^{2+} se nesrážejí vůbec. Selektivita reakce je založena na rozpustnosti šťavelanů ve slabě kyselém prostředí kyseliny šťavelové a ztrácí se při použití šťavelanu amonného.

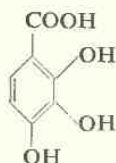
4. *Kyanoželeznatan amonný* sráží z roztoků solí vápenatých za varu bílou krystalickou sraženinu kyanoželeznatanu vápenatoamonného, $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Podobnou sraženinu dávají soli hořečnaté, soli barnaté se srážejí jen z velmi koncentrovaných roztoků, soli strontnaté se nesrážejí (rozdíl Ca^{2+} a Sr^{2+}).

Za přítomnosti Sr^{2+} a Ba^{2+} postupuje Böttger [2] tak, že roztok vzorku slabě zalkalisuje amoniakem, zahřeje do varu a sráží stejným objemem nasyceného roztoku $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Dostane krystalickou sraženinu vápenaté soli a Ba^{2+} , Sr^{2+} se za těchto podmínek nesrážejí.

Při zkumavkové reakci je $pD = 6$, při mikroskopické reakci $pD = 4$ [951].

5. *Kyselina pyrogallolkarbonová* (kyselina 2,3,4-trihydroxybenzen-1-karbonová) dává s hydroxydy alkalických zemin intensivně fialově modře zbarvené roztoky [275]. Reakce je vhodná pro dokazování Ca^{2+} [276], a to i ve skupině alkalických zemin, protože citlivost reakce vzrůstá ve stejné řadě jako rozpustnost síranů.

Činidlo: Nasycený roztok kyseliny pyrogallolkarbonové ve vodě.



Provedení: K 5 ml vzorku přidáme zřed. kyselinu sírovou (1 : 3) až do vysrážení síranů, povaříme a sraženinu odfiltrujeme. Filtrát zalkalísujeme 2N-NaOH. Vznikne-li sraženina nerozpustných hydroxydů, znovu ji odfiltrujeme a k filtrátu přidáme stejný objem nasyceného vodného roztoku kyseliny pyrogallolkarbonové. Za přítomnosti Ca^{2+} dostaneme intenzivní fialově modré zbarvení roztoku, při větších koncentracích fialově modrou sraženinu. Vznikající zbarvení je po několik hodin stálé. Reakci ruší přítomnost redukujících iontů Sn^{2+} a aniontů, které nedovolují dostatečnou koncentraci Ca^{2+} v alkalickém prostředí (PO_4^{3-} , F^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-}).

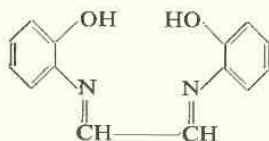
$pD = 4,3$.

Pro reakce v mikrozkumavce je vhodnější 1% roztok činidla v etheru. 0,1 ml zkoumaného roztoku se zalkalísuje kapkou 2N-NaOH a přidají se 2 kapky etherického roztoku činidla. $pD = 4,3$.

Při reakci neruší Mg^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} a reakce se osvědčila pro dokazování a kolorimetrické i komplexometrické stanovení Ca^{2+} ve vodách [277, 281]. Podstatou zbarvení je pravděpodobně oxidační produkt činidla, stabilisovaný na koloidně rozptýlené vápenaté soli, která sama o sobě je bezbarvá [276].

Odstraníme-li hydroxydy kovů vyloučené při alkalisování roztoku, je reakce specifická pro Ca^{2+} .

6. Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil) ¹



je velmi citlivým činidlem na Ca^{2+} . Přípravuje se z *o*-aminofenolu a glyoxalu. Činidlo sráží četné kationty, charakteristickou reakci však dává s ionty Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} v alkalickém prostředí. Vzniká červená sraženina a zbarvení lze vytřepat do chloroformu. Citlivost reakce je největší pro Ca^{2+} , $pD = 7$, klesá pro Sr^{2+} na $pD = 5$ a pro Ba^{2+} na $pD = 4,5$. Vápenatá sloučenina je stálější vůči uhličitanu sodnému než strontnatá nebo barnatá, což vede k jisté selektivitě reakce pro Ca^{2+} [961]. Bylo však zjištěno, že alkalický uhličitán podstatně zeslabuje také reakci Ca^{2+} , citlivost klesá na $pD = 4-5$, a při tom neodstraňuje dokonale rušení Sr^{2+} , které reaguje ještě s citlivostí $pD = 2$ [962]. Ani v prostředí síranu není vliv Sr^{2+} zcela odstraněn. Pro důkaz Ca^{2+} je nejvhodnější tento postup [953]:

Ke 3 kapkám 1N-NaOH v malé zkumavce přidáme 4 kapky 0,05M roztoku činidla v alkoholu, 1 ml redestilované vody, 1 ml amylalkoholu a po kapkách 0,002M-EDTA až do dokonalého odbarvení směsi. Nakonec přidáme zkoušený roztok a protřepeme. Za přítomnosti Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} se vrstva amylalkoholu zbarví fialově. Pro Ca^{2+} je $pD = 7$. Rušení Sr^{2+} , Ba^{2+} lze zeslabit srážením síranů. Podobnou reakci dávají s činidlem lanthanidy a Cd^{2+} [952].

Velká citlivost reakce vyžaduje srovnávací zkoušky s užívanými činidly. Je možno dokazovat 1 díl pitné vody ve 100 dílech destilované. Pro stopová množství Ca^{2+} se alkalický hydroxyd nahrazuje hydroxydem fenyltrimethylamonným, který lze připravit dokonale čistý. Fotometricky lze stanovit mikrogramová množství Ca^{2+} [954, 955].

Další reakce Ca^{2+}

Osazon kyseliny dihydroxyvinné dává těžce rozpustnou žlutou sůl vápenatou. Ke kapce vzorku se přidá několik zrnek sodné soli činidla. Za přítomnosti Ca^{2+} vznikne žlutá sraženina [278].

Reakce je velmi citlivá, $pD = 6,7$, není však selektivní, činidlo dává nerozpustné soli všech kationtů, s výjimkou alkalických kovů. Reakce je vhodná pro rozlišování pitné a destilované vody, dovoluje zjistit i 1 díl pitné vody v 30 dílech destilované vody.

Kyselina pikrolonová (1-fenyl-3-methyl-4-nitropirazolon-5) sráží zelenožlutou sraženinu vápenaté soli, přecházející v oranžovou krystalickou sraženinu. $pD = 6$. Neruší Mg^{2+} ani alkalické kovy [280].

Fluorid barnatý dává bílou sraženinu CaF_2 . Reakce je vhodná pro rozlišování solí vápenatých od barnatých a strontnatých [279]. Činidlem je nasycený roztok BaF_2 ve vodě, zkumavková reakce má $pD = 4,1$.

Přímý důkaz: a) Spektrálně.

b) Reakcí kyseliny pyrogallolkarbonové.

c) Roztok vysrážíme 6% K_2SO_4 , sraženinu síranů odstředíme, roztok upravíme octanovým flumičem na $pH = 4$, přidáme stejný objem 10% EDTA pro maskování rušících kationtů, Ca^{2+} uvolníme přidáním nadbytku octanu hlinitého a dokazujeme šfavelanem amonným. Ruší pouze ZrO^{2+} a TiO^{2+} .

12. Stroncium

Stroncium je bílý, lesklý kov, kujný i tažný, měkčí než vápník, na vzduchu nabíhá žlutě. Žiháním na vzduchu shoří na kysličník. Vodu rozkládá živěji než vápník, velmi snadno se rozpouští ve zředěných kyselinách, roztoky obsahují kationty Sr^{2+} . Hydroxyd strontnatý je rozpustnější ve vodě než vápenatý a roztoky reagují silně zásaditě.

Reakce Sr^{2+}

Bezbarvý ion Sr^{2+} dává ve vodném roztoku reakce, které se velmi podobají reakcím Ba^{2+} na jedné straně a reakcím Ca^{2+} na druhé straně. Je to v plném souhlase s postavením Sr^{2+} v triádě Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} . Pro rozlišení Sr^{2+} v této skupině je nejspolehlivější spektrální důkaz.

1. Soli strontnaté barví *plamen* červeně. Málo těkavé sloučeniny ovlhčíme nejprve kyselinou chlorovodíkovou. Ve spektru je řada pruhů, z nichž nejdůležitější jsou dva červené (674,7 a 662,8 m μ), intenzivní pruh oranžový (606,0 m μ) a modrá čára, viditelná jen při intenzivním zbarvení plamene.

2. *Chroman draselný* sraží světle žlutou krystalickou sraženinu SrCrO_4 , rozpustnou v kyselině octové. Dvojchroman draselný proto sraženinu nedává (rozdíl od Ba^{2+}). Sraženina SrCrO_4 se z roztoků dvojchromanu vylučuje teprve po zalkalisování amoniakem.

3. *Sádrová voda* dává bílou sraženinu SrSO_4 *teprve po chvíli*. Zahřátím se vyloučení sraženiny urychluje. Koncentrace SO_4^{2-} v sádrové vodě postačí k překročení součinu rozpustnosti $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ i $[\text{Sr}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$. *Sraženina* BaSO_4 vzniká okamžitě, SrSO_4 zvolna, *soli vápenaté se nesrážejí*. Je-li koncentrace Ca^{2+} značná, může se přidáním sádrové vody také překročit součin rozpustnosti $[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ a vyloučí se zákal CaSO_4 . Proto je nutno zkoušet zředěné roztoky, chceme-li rozlišit sádrovou vodou ionty Ba^{2+} , Sr^{2+} od Ca^{2+} .

4. *Rhodizonan sodný* dává při kapkování na papíře hnědou skvrnu, která mizí přidáním 0,1N-HCl. Za přítomnosti Ba^{2+} kapkujeme na papíře nasyceném roztokem K_2CrO_4 . Chroman barnatý je natolik nerozpustný, že reakce rhodizonanu je negativní, kdežto rozpustnost SrCrO_4 ještě postačí pro pozitivní reakci s rhodizonanem. $pD = 5$ [282] (viz reakce Ba^{2+}).

Rhodizonan strontnatý lze převést na fialový rhodizonan stříbrný a dokazovat Sr^{2+} vedle Ba^{2+} tímto postupem: Na papír dáme kapku vzorku okyseleného kyselinou octovou a kapku čerstvě připraveného 0,1% rhodizonanu sodného. Červenohnědá skvrna značí přítomnost Ba^{2+} , Sr^{2+} . Do středu skvrny postavíme kapiláru se zřed. kyselinou octovou (1 : 2) a skvrnu vymyjeme. Potom přidáme kapku 1% AgNO_3 a ještě kapku zřed. kyseliny octové. Za přítomnosti Sr^{2+} se zvolna vyvíjí fialové zbarvení stříbrné soli, není-li v roztoku Sr^{2+} , zůstane hnědá skvrna barnaté soli nezměněna [963].

Reakce rhodizonanu jsou selektivní jen ve skupině alkalických zemin, jiné kationty dávají rovněž barevné reakce (Ag^+ , Pb^{2+} , Fe^{3+} , ...).

5. *Mikroskopické reakce* sledují tvorbu krystalků chromanu [283] nebo dusičnanu strontnatého [284]. Poslední dovolují rozlišování Sr^{2+} od Ca^{2+} a Mg^{2+} . Kapka vzorku se odpaří do sucha, rozpustí v kapce zřed. kyseliny dusičné a znovu odpaří, k odparku se přidá kapka 6N- HNO_3 ($h = 1,2$) a mírně zahřívá do počátku krystalisace. Vyloučí se oktaedrické, šestiúhelníkové a trojúhelníkovité krystalky. Podobné krystalky tvoří dusičnan barnatý a olovnatý. $pD = 4,1$.

Přímý důkaz: 1. Zbarvením plamene a spektrálně.

2. Ve slabě kyselém prostředí acetátového tlumiče vysrážíme chromany a ve filtrátu srážíme síranem amonným SrSO_4 .

Ke srážení chromanů můžeme použít dvojchromanu draselného. Ke kyselému filtrátu přidáme stejný objem zřed. kyseliny sírové (1 : 3), asi 1 minutu povaříme a po ustání pozorujeme na dně zkumavky bílou sraženinu SrSO_4 ve žlutém roztoku dvojchromanu. Reakce však není příliš spolehlivá, část Ba^{2+} může přejít do filtrátu. Vhodnější je dokonale vysrážet Ba^{2+} i Sr^{2+} chromanem v neutrálním prostředí, sraženinu digerovat zřed. kyselinou octovou a v roztoku srážet síranem SrSO_4 .

13. Baryum

Baryum je bílý, lesklý kov, na vzduchu se povléká bílou vrstvičkou kysličníku. Rozkládá energicky vodu i alkohol (*rozdíl od Ca*), velmi snadno se rozpouští ve zřed. minerálních kyselinách (kromě kyseliny sírové, v níž se povléká ochrannou vrstvou nerozpustného síranu barnatého) i ve slabších organických kyselinách. V roztocích jsou ionty Ba^{2+} .

Hydroxyd barnatý je již poněkud rozpustnější ve vodě ($S = 5 \cdot 10^{-3}$) a jeho roztoky, nepřesně označované jako „barytová voda“, jsou silně alkalické.

Reakce Ba^{2+}

Bezbarvé ionty Ba^{2+} jsou velmi jedovaté. Síran barnatý, dokonale čistý, je tak málo rozpustný, že koncentrace Ba^{2+} nedosahuje meze toxicity. Všechny reakce Ba^{2+} jako krajního člena triády alkalických zemin jsou vyslovenější než u Sr^{2+} a podstatněji odlišné od reakcí Ca^{2+} .

1. *Plamen* se barví tékavými solemi barnatými světle zeleně. Netěkavé soli ovlhčíme před reakcí konc. kyselinou chlorovodíkovou, nerozpustný síran redukuje předem na sírník. Spektrum jeví vedle několika pruhů oranžových a zelených také modrou čáru v okolí Fraunhoferovy čáry F. Nejcharakterističtější je skupina čar 531,4; 524,3; 513,7 m μ .

2. *Zřed. kyselina sírová* sráží krystalickou, ve zřed. kyselinách nerozpustnou sraženinu BaSO_4 . Síran barnatý se v koncentrovaných kyselinách za tepla trochu rozpouští, vzniká kyselý síran barnatý, $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$. Čerstvě utvořená sraženina síranu barnatého je tak jednmnozrná, že snadno prochází filtrem. Delším stáním v matečném louhu se přemění v hrubozrnější a filtruje dobře.

U velmi zředěných roztoků pozorujeme sraženinu po 10–15 minutách, když klesne na dno zkumavky. Citlivost zkumavkové reakce je značná, $pD = 6,2$.

Síran barnatý se *povařením* s $2\text{N-Na}_2\text{CO}_3$ *podstatně nerozkládá* (*rozdíl od SrSO_4 a CaSO_4*), k jeho rozkladu je třeba delšího vaření s konc. roztokem uhličitanu sodného nebo tavení s bezvodým uhličitanem sodným v platinovém nebo niklovém ke-

límku. Tavením s uhlíčanem sodným v redukčním plameni (smotek filtračního papíru) vzniká rozpustný siřník barnatý. Když tavenínku na stříbrném plíšku ovlhčíme vodou, vznikne černá skvrna siřníku stříbrného (heparová reakce).

Sádrová voda dává okamžitě bílou sraženinu BaSO_4 .

Při srážení BaSO_4 za přítomnosti KMnO_4 vzniká fialově zbarvená sraženina smíšených krystalků, jejichž zbarvení se nemění redukčními činidly, která odbarvují roztok manganistanu [285].

Provedení: Ke kapce neutrálního roztoku vzorku v mikrozkuhavce se přidá kapka 5% roztoku KMnO_4 , kapka 1N- H_2SO_4 a okamžitě tolik kapek nasyceného roztoku kyseliny siřičité, aby se roztok manganistanu odbarvil. Vznikla-li sraženina BaSO_4 , zůstane zbarvena slabě fialově. Zbarvení lépe rozeznáme při odstředění sraženiny a prohlížení lupou proti bílému pozadí. Důležité je, že ionty Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} podobně nereagují. Síran olovnatý se však vybarvuje hnědočerveně.

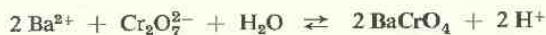
$pD = 3,7$.

Při provedení na filtračním papíře se 3 kapky vzorku smíchají s kapkou nasyceného roztoku KMnO_4 a směs se kápne na filtrační papír, nasycený 0,5N- Na_2SO_4 a vysušený. Po 10minutovém zahřívání při 70°C fialové zbarvení zmizí a vyloučí se hnědý MnO_2 , který se odstraní v lázni kyseliny siřičité, a na bílém podkladě papíru pozorujeme za přítomnosti Ba^{2+} fialovou skvrnu.

$pD = 4$.

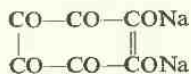
Za přítomnosti Pb^{2+} je možno síran olovnatý vyplavit ze sraženiny na obvod skvrny teplým roztokem vinanu amonného, takže jeho zbarvení mizí. Na okrajích skvrny dokážeme potom Pb^{2+} sirovořídkem.

3. *Dvojchroman draselný* sráží z neutrálních roztoků žlutý chroman barnatý. Srážení Ba^{2+} není úplné pro vznik kyselé reakce:



Otupením acidity roztoku se srážení stane kvantitativním. Ca^{2+} nedávají sraženinu, Sr^{2+} jen v konc. roztocích. Chroman draselný sráží sice Ba^{2+} kvantitativně, ale sráží také soli strontnaté, takže nemá selektivitu pro baryum. Pro kvalitativní reakci na Ba^{2+} je nejvhodnější použít $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a přidáním octanu sodného přejít do prostředí slabé kyseliny. Citlivost kapkovací reakce na desce $pD = 4,3$; pod mikroskopem $pD = 5,8$. Ruší ionty dávající sraženiny chromanů: Ag^+ , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Tl^+ . Lze je maskovat s EDTA a z komplexonanu uvolnit Ba^{2+} přebytkem octanu hořečnatého, takže srážení BaCrO_4 se stává selektivní reakcí.

4. *Rhodizonan sodný* (5% roztok ve vodě)



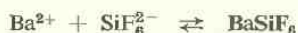
dává v neutrálním prostředí s četnými kovy barevné sraženiny. Také Ba^{2+} a Sr^{2+} dávají hnědou sraženinu, Ca^{2+} nikoliv [282]. Rozlišení Ba^{2+} a Sr^{2+} lze provést při

kapkování na papíře. K vytvoření hnědé skvrny se přidá kapka 0,1N kyseliny chlorovodíkové. Zmizí-li skvrna, bylo přítomno pouze stroncium. Stane-li se skvrna jasně červenou, bylo přítomno baryum. Jasně červené zbarvení se připisuje nerozpustnému kyselému rhodizonanu barnatému. Ve zkumavce se toto rozlišování nedaří. Vznik jasně červeného zbarvení je asi podmíněn dispersí částecek sraženiny na papíře.

Pro kapkování na papíře $pD = 5,3$.

5. Mikroskopické reakce:

a) *Kyselina fluorokřemičitá* dává bílou krystalickou sraženinu, nerozpustnou i ve zřed. kyselině chlorovodíkové. Ze zředěných roztoků se sraženina vylučuje pomalu, rychleji po přidání alkoholu.



Soli strontnaté a vápenaté se nersázejí z roztoků slabě okyselených. Pro mikroskopii se přidává ke slabě okyselenému a teplému roztoku zrnko fluorokřemičitanu amonného. Utvoří se drobné čočkovité krystalky [283]. $pD = 4$.

Neruší Ca^{2+} , Sr^{2+} , ruší Na^+ , K^+ .

b) *Konc. kyselina dusičná* dává s Ba^{2+} pěkné bezbarvé osmistěny dusičnanu barnatého, velmi snadno rozpustné ve vodě, nerozpustné v konc. kyselině dusičné. Jdou vhodné pro mikroskopii, nejsou-li přítomny ionty Sr^{2+} a Pb^{2+} . Soli vápenaté nepřekážejí. Citlivost se zvýší přidáním alkoholu na $pD = 4,2$.

Přímý důkaz: a) Roztok vzorku okyselíme kyselinou octovou a povaříme s práškovým zinkem. Vyredukované kovy spolu s přebytečným zinkem odfiltrujeme, k filtrátu přidáme dvojchroman draselný a znovu zavaříme. Za přítomnosti Ba^{2+} dostaneme žlutou sraženinu BaCrO_4 , nerozpustnou v kyselině octové. Jde-li o malá množství Ba^{2+} , upravíme aciditu konečného roztoku přidáním octanu sodného.

b) K neutrálnímu roztoku vzorku přidáme 10% roztok EDTA a octan hořečnatý a vysrážíme dvojchromanem draselným za přidání octanu sodného žlutou sraženinu BaCrO_4 , kterou po odstředění a promytí vodou zkusíme na zelené zbarvení plamene.

c) Roztok vysrážíme za varu zřed. kyselinou sírovou (1 : 3), sraženinu síranů odstředíme a vaříme s 2N- Na_2CO_3 . Potom znovu odstředíme, promyjeme vodou a rozpouštíme v 2N- CH_3COOH . Nerozpuštěna zůstane bílá sraženina BaSO_4 .

14. Radium

Radium je nejtěžší prvek skupiny alkalických zemin, svými vlastnostmi i vlastnostmi svých sloučenin se podobá baryu. Síran RaSO_4 je nerozpustnější než BaSO_4 ($S^{20} = 1,9 \cdot 10^{-11}$). Stopy radia lze kvantitativně strhnout na sraženinu síranu barnatého [286]. Těkavé soli radnaté (RaCl_2) barví plamen *karminově*. Dokazování radia chemickou cestou nepřichází v úvahu, jeho přítomnost se zjišťuje na základě radioaktivity.

Dělení Ra^{2+} a Ba^{2+} je nesnadné, vyžaduje frakcionovanou krystalisaci chloridů nebo bromidů a srážení nerozpustných solí. Směsí chromanu draselného a uhličitanu amonného určité koncentrace lze vysrážet $RaCrO_4$ a $BaCO_3$ [287] a tyto sraženiny dále dělit. Chromany $RaCrO_4$ a $BaCrO_4$, rovněž uhličitan $RaCO_3$ a $BaCO_3$ jsou isomorfní a tvoří směsné krystalky, které znesnadňují dělení těchto sloučenin.

15. Skupina Al, Sc, Y, La, Ac (IIIa)

Prvky této skupiny jsou označovány jako *trojmocné alkalické zeminy*. Jsou to stříbrolesklé kovy, na vlhkém vzduchu málo stálé s výjimkou hliníku, který se v kompaktním stavu podstatně nemění ani nercaguje s vodou. V práškovitém stavu se hliník při vysoké teplotě vznítí a hoří oslnivým plamenem na kyslíčnick za vývoje velkého tepla (alumotermie). Ve fóliích se ho užívá k balení potravin a je podstatnou součástí lehkých slitin.

V roztoku tvoří tyto prvky trojmocné kationty Me^{3+} s elektronovou strukturou vzácných plynů ve vnější elektronové oblasti. Tato struktura vnějších elektronů je zachována u *lanthanidů*, u nichž další elektrony vstupují do vnitřní 4f hladiny, takže tvoří v periodické soustavě zvláštní podskupinu. Jejich chemické reakce jsou podobné reakcím lanthanu. Podobnou podskupinu tvoří *aktinidy*, které vykazují větší rozdíly ve stálosti jednotlivých stupňů mocností, ale jsou zařazovány v periodické soustavě podobně jako lanthanidy. Podle jiných názorů odbočuje řada (pro vyšší mocnosti Th, Pa a U) až jako řada *uranidů* nebo *curidů*.

Hydroxyd hlinitý je v této skupině typicky amfoterní, v malé míře se projevuje amfoternost ještě u hydroxydu skanditého, ostatní hydroxydy jsou již neamfoterní.

Z běžných solí této skupiny jsou rozpustné chloridy, dusičnany, které snadno hydrolyzují, a sírany, tvořící podvojně soli (kamence). Nerozpustné jsou uhličitan, fosforečnan a fluoridy. Schopnost tvořit komplexy je vyslovenější než u dvojmocných zemin, některé acidokomplexy mají již značnou stabilitu (fluoro-, oxaláto-, tartráto-komplexy).

16. Hliník

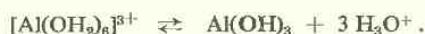
Hliník je bílý lesklý kov, na vzduchu časem ztrácí lesk a pokrývá se jemnou ochrannou vrstvičkou kyslíčnicku. Je kujný i tažný, $h = 2,70$, b. t. 659°C .

Snadno se rozpouští v kyselině chlorovodíkové, nespodno ve zředěné kyselině sírové. V horké konc. kyselině sírové se rozpouští za vývoje kyslíčnicku siřičitého. Za studena se nerozpouští ve zředěné ani v koncentrované kyselině dusičné (pasivita), za varu se však rozpouští. Rozpouštění hliníku v kyselinách se urychluje přidáním několika kapek zřed. roztoku soli měďnaté, která vyloučí měď na povrchu hliníku, a rozpouštění je aktivováno vzniklým galvanickým článkem. V konc. roztocích alkalických hydroxydů se hliník snadno rozpouští za vývoje vodíku a vzniku hlinitanů.

Ve sloučeninách je hliník trojmocný, v roztocích tvoří ionty Al^{3+} . Hydroxyd $\text{Al}(\text{OH})_3$ je amfoterní, v alkalických roztocích se rozpouští na hlinitan $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ [35]. Snadno se tvoří také komplexní anionty $[\text{AlF}_6]^{3-}$, vínano- a oxalátokomplexy hliníku a jiné komplexy organických polyhydroxysloučenin, které maskují hliník ve stavu aniontů. Dobře jsou známy také rozpustné acetátokomplexy hliníku, které se varem rozkládají.

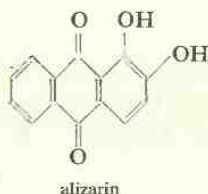
Reakce Al^{3+}

Bezbarvý kation Al^{3+} je ve vodných roztocích hydratován a je stálý pouze v kyselém prostředí:



Vylučování hydroxydu zamezíme přidáním kyseliny, která posunuje rovnovážný stav hořejší reakce vlevo.

1. *Alizarin* nebo *alizarinsulfonan sodný* dávají s hliníkem cihlově červený lak, nerozpustný v kyselině octové [288].



Činidlo: 1% roztok alizarinu v alkoholu nebo 0,2% roztok alizarinsulfonanu sodného ve vodě.

Provedení: Hliník oddělíme z roztoku vzorku jako hlinitan vysrážením hydroxydů 1N-NaOH a odstředěním nebo odfiltrováním sraženiny. Kapku alkalického roztoku hlinitanu smícháme s kapkou činidla a fialové zbarvení alkalického roztoku činidla odstraníme přidáváním kapiček $1\text{N-CH}_3\text{COOH}$. Za přítomnosti hliníku pozorujeme červenou sraženinu nebo červené zbarvení.

$\text{pD} = 4,9$.

Při kapkování na papíře okyselíme roztok hlinitanu kyselinou octovou, na papír dáme kapku roztoku činidla a skvrnu okouříme parami amoniaku. Alizarin se zbarví v parách amoniaku temně fialově a překrývá skvrnu utvořeného laku hliníku. Proto skvrnu vymyjeme $0,2\text{N-CH}_3\text{COOH}$ nebo papír poklopíme hodinovým sklíčkem s několika kapkami konc. kyseliny octové. Okyselením zmizí fialové zbarvení činidla a za přítomnosti hliníku zůstane na papíře cihlově červená skvrna.

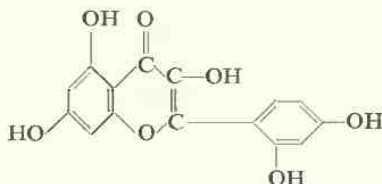
$\text{pD} = 5$.

Papír obsahuje někdy dokazatelná množství hliníku, a proto je nutná srovnávací slepá zkouška na témž papíře. Také hydroxyd sodný při přípravě hlinitanu může obsahovat hliník z koroze porcelánových nádob.

Lak hliníku nevzniká v kyselém prostředí, po vyloučení je však nerozpustný ve zřed. kyselině octové.

Oddělením hlinitanu z roztoku vzorku odstraňujeme rušící ionty (Bi^{3+} , Ti^{4+} , Ga^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , Ce^{4+} a vzácné zeminy). Be^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , které přecházejí do roztoku hlinitanů, neruší reakci ani při poměru 100 : 1.

2. *Morin* (pentahydroxyflavon) dává se solemi hlinitými v prostředí slabě kyselém ($\text{pH} = 4,5$) intenzivně zeleně fluoreskující roztoky [289].



Fluorescenční vlastnosti jsou připisovány koloidnímu roztoku hlinité soli morinu $\text{Al}(\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_7)_3$ [290].

Činidlo: Nasycený roztok morinu v methylalkoholu (asi 1%).

Provedení: K reakci použijeme roztoku hlinitanu. Nejsou-li přítomny kationty jiných těžkých kovů, můžeme použít přímo roztoku vzorku.

a) *Ve zkumavce*: K 1 ml roztoku přidáme 1–2 kapky 2N-HCl do slabě kyselé reakce a kapku činidla. Za přítomnosti Al^{3+} zelená fluorescence, velmi intenzivní v ultrafialovém světle.

$\text{pD} = 6$.

b) *V kapce*: Ke kapce roztoku přidáme kapku 2N- CH_3COOH a kapku činidla, fluorescenci pozorujeme proti černému pozadí a v ultrafialovém světle.

$\text{pD} = 5,4$.

c) *Na papíře*: Filtrační papír nasytíme čerstvě připraveným roztokem činidla a vysušíme, přidáme kapku slabě kyselého roztoku vzorku a znovu vysušíme. Potom skvrnu pokápneme 2N-HCl a pozorujeme její fluorescenci v u. f. světle.

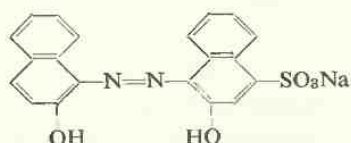
$\text{pD} = 7$.

Reakce morinu není pro Al^{3+} specifická, ale dovoluje v kyselém prostředí dokazování Al^{3+} za přítomnosti Be^{2+} , Cr^{3+} , Ce^{4+} , U^{VI} , Mn^{2+} , Co^{2+} a Ni^{2+} . Ionty Sb^{3+} a Zn^{2+} dávají nepatrnou fluorescenci; u zinku lze ji odstranit dalším okyselením zřed. kyselinou chlorovodíkovou. Podobnou fluorescenci žlutavějšího odstínu dávají však Zr^{4+} , Th^{4+} , Sc^{3+} a Ga^{3+} . (Morin dává v prostředí 10N-HCl specifickou reakci se Zr^{4+} , v alkalickém prostředí s Be^{2+} [291].)

Reakci ruší přítomnost maskovacích činidel (F^- , kyselina vinná, citronová, cukry apod.). Citlivost reakce podstatně zmenšují ionty PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Podobně jako morin reaguje *kvercetin*.

3. Dobře se uplatňuje při dokazování hliníku „černá modř pontachrom R“ [292], která je 2-hydroxynaftalen-azo-2'-hydroxynaftalen-4'-sulfonan sodný:



Při pH 4–5 dává oranžově červenou fluorescenci pouze s Al^{3+} a Ga^{3+} .

Činidlo: a) 0,01% roztok barviva ve vodě. b) Tlumivý roztok 13 ml konc. kyseliny octové a 178 g octanu sodného ve 100 ml vody.

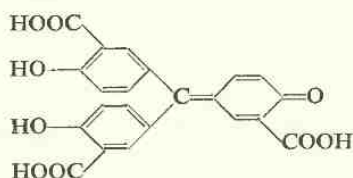
Provedení: K 1 ml tlumivého roztoku (b) přidáme 10 kapek činidla, potom 1 ml zkoumaného roztoku, mírně zahřejeme, přidáme 1 ml amylalkoholu a důkladně protřepeme. Po ustání pozorujeme za přítomnosti Al^{3+} nebo Ga^{3+} v u. f. světle oranžově červenou fluorescenci. Reakce je velmi citlivá.

$pD = 7-8$.

Při dokazování stop Al^{3+} je nutný srovnávací vzorek, protože samotné činidlo vykazuje velmi slabou fluorescenci.

Ruší Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , VO_4^{3-} a oxydační činidla, rozkládající barvivo (Ce^{4+} , Au^{III} , Pt^{IV}), rovněž ionty maskující Al^{3+} . Z velké části jsou odstraněny rušící ionty, když použijeme k reakci roztoku hlinitanu. Fluoridy lze oddělit vysrážením chloridem vápenatým, oxydační činidla redukcí.

4. Amonná sůl kyseliny aurintrikarbonové („aluminon“) dává s roztoky solí hlinitých červené sloučeniny [293].



Činidlo: 0,1% čerstvě připravený roztok amonné soli kyseliny aurintrikarbonové.

Provedení: K 1 ml neutralisovaného roztoku vzorku se přidají 3 kapky činidla, roztok se zahřeje na 70°C , po ochlazení se přidají 2 ml ethylalkoholu a energicky protřepe. Potom se roztok okyselí 2 ml 2N-HCl a znovu protřepe. Růžový roztok značí přítomnost Al^{3+} .

$pD = 5,7$.

V tomto provedení ruší pouze nadbytek Cr^{3+} , UO_2^{2+} a Co^{2+} vlastním zbarvením a maskující činidla pro Al^{3+} .

Červenou sraženinu dávají s činidlem v neutrálním prostředí také Cr^{3+} , Fe^{3+} , In^{3+} , Ga^{3+} , Ti^{4+} , Be^{2+} , WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} a ionty alkalických zemin. *Soli alkalických zemin* lze odbarvit kyslíčným uhličitým. V kyselém prostředí jsou jejich reakce zeslabeny.

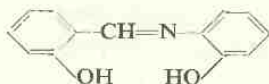
5. *Mikroskopická reakce* [294]. Kamence hlinitocesný $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ velmi pěkně krystaluje z vodných roztoků v drobných osmistěnech. Kapka roztoku na podložním sklíčku se odpaří do sucha, odparek se promyje vodou a přidá se kapka konc. roztoku síranu cešného. Krystalisace pravidelně nastává již při roztírání kapky skleněnou tyčinkou. Ionty Fe^{3+} a Cr^{3+} dávají podobné krystalky, parami amoniaku však žloutnou nebo zelenají. Oktaedrické krystalky dávají také soli rtuťnaté.

Další reakce Al^{3+}

Fosforečnan sodný sráží za varu z roztoků slabě okyselených kyselinou octovou bílou sraženinu AlPO_4 , nerozpustnou ve zřed. kyselině octové, snadno rozpustnou ve zřed. minerálních kyselinách a v silných zásadách (*rozdíl od alkalických zemin*).

Hydroxyd hlinitý a četné sloučeniny hliníku se žiháním přemění na bílý kyslíčnick hlinitý, který po pokropení velmi zředěným roztokem dusičnanu kobaltnatého a po energickém vyžhání dá *Thénardovu modř*, $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$.

Salicyliden-o-aminofenol



dává se solemi hlinitými žlutozelenou fluorescenci [295]. K 5 ml roztoku vzorku se přidá 0,5 ml 5% octanu sodného a 1 kapka 5% kyseliny octové, aby se dosáhlo $\text{pH} = 5-5,5$. Potom se přidá několik kapek 0,1% alkoholického roztoku činidla a promíchá. Nakonec se roztok okyselí 1 ml 0,2N- HNO_3 a v u. f. světle se pozoruje za přítomnosti Al^{3+} žlutozelená fluorescence.

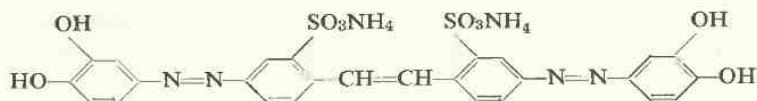
Hydrolysuující ionty (Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Ti^{4+} , Th^{4+}) nutno maskovat citronanem amonným a potom roztok neutralisovat. V tomto provedení ruší pouze Be^{2+} a Zr^{4+} , které vykazují i v kyselém prostředí fluorescenci, jen méně intenzivní než u Al^{3+} .

Četná *o-hydroxy-azobarviva*, schopná tvořit vnitřně komplexní soli a v praxi často používaná při chromovém moření, dávají s Al^{3+} červenohnědou fluorescenci, závislou na pH roztoků, a s Ga^{3+} červenou fluorescenci, stálejší v kyselém prostředí. Vyznačují se v u. f. světle značnou citlivostí pro Al^{3+} a Ga^{3+} , jejich selektivita však musí být upravována podle počtu a druhu rušících iontů. Patří sem barviva „chromová modř N'' “, „chromová černá modř NR'' “, „chromová kyselá modř 2R (By)“ aj. Jejich reakce jsou podobné jako reakce „černé modři pontachrom R'' “. Dovolují v kyselém prostředí důkaz Al^{3+} za přítomnosti Be^{2+} i jiných iontů a jejich citlivosti jsou v mezích $\text{pD} = 5-6$ [292].

Provedení: Ke 2 kapkám octanového tlumiče (5,6 g octanu sodného a 2,5 ml kyseliny octové na 10 ml roztoku) se přidá kapka 0,01% roztoku barviva (chromové modři), kapka vzorku a 3 kapky alkoholu, mírně se zahřeje a v u. f. světle se srovnává fluorescence se slepým vzorkem. Intenzivní fluorescenci dávají pouze Al^{3+} a Ga^{3+} , poslední lze předem oddělit kupferronem.

Podobně jako alizarin reagují s Al^{3+} jeho deriváty *chinalizarin* [296], *purpurin* [297] a *alizarinová červen* PS [298]. Poslední vykazuje v u. f. světle také žlutou fluorescenci hlinité soli. Pro fluorescenční reakci bylo použito také *1,4-dihydroxy-5,8-dichloranthrachinonu* [299] i jiných derivátů.

Eriochromcyanin R dává s Al^{3+} fialové zbarvení [300], „*stilbazo*“ (amonná sůl stilben-4,4'-bis-azodihydroxybenzen-2,2'-disulfonové kyseliny)



červené roztoky [301] při pH = 5,5, použitelné pro kolorimetrické stanovení Al^{3+} v ocelích [302]. Ruší Ti^{4+} , rušení Fe^{3+} lze odstranit redukcí na Fe^{2+} kyselinou askorbovou. Podobně jako Al^{3+} reagují s činidlem Ga^{3+} a In^{3+} . *Solochromcyanin* dává ve slabě kyselém prostředí s Al^{3+} purpurové červené roztoky [964].

Přímý důkaz: Hliník oddělíme alkalickým hydroxydem jako hlinitan, který rozložíme kyselinou octovou, a zkoušíme reakci alizarinsulfonanu, morinu nebo chromové modři. Hydroxydy $\text{Sb}(\text{OH})_3$ a $\text{Sn}(\text{OH})_4$ se v kyselině octové špatně rozpouštějí, takže je lze oddělit před reakcí. Ruší pouze Sn^{2+} ; rušení odstraníme, když předem oxydujeme Sn^{2+} bromovou vodou na Sn^{4+} .

Při dokazování hliníku je nutné provádět *srovnávací zkoušky*, protože alkalické hydroxydy i filtrační papír obsahují často stopy hliníku a vykazují slabou pozitivní reakci ve srovnávacím vzorku.

17. Skandium

Skandium se vyskytuje ve větším množství v krušnohorském wolframitu (0,7%) a v cínovci vedle jiných vzácných prvků. V kompaktním stavu je stříbrolesklý kov [911]. Štěrba-Böhm [912] připravil z wolframitu kilogramová množství sloučenin skandia.

Ve sloučeninách je skandium trojmocné, hydroxyd $\text{Sc}(\text{OH})_3$ má podobně jako hydroxyd hlinitý amfoterní povahu, v přebytku alkálií tvoří rozpustné skanditany [303]. Touto vlastností se Sc^{3+} podobá hliníku a podstatně se liší od Y^{3+} a lanthanidů.

Pro dělení od vzácných zemin se používá hlavně extrakce vodných roztoků za přidání nadbytku rhodanidu amonného etherem. Lze tak oddělit skandium také od Th, Mn a frakcionovaně od Ti, Zr, Hf, U, Fe^{II} . Do etherické vrstvy přechází společně se skandiem Be, Al, In, Mo, Re, Fe^{III} a Co^{II} . Z roztoků chloridů v kyselině chlorovodíkové lze etherem dělit Sc^{III} od Fe^{III} , chlorid železitý přechází do etherické vrstvy, chlorid skanditý zůstává ve vodné vrstvě [304].

Dělení Sc^{3+} od vzácných zemin lze založit na tom, že se $\text{Sc}(\text{OH})_3$ sráží od pH 4,9, kdežto hydroxydy vzácných zemin od pH 6,3. Opětovným srážením pyridinem lze takto oddělit Sc^{3+} [306]. Dokonalé je chromatografické dělení skandia.

Analytické reakce Sc^{3+} jsou málo výrazné a nespecifické, spolehlivě lze dokazovat Sc^{3+} rentgenovým spektrem nebo u. f. spektrem.

Kyselina fluorovodíková dává bílou gelovitou sraženinu ScF_3 , nerozpustnou v kyselině fluorovodíkové, rozpustnou v alkalických fluoridech za vzniku $[\text{ScF}_6]^{3-}$. Na tomto principu isoloval skandium od vzácných zemin Štěrba-Böhm.

Kyselina šťavelová nebo šťavelan amonný sráží bílou krystalickou sraženinu, málo rozpustnou ve slabě kyselém prostředí, snadno rozpustnou v nadbytku šťavelanu amonného nebo šťavelanu alkalického.

Kyselina mandlová sráží při pH 2—3 za varu bílou sraženinu $H_3[Sc(C_8H_6O_3)_3] \cdot xH_2O$, rozpustnou v amoniaku. Reakce dovoluje dělení Sc^{3+} od Th^{4+} a vzácných zemin [1036].

Fenylhydrazon resorcylaldehydu (0,01% roztok v alkoholu) dává se solemi skanditými i v kyselém prostředí modrou fluorescencí. Podobně reagují Ga^{3+} a Zr^{4+} [1044].

S *alizarinem*, *morinem*, *kyselinou aurintrikarbonovou* reaguje Sc^{3+} podobně jako Al^{3+} , reakce jsou však málo charakteristické [305].

Košenílová tinktura dává s roztokem Sc^{3+} po zalkalisování hydroxydem sodným fialové roztoky, z nichž lze ledovou kyselinou octovou vysrážet modrou sraženinu. Reakce není selektivní, ruší Fe^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , UO_2^{2+} a kovy sirovočkové skupiny [307].

2,5-Dihydroxy-1,4-benzochinon dává růžovou sraženinu. Ruší Th^{4+} a yttriové zeminy [308].

18. Ytrium

Ytrium je vzácný prvek a vlastnosti jeho sloučenin jsou v plném souhlase s postavením v III. hlavní skupině periodické soustavy. Tvoří stálé a bezbarvé ionty Y^{3+} , jejichž dělení od vzácných zemin je nesnadné. Dává nerozpustný bílý hydroxyd $Y(OH)_3$, žháním přecházející na bílý kysličník Y_2O_3 . Reakce Y^{3+} jsou blízké reakcím Sc^{3+} . *Kyselina šťavelová* dává bílou sraženinu, rozpustnou v nadbytku šťavelanu. *Erioviolet B* (kyselina 4-aminobenzen-azo-chromotropová) mění své červené zbarvení v modré za přítomnosti Y^{3+} nebo Al^{3+} a větších koncentrací Zr^{4+} [782].

Spolehlivě lze dokázat přítomnost yttria spektrálně, hlavně rentgenovým spektrem.

19. Lanthan

Lanthan je vzácný prvek, nalézající se v ceritu, samarskitu a monazitu. Ve sloučeninách je trojmocný a ionty La^{3+} jsou analogické iontům Y^{3+} a Sc^{3+} .

Alkalické hydroxydy vylučují z roztoků La^{3+} od pH = 8,0 gelovitý bílý hydroxyd neamfoterní povahy, který vyžháním dá bílý kysličník La_2O_3 . Kritériem čistoty kysličníku je jeho čistě bílé zbarvení. Stopy znečištěnin vzácnými zeminami se projevují zešednutím nebo jemným odstínem jiného zbarvení.

Chemické reakce La^{3+} jsou málo selektivní. Spolehlivý je rentgenospektrografický důkaz.

Kyselina šťavelová dává bílou krystalickou sraženinu $La_2(C_2O_4)_3 \cdot 10 H_2O$, která se jen trochu rozpouští ve vřoucím roztoku šťavelanu amonného a po zchladnutí se vylučuje zpět. V kyselinách je sraženina málo rozpustná.

Kyselina fluorovodíková sráží gelovitý fluorid LaF_3 , málo rozpustný v přebytku kyseliny fluorovodíkové i ve zřed. minerálních kyselinách.

Alkalické hydroxydy srážejí bílý hydroxyd lanthanitý, nerozpustný v přebytku srážedla.

Barevné reakce s alizarinem, morinem, košenilovou tinkturou odpovídají reakcím Al^{3+} a jsou málo selektivní, reakce s chinalizarinem odpovídá reakci Mg^{2+} [309].

Od ostatních lanthanidů lze rozeznat preparáty lanthanu podle vybarvování zásaditého octanu lanthanitého jodem [310]:

K 1 ml neutrálního roztoku vzorku se přidá 0,5 ml 1% roztoku octanu sodného, 1 ml 0,02N roztoku jodu, zalkalizuje několika kapkami 1N-NH₄OH a mírně zahřeje. Za přítomnosti La³⁺ se vyloučí vločkovitá sraženina, zbarvená jodem modře (podobně jako škrobový maz). Reakce je selektivní, neruší alkalické zeminy ani vzácné zeminy nebo sousední ionty. Není však příliš citlivá, $pD = 3,2$.

20. Lanthanidy

Lanthanidy představují samostatnou skupinu prvků na témž místě periodické soustavy jako lanthan. Společně se skandiem, ytriem a lanthanem bývají označovány jako „vzácné zeminy“. V přírodě jsou většinou pohromadě. I když se odhaduje, že jsou v kůře zemské zastoupeny 0,1 až 0,2%, jsou jejich koncentrace na hranicích dokazatelnosti. Promethium (Pm) se pravděpodobně v přírodě nevyskytuje, bylo uměle připraveno a odděleno katexem jako nestálý radioaktivní prvek teprve r. 1947 [311]. Ve větších koncentracích jsou v monazitových pískách, samarskitu a ceritu.

Lanthanidy jsou šedobílé lesklé kovy, na vzduchu rychle ztrácejí lesk. Všechny rozkládají vodu a snadno se rozpouštějí ve zřed. kyselinách. V roztocích tvoří stálé ionty Me³⁺ o stejném uspořádání vnějších elektronových obalů 5s, 5p. Jejich základní charakteristikou je, že počínaje lanthanem vstupují další elektrony na vnitřní hladinu 4f, aniž se mění vnější elektronová oblast. Odtud jejich velká příbuznost a velká podobnost reakcí, která znemožňuje jejich rozlišování chemickou cestou, pokud jsou ve stavu iontů Me³⁺. Odtud také příbuznost s Y³⁺ a Sc³⁺ o stejné konfiguraci vnějšího elektronového obalu.

Tabulka 32

Elektronové orbity a zbarvení lanthanidů

At. č.	Kation	4s	4p	4d	4f	5s	5p	Zbarvení
(N-vrstva)						(O-vrstva)		
57	La ³⁺	2	6	10		2	6	
58	Ce ³⁺	2	6	10	1	2	6	bezbarvý
59	Pr ³⁺	2	6	10	2	2	6	bezbarvý
60	Nd ³⁺	2	6	10	3	2	6	nazelenalý
61	Pm ³⁺	2	6	10	4	2	6	modravě zarůžovělý
62	Sm ³⁺	2	6	10	5	2	6	—
63	Eu ³⁺	2	6	10	6	2	6	topasově žlutý
64	Gd ³⁺	2	6	10	7	2	6	jemně růžový
65	Tb ³⁺	2	6	10	8	2	6	bezbarvý
66	Dy ³⁺	2	6	10	9	2	6	bezbarvý
67	Ho ³⁺	2	6	10	10	2	6	zelenavý
68	Er ³⁺	2	6	10	11	2	6	světle žlutý
69	Tm ³⁺	2	6	10	12	2	6	červený
70	Yb ³⁺	2	6	10	13	2	6	modravě zelený
71	Lu ³⁺	2	6	10	14	2	6	bezbarvý

Neúplné obsazení vnitřní slupky 4f způsobuje volnější stav elektronů, takže k jejich excitaci postačí energie viditelného světla. Světelná absorpce v nižších hladinách způsobuje také zvláštní zbarvení v jemných odstínech různých barev, které u jiných minerálních sloučenin nepozorujeme. Poněkud připomínají zvláštnosti ve zbarvení některých vnitřně komplexních solí. Zvláštnost ve světelné absorpci lanthanidů se ukazuje i v absorpčních spektrech jejich roztoků. Jsou to spíše *absorpční čáry ostře vymezené* než absorpční pruhy a pásy, běžné u roztoků jiných sloučenin. Absorpční spektra mohou sloužit i k rozlišování jednotlivých lanthanidů.

Zvláštní zbarvení lanthanidů je často vodítkem pro poznávání jejich solí. Po vyžehání na kysličníky jsou zbarveny jako jejich ionty (viz tab. 32). Jsou-li zbarvení kysličníků směsná, nejde o čisté preparáty lanthanidů. Bezbarvé jsou pouze Ce^{3+} , Gd^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+} , Tb^{3+} , poslední však snadno tvoří při žhání hnědý kysličník Tb_4O_7 (Tb_2O_3 vzniká při žhání v proudu vodíku a je bílý).

Tabulka 33

Hydroxyd	S^{20}
$\text{La}(\text{OH})_3$	$6,4 \cdot 10^{-19}$
$\text{Pr}(\text{OH})_3$	$3,3 \cdot 10^{-20}$
$\text{Nd}(\text{OH})_3$	$1,9 \cdot 10^{-20}$
$\text{Sm}(\text{OH})_3$	$2,0 \cdot 10^{-21}$
$\text{Gd}(\text{OH})_3$	$4,6 \cdot 10^{-21}$
$\text{Y}(\text{OH})_3$	$3,3 \cdot 10^{-21}$

jsou maskovány v komplexních aniontech podobně jako Al^{3+} . Na rozdíl od Al^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} netvoří lanthanidy kamence.

Fluoridy, fosforečnany, uhličitany, siřičitany lanthanidů jsou málo rozpustné, chromany jsou rozpustnější, halogenidy a dusičnany jsou snadno rozpustné ve vodě.

Při obecném postupu pro izolaci vzácných zemin se vzorek rozloží kyselinou chlorovodíkovou nebo tavením s kyselým síranem draselným a sirovodíkem se z roztoku odstraní skupina nerozpustných siřníků. Z kyselého filtrátu se vyvaří sirovodík a amoniakem se vysrážejí nerozpustné hydroxydy (opakované srážení). Sraženina obsahující vzácné zeminy se rozpustí v kyselině chlorovodíkové, roztok se odpaří do sucha a odparek se digeruje za tepla kyselinou fluorovodíkovou. Nerozpustné fluoridy se oddělí a rozloží zahříváním s konc. kyselinou sírovou. Po zředění roztoku vodou zůstanou nerozpuštěny sírany alkalických zemin, které se odfiltrují, a roztok se znovu vysráží amoniakem. Ve sraženině jsou vedle lanthanidů také Y^{3+} , Sc^{3+} a Th^{4+} . Thorium lze odstranit srážením fosforečnanem v roztoku zřed. kyseliny dusičné.

Skupinovým činidlem na vzácné zeminy je *kyselina šťavelová*, která sráží nerozpustné šťavelany ze slabě kyselého prostředí. Šťavelany vzácných zemin tvoří

Hydroxydy lanthanidů $\text{Me}(\text{OH})_3$ odpovídají hydroxydům alkalických zemin, jsou však nerozpustnější ve vodě [966]. Časem se rozpustnost hydroxydů mění, při zvýšení teploty klesá. Jejich alkalita je menší než alkalita hydroxydu vápenatého, ale větší než hydroxydu hlinitého. Jsou *neamfoterní*, nerozpouštějí se v amoniaku ani v nadbytku alkalických hydroxydů. Za přítomnosti organických hydroxykyselin (vinné, citronové, jablečné aj.) se nesrážejí,

snadno rozpustné soli oxaláto-komplexů, proto nelze použít ke srážení alkalického nebo amonného šfavelanu. Při srážení 10% kyselinou šfavelovou nestačí koncentrace $C_2O_4^{2-}$ ke vzniku komplexů. Tvarohovitou sraženinu šfavelanů vzácných zemin převedeme zahřátím na 60°C na krystalickou a odstředíme. Obsahuje také Zr^{4+} , Th^{4+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} . Reakce kyseliny šfavelové má citlivost pro vzácné zeminy při zkumavkovém provedení $pD = 5$.

Při některých metodách izolace vzácných zemin se kombinuje srážení amoniakem, kyselinou šfavelovou a fluorovodíkovou.

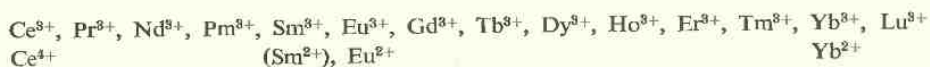
Kyselina dihydroxyvinná ($HOOC \cdot C(OH)_2 \cdot C(OH)_2 \cdot COOH$) dává s lanthanidy ve slabě kyselém prostředí tvarohovité až olejovité sraženiny, snadno přecházející v krystalické. Sraženiny se zruší přidáním octanu amonného a jsou nerozpustné v 30% kyselině octové. Podobné vlastnosti mají pouze sloučeniny Ca^{2+} a Th^{4+} , takže reakce dovoluje oddělování od četných kationtů. Podle složení soli lanthanitů $4 La_2O_3 \cdot 5 C_6H_4O_8 \cdot 24 H_2O$ lze soudit, že ani soli ostatních lanthanidů nejsou jednoduché, což vysvětluje jejich odlišnou rozpustnost. Nejméně rozpustná je sůl gadolinita [847].

Lanthanidy lze srážet z roztoku *pyrokatechinem* za přítomnosti *ethylendiaminu*, *pyridinu*, *chinolinu* nebo jiných organických zásad jako nerozpustné komplexy typu $[Me(C_6H_4O_2)_3](HB)_3$, kde B značí organickou zásadu [312].

Když oddělíme snadno hydrolyzující ionty (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Th^{4+}) stržením na sraženinu $Sn(OH)_4$ při hydrolyse $SnCl_4$, můžeme v roztoku zjistit přítomnost lanthanidů reakcí s *azoderiváty kyseliny fenylarseničné*, která s nimi dává barevné sraženiny o $pD = 6,5$ [313].

Pro trojmocné ionty lanthanidů Me^{3+} nemáme chemické rozlišovací reakce k jejich přímému dokazování. Starší způsob dělení vzácných zemin na skupinu „ceritových a yttritových zemin“ podle rozpustnosti síranů v konc. roztoku síranu draselného nemá analytický význam. Chemickými reakcemi můžeme dokazovat vzácné zeminy až na malé výjimky jako celek, pro jejich vzájemné rozlišování používáme fyzikálně chemických metod.

Chemické rozlišování v řadě lanthanidů se daří tehdy, když některý z trojmocných kationtů může přecházet na čtýmocný nebo dvojmocný:



Z těchto výjimečných mocností jsou stále v silně kyselém roztoku pouze sloučeniny Ce^{IV} . Jsou silná oxydační činidla a nejsnáze se ve skupině lanthanidů dokazují (sloučeniny Tb^{IV} a Pr^{IV} jsou v roztocích nestálé, známe je jen u kyslíčků).

Ionty Yb^{2+} , Eu^{2+} , Sm^{2+} jsou labilní, v roztoku snadno přecházejí v trojmocné, ale i této vlastnosti lze do jisté míry využít pro jejich rozlišování od ostatních lanthanidů.

Fluorescence lanthanidů v boraxových perličkách nebo v indiferentním prostředí ($NaCl$, $CaCl_2$) lze použít k rozlišování některých preparátů, při pozorování fluorescenčního záření ručním spektroskopem i k důkazu některých lanthanidů vedle sebe. Boraxové perličky fluoreskují jenom u některých lanthanidů [65].

Podle fluorescenčních spekter lze zjistit přítomnost Ce , Pr , Sm , Eu , Gd , Tb , Dy , zvláště když použijeme k buzení tvrdého u. f. záření 250 m μ . Zvláště dobře lze rozpoznat přítomnost stop terbia [316].

Emisní spektra lanthanidů jsou velmi bohatá čarami, dovolují zachytit přítomnost až 0,01% lanthanidů. Časté koincidence čar vyžadují při hodnocení spekter značné zkušenosti. Pro lanthanidy jsou vhodnější spektra oblouková než jiskrová. Emisní spektra dovolují určení i stop lanthanidů a jejich rozlišování v četných směsích a jsou kritériem čistoty jednotlivých sloučenin lanthanidů [317, 318].

Tabulka 34

Prvek	Fluorescence boraxové perličky	pD
Ce	modrá	4,0
Sm	oranžově červená	3,0
Eu	červená	2,7
Gd	oranžově červená	2,0
Tb	červená	3,7
Dy	žlutá	3,0
Ho	světle žlutá	—
Tm	slabě fialová	—

Při větších koncentracích lanthanidů můžeme k jejich rozlišování použít *absorpčních spekter*, která jsou skoro čarová svými úzkými a ostře omezenými absorpčními pruhy v oblasti 350–1000 m μ [317]. I zde je možno použít přímohledného spektroskopu, ale výsledky musíme hodnotit jen opatrně, protože intenzita čar podléhá nepravidelným změnám ve směsi lanthanidů a závisí na jejich koncentracích.

Nejspolehlivější je rozlišování lanthanidů nebo vzácných zemin *rentgenovými spektry*, která jsou jednoduchá.

Užívá se hlavně L-série čar, která nevyžaduje tak velké energie k buzení spektra jako K-série, a spektrum se lépe fotografuje. Rentgenovým spektrem lze spolehlivě zjistit přítomnost až 0,01% jednotlivých lanthanidů.

Polarograficky lze rovněž rozlišovat lanthanidy podle půlvalnových potenciálů a současně určovat jejich koncentraci.

K rozlišování lanthanidů (Sm, Dy vedle Ho) bylo použito *aktivační analýsy*, při níž se vzorek bombarduje termickými neutrony a sleduje se radioaktivita vzniklých produktů [314].

Chromatografické dělení lanthanidů je většinou založeno na zachycení Me^{3+} vhodným katexem v H^+ cyklu a postupném vytěsňování jednotlivých iontů. K vytěsňování slouží např. citrátové tlumiče o různém pH [315]. Touto cestou se podařila četná dělení ve skupině lanthanidů [319] při zpracování monazitu, a to až do spektrální čistoty jednotlivých preparátů. Lanthanidy se zachycují na katexu v pořadí stoupajících atomových vah [320].

Velmi účinné je dělení lanthanidů elucí z katexu amonnou solí kyseliny nitrilotrioctové nebo kyselinou β -hydroxyethyliminodiotovou [929]. Při elucích se uplatňují složité rovnováhy mezi kationty lanthanidů vázanými katexem a komplexy, které eluovadlem přecházejí do roztoku [965].

Při extrakčních metodách dělení lanthanidů se uplatnil tributylfosfát v prostředí konc. kyseliny dusičné, kde různost rozdělovacích koeficientů jednotlivých komplexů $\text{H}_3[\text{Me}(\text{NO}_3)_6]$ dovoluje jejich dělení [830].

21. Cer

Cer je nejběžnější prvek ze skupiny lanthanidů, bývá mezi nimi zastoupen v největší koncentraci. Prakticky našel upotřebení v křesacích slitinách pro zapalovače, v Auerových punčoškách a v oxydimetrii. Je to měkký šedý kov, hořící oslnivým plamenem, b. t. asi 800°C . Rozpouští se v konc. kyselině chlorovodíkové; v kyselině sírové se za studena nerozpouští.

Ve sloučeninách je trojmocný a čtyřmocný. Soli cerité odpovídají svými vlastnostmi lanthanidům. Jsou poměrně stále v kyselých roztocích. V alkalickém prostředí se však snadno oxydují na žluté sloučeniny ceričité, které dávají podobné reakce jako soli thoričité a zirkoničité. Tim se podstatně liší od ostatních lanthanidů.

Reakce Ce^{3+}

Ionty Ce^{3+} dávají reakce trojmocných iontů lanthanidů, ale k nim přistupuje ještě jejich oxydovatelnost a s ní souvisící redukční schopnosti.

Hydroxyd draselný sráží bílý hydroxyd $\text{Ce}(\text{OH})_3$, zvolna se oxydující na vzduchu na žlutý hydroxyd $\text{Ce}(\text{OH})_4$.

Kyselina šťavelová dává bílou sraženinu, nerozpustnou v přebytku srážedla a ve zředěných minerálních kyselinách.

Kyselina fluorovodíková sráží gelovitý CeF_3 , který se delším zahříváním přemění na práškovitý. Je nerozpustný v přebytku kyseliny fluorovodíkové (*rozdíl od Zr, Ti, Be, Al*), rozpouští se však v koncentrované kyselině chlorovodíkové nebo dusičné.

Kyselina molybdátofosforečná se redukuje solemi ceritými na molybdenovou modř. $pD = 4,6$. Ruší Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} .

Amoniakální roztok AgNO_3 oxyduje za tepla soli cerité na hydroxyd ceričitý, v němž je jemně rozptýlené vyredukované stříbro, takže dostaneme objemnou černou sraženinu. Činidlo se připraví přidáním zřed. amoniaku k 0,4N- AgNO_3 až do rozpuštění sraženiny. Ke kapce roztoku vzorku přidáme kapku činidla a po promíchání mírně zahřejeme. Za přítomnosti Ce^{3+} vznikne hnědé zbarvení až černá sraženina o $pD = 4,7$. Reakce je vhodná pro dokazování ceru mezi vzácnými zeminami. Podobně reagují Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} .

Peroxyd síran amonný oxyduje za tepla kyselé roztoky bezbarvých solí ceritých v prostředí zřed. kyseliny sírové na žluté roztoky solí ceričitých.

Energickou oxydaci solí ceritých v alkalickém prostředí peroxydem vodíku, chlorem nebo bromem dostaneme oranžové až červenohnědé sraženiny. Reakce se zlepši přidáním chloridu chininu; probíhá potom i v neutrálním prostředí a není rušena přítomností titanu nebo lanthanu [321]. K neutrálnímu roztoku dusičnanu ceritého se přidá 30% peroxyd vodíku a malý přebytek chloridu chininu nebo se zrnko pevného dusičnanu pokápně 30% peroxydem vodíku a přidá se zrnko chloridu chininu. Vznikne žluté až červenožluté zbarvení.

8-Hydroxychinolin sráží za přítomnosti kyseliny vinné v amoniakálním roztoku kvantitativně žlutou krystalickou sraženinu $\text{Ce}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$. Ve slabě kyselém prostředí sraženina nevzniká, což umožňuje dělení Ce^{3+} od Th^{4+} , který se sráží i z roztoků okyselených kyselinou octovou [322].

Amonná sůl kyseliny jantarové tvoří hnědé, terčovitě seskupené jehlicovité krystalky $\text{Ce}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, vhodné pro mikroskopii. Při pokápnutí amoniakem a zředěným peroxidem vodíku se barví krystalky ohnivě červeně. Také mravenčan nebo šfavelan ceritý tvoří krystalky vhodné pro mikroskopické důkazy [196].

Přímý důkaz: Kyselinou šfavelovou vysrážíme nerozpustné šfavelany a po mineralisaci oddělené sraženiny dokazujeme cer peroxidem vodíku v alkalickém prostředí.

Reakce Ce^{4+}

Soli ceričité jsou silná oxydační činidla, užívaná v odměrné analýse. Jsou zbarveny žlutě až oranžově, při oxydaci jiných látek se odbarvují přechodem na soli cerité. Ionty Ce^{4+} jsou stále v silně kyselých roztocích, při zmenšení acidity hydrolyzují za vylučování zásaditých solí.

Reakce Ce^{4+} jsou založeny hlavně na oxydačních vlastnostech, kterými se podstatně liší od iontů ostatních lanthanidů.

Hydroxyd draselný nebo amoniak dávají žlutou amorfni sraženinu $\text{Ce}(\text{OH})_4$. Za přítomnosti peroxydu vodíku vznikne červenohnědá sraženina podobně jako při reakci Ce^{3+} . Vznik této červenohnědé peroxy-sloučeniny je společnou reakcí Ce^{4+} i Ce^{3+} . Ke kapce vzorku v porcelánovém mikrokelímku přidáme kapku 3% peroxydu vodíku a kapku amoniaku. Při mírném zahřátí vznikne za přítomnosti Ce^{4+} červenooranžové zbarvení peroxykomplexu, který vzniká u Ce^{4+} snáze než u Ce^{3+} . Reakci ruší přítomnost Ti^{4+} , Fe^{3+} a barevných sloučenin. Pro fotometrii lze zbarvení stabilisovat glycerinem za přítomnosti EDTA [967].

$\text{pD} = 5,2$.

Benzidin se oxyduje sloučeninami ceričitými na benzidinovou modř [323]. Na filtrační papír dáme kapku zkoušeného roztoku, kapku zřed. hydroxydu sodného a kapku roztoku benzidinu ve zřed. kyselině octové. Za přítomnosti Ce^{4+} vznikne modrá skvrna.

$\text{pD} = 5,4$.

Ruší přítomnost silných oxydačních činidel. Také Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ti^{4+} se v alkalickém prostředí oxydují na temné produkty a ruší.

N-fenylanthranilan sodný (0,01% roztok) reaguje se solemi ceričitými za vzniku červených roztoků o $\text{pD} = 5,3$ [1045], samotná kyselina anthranilová dává z počátku temnou sraženinu, která se rychle přemění na hnědý roztok o $\text{pD} = 4$ (při kapkování) [324].

1-Nitro-2-naftylamin v 1% alkoholickém roztoku dává se síranem ceričitým charakteristickou purpurovou sraženinu. Reakci dávají všechny 1,2-nitronaftylaminy [968].

Červené roztoky *železnaté soli* 1,10-fenantrolinu nebo 2,2'-dipyridylu se oxydují solemi ceričitými na železité sloučeniny a zbarvení roztoku přechází v modravé.

Další oxydační reakce Ce^{4+}

p-Fenetidin se oxyduje na fialové roztoky, které při okyselení kyselinou dusičnou zmodrají [325]. *o-Tolidin* se oxyduje na tolidinovou modř, *leukomalachitová zeleň* přejde oxydaci s Ce^{4+} na zelené barvivo ($pD = 5,4$) [326] aj.

Pyrogallol podobně jako *kyselina gallová* dává ve slabě kyselém prostředí (Na-acetát) fialově červené zbarvení [327]. *Pyrogallol* je méně vhodným činidlem, snadno se oxyduje již vzdušným kyslíkem. Z fenolů se jako činidlo nejvíce hodí *guajakol*, který při $pH = 5$ dává výrazné červené zbarvení roztoků o $pD = 3,6$ [76].

Kvercetin (0,1% roztok v alkoholu) dává s Ce^{4+} v neutrálním nebo ve slabě kyselém prostředí přechodné fialové zbarvení o $pD = 5,4$ (při zkumavkové reakci) [328].

Všechny tyto reakce jsou rušeny přítomností oxydačních činidel (CrO_4^{2-} , Au^{III} , VV aj.).

Oddělení Ce^{4+} od lanthanidů lze provést srážením *dibenzoylmethanem* v roztoku methylalkoholu při $pH = 8$, které se upraví alkoholickým roztokem amoniaku. Po odfiltrování červených krystalků $Ce(C_{15}H_{11}O_2)_4$ lze v roztoku srážet lanthanidy (Me^{3+}) roztokem kyseliny šfavelové v methylalkoholu. Činidlem se sráží také Th^{4+} již při $pH = 4-5$ [930].

22. Skupina aktinidů

Podle teorie aktinidů [329] patří do této skupiny prvky s at. č. 90—103. Dosud není znám poslední prvek této řady o at. č. 103.

	Th,	Pa,	U,	Np,	Pu,	Am,	Cm,
at. č.	90	91	92	93	94	95	96
	Bk,	Cf,	Es,	Fm,	Md,	No,	?
at. č.	97	98	99	100	101	102	103

Sousedem aktinia ve čtvrté hlavní skupině je potom neznámý prvek o at. č. 104. V přírodě jsou z aktinidů pouze thorium, protaktinium a uran, ostatní byly připraveny uměle. Prvky s at. č. vyšším než 92 bývají označovány jako *transurany* (stojící za uranem).

Většina aktinidů, včetně aktinia, jsou radioaktivní prvky a jejich přítomnost se zjišťuje na základě radioaktivity. Pouze thorium a uran jsou obecnější prvky, jejichž analytické reakce jsou prakticky důležité. Známe však již chemické vlastnosti i ostatních aktinidů a používá se jich hlavně k oddělování jednotlivých aktinidů.

Ve vlastnostech aktinidů jsou větší rozdíly než ve vlastnostech lanthanidů, zvláště pokud jde o možnosti tvořit vyšší mocenství, které se projevují nejvíce u prvních členů řady: Th^{IV} , Pa^V , U^{VI} .

Pro zvláštní stabilitu vyšších valenčních stupňů Th^{IV} , Pa^V a U^{VI} byly tyto prvky zařazovány do IV., V. a VI. skupiny periodické soustavy. Toto zařazení je v některých systémech ponecháváno [913] a rozlišuje se jen skupina transuranů, která se člení na podskupinu *uranidů* (U, Np, Pu, Am) a *curidů* (Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No).

Elektronové konfigurace aktinidů (tab. 36) naznačují jejich blízkou příbuznost k lanthanidům. Přechody mezi $5f$ a $6d$ drahami elektronů nevyžadují velkou energii, takže řada aktinidů není tak typická jako řada lanthanidů.

Společnou vlastností obou řad je doplňování elektronových obalů ve vnitřních oblastech. Také fyzikální vlastnosti aktinidů (hustota, b. t., absorpční spektra) i některé chemické vlastnosti (tvorba hydridů) mluví pro zařazení Th, Pa a U do samostatné skupiny, kterou předvídal již N. Bohr.

Zvláštní stabilita sloučenin U^{VI} je způsobena elektronovou konfigurací radonu. U thoria se podařilo připravit halogenidy ThX_3 teprve r. 1949 [330], sloučeniny Pa^{III} dosud nebyly připraveny. Z analytického hlediska můžeme reakce aktinidů řadit do skupin podle jejich valenčního stupně. Pokud jsou trojmocné, odpovídají jejich reakce trojmocným lanthanidům. Tvoří nerozpustné neamfoterní hydroxydy, nerozpustné fluoridy, fosforečnany, šfavelany, rozpustné halogenidy, dusičnany a sírany. Sloučeniny Th^{IV} a Pu^{IV} mají vlastnosti blízké sloučeninám Zr^{IV} .

Tabulka 35

Prvek	Valenční stav
Ac	III
Th	(III), IV
Pa	IV, V
U	III, IV, V, VI
Np	III, IV, V, VI
Pu	III, IV, V, VI
Am	III, IV, V, VI
Cm	III
Bk	III, (IV)
Cf	III

Sloučeniny různých valenčních stupňů se liší také zbarvením:

U^{III} — červenohnědé	Np^{III} — červenofialové	Pu^{III} — temně modré
U^{IV} — tmavě zelené	Np^{IV} — žlutozelené	Pu^{IV} — žlutohnědé
U^V — hnědé	Np^V — zelenomodré	Pu^V — slabě růžové
U^{VI} — žluté	Np^{VI} — zelené	Pu^{VI} — žlutooranžové

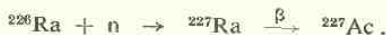
Tabulka 36

At. č.	Prvek	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
89	Ac	2	6	10		2	6	1	2
90	Th	2	6	10		2	6	2	2
91	Pa	2	6	10	2	2	6	1	2
92	U	2	6	10	3	2	6	1	2
93	Np	2	6	10	5	2	6		2
94	Pu	2	6	10	6	2	6		2
95	Am	2	6	10	7	2	6		2
96	Cm	2	6	10	7	2	6	1	2
97	Bk	2	6	10	9	2	6		2
98	Cf	2	6	10	10	2	6		2
99	Es	2	6	10	11	2	6		2
100	Fm	2	6	10	12	2	6		2

Pro dělení aktinidů se často používá jejich převedení v různé valenční stupně. Ve směsi U^{VI} a Pu^{VI} lze např. redukovat Pu^{VI} na Pu^{III} a uranylovou sloučeninu extrahovat tributylfosfátem (TBF) z prostředí kyseliny dusičné jako $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2 TBF$. Podobně lze dělit U^{VI} od Th^{IV} .

23. Aktinium

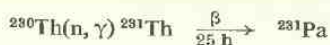
Vyskytuje se ve stopách v uranových rudách. V 1 tuně smolince je pouze 0,15 mg aktinia v rovnovážném stavu asi s 300 mg radia a 225 mg protaktinia. Isotop ^{227}Ac má poločas rozpadu 22 let a velmi malou aktivitu. V miligramových množstvích bylo připraveno ozařováním několika gramů radia vydatným proudem neutronů:



Dokazuje se po izolaci koprecipitací na lanthanité soli a po obtížném čištění měřením aktivity rozpadných produktů. V chemických vlastnostech se nejvíce podobá lanthanu, tvoří pouze trojmocné, bezbarvé sloučeniny.

24. Protaktinium

Bylo připraveno v množství 2 mg Pa_2O_5 již v r. 1927 na základě jeho příbuznosti s tantalem a koprecipitací se sloučeninami zirkonia. Dnes se připravuje uměle v gramových kvantech podle jaderné reakce



a dělí ze směsi chromatograficky. Jeho sloučeniny byly již prostudovány, jsou pozitivně pětimocné a příbuzné sloučeninám tantalu. Byly také připraveny nižší oxydační stupně, odpovídající sloučeninám zirkonia. Tvoří snadno komplexy PaF_7^{2-} a komplexní soli s kupferronem a hydroxychinolinem, které lze vytřepat do organických rozpouštědel. Chemické důkazy protaktinia nepřicházejí v úvahu, určuje se měřením jeho α -záření.

25. Thorium

Thorium je lesklý, kujný a tažný kov, v prášku šedý až černý, na vzduchu stálý. Zapálen shoří oslňujícím plamenem na kysličník ThO_2 . Kovové thorium se vodou nemění, v kyselinách se rozpouští nesnadno, částečně se rozpouští v kyselině chlorovodíkové. Snadno se rozpouští při odpařování s lučavkou.

Ve sloučeninách je thorium hlavně čtyřmocný s bezbarvými ionty Th^{4+} . Stabilita těchto iontů souvisí s jejich elektronovou konfigurací, která odpovídá inertnímu plynu radonu.

Reakce Th^{4+}

Reakce Th^{4+} se velmi podobají reakcím Zr^{4+} a Ti^{4+} . Podstatný rozdíl je v nerozpustnosti ThF_4 v kyselině fluorovodíkové, což vede k domněnce, že jde o fluorothoričitan thoričitý $Th[ThF_8]$.

Uhličitan amonný dává bílou sraženinu, rozpustnou v nadbytku činidla jako komplexní karbonátothoričitan $(\text{NH}_4)_6[\text{Th}(\text{CO}_3)_5]$. Z tohoto roztoku lze peroxidem vodíku vysrážet thorium jako hydrát peroxidu. Thalná sůl karbonátokomplexu tvoří drobné prismatické krystalky, vhodné pro mikroskopickou reakci. Vzniká snadno, když k amoniakálnímu roztoku za přítomnosti nadbytku uhličitanu přidáme dusičnan thalný [246].

Kyselina šfavelová sráží bílou krystalickou sraženinu $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, nerozpustnou v přebytku činidla. Sraženina se vylučuje také při srážení šfavelanem amonným z roztoků slabě okyselených kyselinou chlorovodíkovou nebo dusičnou. Povařením s amoniakem se sraženina rozpouští, okyselením kyselinou chlorovodíkovou se opět vylučuje (*rozdíl od* Zr^{4+}). V přebytku šfavelanu amonného nebo alkalického vzniká rozpustný oxalátothoričitan $[\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$, který se rozpadá při zmenšení koncentrace šfavelanových iontů okyselením roztoku a vznikem méně ionisované kyseliny šfavelové, u níž koncentrace $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ nestačí pro vznik komplexu. Srážení šfavelanu thoričitého z prostředí zřed. kyseliny dusičné se užívá při dělení thoria a lanthanidů při analýze minerálů.

Pod mikroskopem tvoří šfavelan thoričitý tenké tyčinky.

$\text{pD} = 4$.

Také jiné dikarbonové kyseliny srážejí soli thoričité ze slabě kyselého prostředí. Patří sem reakce *kyseliny jantarové a adipové* [332]. *Kyselina ftalová a tetrachlorftalová* dávají krystalickou sraženinu solí thoričitých při srážení za tepla [333].

Také *kyselina benzoová* [331] a její deriváty *o-chlorbenzoová, m-nitrobenzoová* [334], *o-* a *p-aminobenzoová* [335] dávají vhodné sraženiny thoričitých a zirkoničitých solí, rovněž *kyselina skořicová* [336] aj. Reakce těchto karbonových kyselin dovolují kvantitativní dělení Th^{4+} od vzácných zemin při analýze monazitu a dělení thoria od uranu. *o-Fenolkarbonové kyseliny* jsou selektivními srážedly solí thoričitých a zirkoničitých. *Kyselina 1-hydroxy-2-naftionová* dovoluje dělení Th^{4+} a Zr^{4+} od Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} jediným srážením při $\text{pH} = 4,6$. Vzájemně však Th^{4+} a Zr^{4+} dělit nelze, bílé sraženiny obou solí vznikají společně. Žlutavě bílou sraženinu dává pouze Hg_2^{2+} [800]. *Kyselina kafrová* se osvědčila při dělení Th^{4+} od vzácných zemin při $\text{pH} = 4,2-4,4$ [337].

Fluorid draselný sráží objemnou rosolovitou sraženinu $\text{ThF}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, která se nerozpouští ve vodě ani v kyselině fluorovodíkové (*rozdíl od* Zr , Ti , Be , Al , Ta , Nb). Srážet možno přímo kyselinou fluorovodíkovou. Ruší Ce^{4+} a U^{VI} .

Jodičnan draselný dává bílou rosolovitou sraženinu i v prostředí silně okyseleném kyselinou dusičnou. Sraženina má složení $\text{KIO}_3 \cdot 4 \text{Th}(\text{IO}_3)_4 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ [339]. Reakce má význam pro dokazování Th^{4+} vedle vzácných zemin, které nereagují. Reakci ruší soli cínu, titanu a zirkonia.

Fosforičitan sodný, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$, dává i v silně kyselém prostředí (HCl) amorfni bílou sraženinu $\text{ThP}_2\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, nerozpustnou v alkalických hydroxydech i v konc. kyselině chlorovodíkové [340]. $\text{pD} = 5$. Podobně reagují Zr^{4+} , Ti^{4+} , neruší však lanthanidy.

Seleničitan sodný v 10% roztoku je vhodným činidlem pro dělení Th od Be . Sraženina se potom vyžihá na ThO_2 [338].

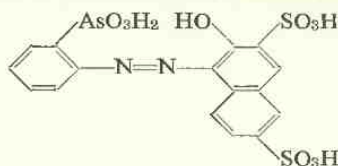
8-Hydroxychinolin sráží kvantitativně i roztoky okyselené zřed. kyselinou octovou (při $\text{pH} = 4,4$), což dovozuje dělení Th^{4+} od Ce^{4+} . Žlutá sraženina vznikající za studena má složení $\text{Th}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_4$ při teplotě nad 70°C vzniká oranžová sraženina $\text{Th}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_4 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$, která se zřed. kyselinou chlorovodíkovou nebo v chloroformu rozpadá na $\text{Th}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_4$. Soli ceričité lze vysrážet ve filtrátě po sraženině soli thoričité alkalizováním roztoku amoniakem. Ruší přítomnost všech kationtů, které se ve slabě kyselém prostředí srážejí hydroxychinolinem, takže reakce má význam hlavně pro dělení Th a Ce [343].

Alizarin dává s Th^{4+} fialové zbarvení. Ke kapce slabě kyselého roztoku vzorku na filtračním papíře se přidá kapka alkohol. roztoku činidla a kapka 30% H_2O_2 , aby se zamezila reakce solí Pb, U, Tl, Zn, Mn, Co a Ni. Fialová skvrna znamená přítomnost Th^{4+} , nesmí však být ve vzorku Zr^{4+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} a vzácné zeminy [342].

$\text{pD} = 5$.

Morin dává v prostředí 1N-HCl žlutozelenou fluorescenci, která při větších koncentracích kyseliny chlorovodíkové mizí, na rozdíl od podobné fluorescence Zr^{4+} , která je stálá i v 10N-HCl.

Kyselina 2-(2-hydroxy-3,6-disulfo-1-naftylazo)-fenylarseničná byla pod názvem „thoron“ navržena pro dokazování i spektrofotometrické stanovení thorcia.



Činidlo dává v kyselém prostředí ($\text{pH} = 0,5 - 1,2$) s Th^{4+} červenou sraženinu až červené koloidní roztoky [341], $\text{pD} = 6$. Reakce se provádí ve zřed. kyselině chlorovodíkové.

Ruší U^{IV} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{IV} , nadbytek SO_4^{2-} , F^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} a organické hydroxysloučeniny.

Podobně reagují jiná azobarviva s aciskupinou a s hydroxylovou skupinou v *o*-polohách k azoskupině. Patří sem azosloučeniny kyseliny chromotropové [850] a barviva „arsenazo“. Jejich selektivitu pro Th^{4+} se podařilo zvýšit u „arsenazo III“ (kyselina 1,8-dihydroxynafthalen-3,6-disulfo-2,7-bis(azo-1)benzen-2-arsinová), které za přítomnosti kyseliny šťavelové dává s Th^{4+} zelené roztoky i v prostředí 6N-HCl, kde Zr^{4+} , Hf^{4+} a U^{4+} již nereagují [969].

Pro dokazování Th^{4+} byl navržen také *naftazarin* [851], dávající purpurový komplex, *chromazurool S* [852] a jiná barviva [853]. Při reakcích většinou ruší Zr^{4+} , Fe^{3+} , Ce^{4+} , F^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ a organické hydroxykyseliny.

Dibenzoylmethanem lze vysrážet Th^{4+} a oddělit od vzácných zemin v methylalkoholickém prostředí. Za přítomnosti urotropinu lze udržet uvolněným formaldehydem i cer ve stavu Ce^{3+} , a tak oddělit Th^{4+} od Ce^{3+} , kdežto Ce^{4+} se činidlem sráží [930].

26. Uran

Uran je bílý lesklý kov, kujný, měkký než ocel ($h \approx 19$), b. t. 1800–1900°C. V práškovitém stavu je černý. Na vzduchu se nemění, žháním shoří za jiskření na černý kysličník U_3O_8 . Kompaktní kov se ve vodě nemění, práškovitý ji však zvolna rozkládá. Je radioaktivní.

Rozpouští se snadno v kyselině chlorovodíkové. V konc. kyselině dusičné se kompaktní kov rozpouští jen zvolna, práškovitý snadno. V alkalických hydroxydech se nerozpouští.

Ve sloučeninách je uran troj- až šestimocný. Ionty U^{3+} dávají podobné reakce jako Fe^{3+} , ionty U^{4+} jako Th^{4+} , sloučeniny U^V jsou nestálé, rychle se rozpadají na U^{IV} a U^{VI} . Nižší oxidační stupně (U^{III}) jsou v roztocích málo stálé, již vzdušnou oxidační přecházejí snadno na U^{IV} . Zajímavou sloučeninou je fluorid UF_6 , který představuje stálou těkavou kapalinu (b. v. 69°C) a podstatně se liší od ostatních halogenidů. Chlorid UCl_6 se již při rozpouštění ve vodě rozpadá na uranylové ionty UO_2^{2+} :



Ionty uranylové jsou zbarveny žlutavě a představují v roztocích stabilní kationty. Reakce U^{VI} připomínají reakce W^{VI} a Mo^{VI} ; hydroxyd $UO_2(OH)_2$ je vyslovený amfoter, tvoří snadno uranany UO_4^{2-} i polyuranany s anionty $U_2O_7^{2-}$, $U_3O_{10}^{2-}$, $U_4O_{13}^{2-}$ atd. (jako u polywolframanů a polymolybdenanů). Tvorba rozpustných karbonáto-uranylových solí $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ je důležitou reakcí pro četná dělení uranylových iontů.

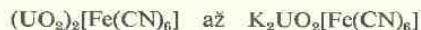
V nejbohatší rudě smolinci je převážně kysličník U_3O_8 .

Soli uranylové fluoreskují v pevném stavu intensivně žlutě, rovněž v boraxových a fluoridových taveninách. Ve vodných roztocích nefluoreskují, pouze v prostředí konc. kyseliny sírové nebo sirupovité kyseliny fosforečné se pozoruje fluorescence.

Reakce UO_2^{2+}

V roztocích solí uranu nejčastěji dokazujeme světle žluté kationty uranylu UO_2^{2+} .

1. *Kyanoželeznatan draselný* sráží v neutrálních nebo ve slabě kyselých roztocích (kyseliny octové) červenohnědou sraženinu kyanoželeznatanu uranylu:



Činidlo: 0,1N- $K_4[Fe(CN)_6]$.

Provedení: a) K 1 ml neutrálního nebo slabě kyselého roztoku přidáme 1 ml činidla. Za přítomnosti UO_2^{2+} vznikne červenohnědá sraženina, při malých koncentracích červený roztok.

pD = 4,5.

Podobně zbarvenou sraženinu dávají Cu^{2+} a MoO_4^{2-} . Rozlišíme je považením s alkalickým hydroxydem. Sraženina molybdenanu se při tom rozpustí, sraženina měďnaté soli zhnědne až zčerná vyloučením $\text{CuO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, sraženina uranylu přejde ve žlutou sraženinu alkalického diurananu:

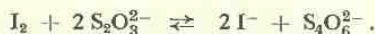


Ruší také Fe^{3+} a maskovací činidla pro UO_2^{2+} (F^- , PO_4^{3-} , CN^- , organické hydroxysloučeniny).

b) Při kapkování na desce probíhá reakce podobně, $\text{pD} = 4,3$. Při kapkování na papíře je trochu větší citlivost, $\text{pD} = 4,7$.

Ionty Fe^{3+} dávají s činidlem berlínskou modř, která znemožňuje dokazování UO_2^{2+} . Lze však oddělit UO_2^{2+} od Fe^{3+} a také od Ti^{4+} a Mn^{III} jako rozpustný trikarbonátokomplex $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ nadbytkem uhličitanu sodného a ve filtrátě po sraženině zásaditého uhličitanu železitého dokazovat UO_2^{2+} .

Soli měďnaté lze odstranit redukcí jodidem draselným a vyloučený jod odbarvit thiosíranem [141]:



Jsou-li přítomny Cu^{2+} a Fe^{3+} současně, použije se k redukcí obou samotného thiosíranu (indukované reakce):



Za přítomnosti Ti^{4+} , které dávají s $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ zvolna hnědnoucí žlutou skvrnu, lze sirníkem sodným vysrážet UO_2S a $\text{Ti}(\text{OH})_4$ a ze sraženiny oddělit UO_2^{2+} rozpuštěním v konc. roztoku uhličitanu amonného.

Kyanoželeznatany ostatních kovů neruší důkaz UO_2^{2+} , pouze Ni^{2+} a VO^{2+} dávají zelenou, Co^{2+} šedozelenou sraženinu a snižují citlivost reakce.

2. 8-Hydroxychinolin dává s UO_2^{2+} hnědou sraženinu $\text{UO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$, která dovoluje při kapkování na papíře dokazování UO_2^{2+} za přítomnosti vzácných zemin a prvků, provázejících minerály uranu, s výjimkou Fe^{3+} [344]. Ve zkumavce je reakce méně vyslovená, protože vzácné zeminy dávají žlutou sraženinu, která při kapkování na papíře neruší.

Činidlo: 5% roztok 8-hydroxychinolinu v alkoholu.

Provedení: Na filtrační papír dáme kapku slabě kyselého roztoku vzorku, kapku činidla a v parách amoniaku vyvoláme za přítomnosti UO_2^{2+} hnědou skvrnu.

$\text{pD} = 4$.

Ruší Fe^{3+} , Ce^{4+} , Sb^{V} , které dávají rovněž barevné skvrny oranžové až temně hnědé. Neruší však lanthanidy, Y, Ti, Zr, Be, Th, Ta aj.

Další reakce UO_2^{2+}

Fosforečnan sodný sráží světle žlutý fosforečnan $\text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Za přítomnosti solí amonných vzniká sraženina $\text{NH}_4\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Když ke kapce neutrálního roztoku vzorku na papíře přidáme kapku 0,5N- Na_3PO_4 , dostaneme žlutou skvrnu $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2$ intenzivně žlutě fluoreskující, $\text{pD} = 3$.

Peroxyd vodíku dává v neutrálním prostředí žlutou sraženinu „peroxyhydrátu“ $\text{UO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, která se rozpouští v uhlíčitanu amonném, v alkalických uhlíčitanech oranžově. Reakce se stává selektivní v tomto provedení [906]: K 1 ml vzorku přidáme 1 ml 10% EDTA a konc. amoniakem vysrážíme $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$. Sraženinu oddělíme, promyjeme horkou vodou a rozpustíme v 1 ml 10% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Když k roztoku přidáme kapku 30% H_2O_2 , zbarví se žlutě.

Rhodanidy dávají intenzivně žluté zbarvení [347], $\text{pD} = 4,2$.

Redukcí zinkem, hliníkem nebo chloridem cínatým se mění žluté zbarvení solí uranly na zelené zbarvení solí urančitých. Redukované roztoky lze srážet *kupferonem* ve slabě kyselém prostředí jako krystalickou sraženinu, vhodnou pro oddělení uranu v prostředí EDTA ze smolince nebo z uranových koncentrátů [970].

Při energické redukci *amalgamou zinku* vznikají červenavé roztoky nestálých solí uranitých.

Boraxová perlička oxydační je žlutá a fluoreskuje zeleně, redukční perlička je zelená, *fluoridová perlička* (NaF) dává intenzivní fluorescenci [346].

Mikroskopicky hledáme trojúhelníkovité krystalky octanu uranylosodného $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$, které se vylučují při odpařování roztoků oksyšených kyselinou octovou a obsahujících octan sodný. *Kupferron* (v 5% roztoku) dává s UO_2^{2+} v neutrálních roztocích světle žluté trsy krystalků, silně lomících světlo. Ruší pouze Ba^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , $\text{pD} 4,3$ [348]. *Kyselina anthranilová* dává rovněž krystalickou sraženinu, vhodnou pro mikroskopickou reakci [349]. $\text{pD} = 5$, neruší Cu^{2+} a Fe^{3+} .

β -*Oxim isatinu* (1% roztok v 50% alkoholu) sráží z horkých roztoků po přidání octanu sodného žlutooranžovou krystalickou sraženinu $\text{UO}_2(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2)_2$ [350]. $\text{pD} = 4$.

Kvercetin dává při kapkování na papíře s UO_2^{2+} v amoniakálním prostředí červenohnědou skvrnu o $\text{pD} = 4$. Ruší Fe^{3+} a Ti^{4+} , které dávají temně hnědou skvrnu, překrývající zbarvení UO_2^{2+} [328]. Podobně reaguje *morin* o $\text{pD} = 4$.

„*Arsenazo*“ dává ve slabě kyselém prostředí s UO_2^{2+} modré zbarvení, které se peroxydem vodíku odbarvuje [918], kdežto podobné zbarvení Th^{4+} se nemění. Ve zkumavce je $\text{pD} = 6,8$, při kapkování na papíře $\text{pD} = 5$. Reakce je citlivá, ale málo selektivní.

Salicylan sodný dává s UO_2^{2+} v octanovém prostředí oranžové zbarvení, v kapkové reakci o $\text{pD} = 3,8$. Ruší Sb^{3+} , Fe^{3+} , Ce^{4+} [351]. Podobně reaguje *kyselina β -resorcylová* o $\text{pD} = 4$ [352] a ve slabě kyselém prostředí četné polyfenoly, *pyrogallol* a *kyselina gallová* dávají červené až hnědočervené roztoky, *pyrokatechin* oranžově červené o $\text{pD} = 3,2$, *guajakol* červenooranžové

o $pD = 3,2$, *kyselina chromotropová* červenohnědé koloidní roztoky, na filtračním papíře sraženiny o $pD = 3,2$. Také γ -pyronové deriváty, *kyselina kojová* a *kyselina mekonová*, reagují s UO_2^{2+} v neutrálním prostředí za vzniku žlutých až oranžově žlutých roztoků. Poslední reakce jsou selektivní a mají při kapkování na papíře $pD = 3$ [137].

Kyselina askorbová dává s UO_2^{2+} červenohnědé zbarvení, neruší Fe^{3+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , ruší Ti^{4+} , PO_4^{3-} , F^- , SO_4^{2-} [353].

Dělení UO_2^{2+} od Ti^{4+} lze kvalitativně provést na základě rozpustnosti $(NH_4)_2U_2O_7$ v kyselině octové, v níž se $Ti(OH)_4$ prakticky nerozpouští. Roztok vzorku povaříme s amoniakem, sraženinu odstředíme a digerujeme s kyselinou octovou, v roztoku dokazujeme UO_2^{2+} [203]. Četná dělení UO_2^{2+} lze provést extrakcí *acetylacetonem* [1046] nebo *2-thenyltrifluoroacetone* [1047] za definovaných podmínek.

Přímý důkaz: Roztok vzorku povaříme s uhličitánem sodným, sraženinu promyjeme malým množstvím konc. roztoku uhličitanu sodného a ve filtrátu po okyselení kyselinou octovou dokazujeme UO_2^{2+} kyanoželeznatanem draselným.

27. Transurany

Neptunium

Tvoří ve vodných roztocích zelenavě modré soli NpO_2X , *amoniakem* se sráží světle zelený hydroxyd NpO_2OH , který při mírném žhání přechází v čokoládově zbarvený kyslíčník Np_2O_3 , při teplotách nad $300^\circ C$ ve skořicově zbarvený kyslíčník NpO_2 , který je stabilní. Sloučeniny NpO_2^{2+} jsou nejstálější. V kyselém roztoku dismutují podle reakce:



Dismutace je závislá na tvorbě acidokomplexů Np^{IV} a jejich stabilitě. Sloučeniny Np^{IV} netvoří stabilní acidokomplexy.

Kation NpO_2^{2+} (neptunyl) odpovídá kationtu UO_2^{2+} , liší se však rozpustností oxinátu. Redukcí peroxidem vodíku přecházejí ionty NpO_2^{2+} na NpO_2^{+} .

Sloučeniny Np^{IV} se podobají sloučeninám U^{IV} , Th^{IV} , Ce^{IV} a Pu^{IV} . Pro dělení Np^{IV} od Pu^{IV} se využívá snadnější oxydatelnosti Np^{IV} s $0,1N-KBrO_3$ v kyselém prostředí na NpO_2^{2+} , kdežto Pu^{IV} se oxyduje jen velmi zvolna [899].

Sloučeniny Np^{III} jsou nestálé, snadno se oxydují již vzdušným kyslíkem. Nerozpustný fluorid NpF_3 připomíná lanthanidy [914].

Plutonium

Tvoří ve vodných roztocích nejstálější soli Pu^{IV} zbarvené žlutě až červeně. Poměrně snadno lze připravit také temně modré roztoky soli Pu^{III} a oranžové roztoky soli Pu^{VI} . Žháním solí všech oxydačních stupňů resultuje žlutavě skořicový kyslíčník PuO_2 .

Soli Pu^{III} vylučují při $pH = 7$ modrý hydroxyd $Pu(OH)_3$, který již vzdušnou oxydací přechází na zelený hydroxyd $Pu(OH)_4$. Jodičnanem dávají světle hnědou sraženinu $Pu(IO_3)_3$, štiavelanem modrozelenou sraženinu $Pu_2(C_2O_4)_3 \cdot 9 H_2O$, kyanoželeznatanem černou sraženinu $Pu[Fe(CN)_6] \cdot 7 H_2O$.

Soli Pu^{IV} jsou nejstálější a připomínají soli ceričité a thoričité. Snadno tvoří komplexy typu Me_2PuX_6 i jiné, v závislosti na pH roztoku a koncentraci aniontů. Málo rozpustné jsou: hydroxyd, fluorid, jodičnan, fosforečnan, šfavelan, kyanoželeznatan i kyanoželezitan. *Acetyl-aceton* a *8-hydroxychinolin* srážejí červené vnitřně komplexní soli s koordinačním číslem 8, rozpustné v organických rozpouštědlech. *Kupferron* dává vnitřně komplexní sůl extrahovatelnou chloroformem, *diethyldithiokarbaminan* červenohnědou sůl extrahovatelnou amylalkoholem. *Kyselina mandlová* sráží Pu^{4+} ze silně kyselého prostředí podobně jako Zr^{4+} [971]. Organické hydroxykyseliny (vinná, citronová) maskují ionty Pu^{4+} . Peroxyd vodíku (30%) sráží z prostředí zřed. kyseliny sírové nebo zřed. kyseliny chloristé nerozpustný červenohnědý peroxyd plutonia, který dovoluje dělení od rozpustné kyseliny peroxytitanicité.

Soli Pu^{VI} s kationtem PuO_2^{2+} se podobají solím uranovým. Vznikají z Pu^{IV} silnými oxidačními činidly. Při $\text{pH} = 9$ vylučují sraženinu $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$. Polyplutonany jsou analogické polyurananům. Soli plutonylu lze dělit od solí uranylu v roztoku kyseliny dusičné redukcí kyslíč-níkem siřičitým za chlazení, vznikají soli Pu^{IV} , (Np^{IV}), které lze vysrážet fluorovodíkovou kyselinou jako PuF_4 (NpF_4), kdežto uran zůstává v roztoku. Od současně vysráženého fluoridu neptunicitého se dělí plutonium převedením fluoridů na rozpustné sírany odpařením s kyselinou sírovou. Oxidací bromičnanem draselným za studena se převede pouze Pu^{IV} na PuO_2^{2+} a novým působením fluorovodíku se vysráží pouze NpF_4 , kdežto PuO_2^{2+} zůstává v roztoku. Podobnou cestou lze dělit Pu^{IV} od La^{III} . K oxidaci na PuO_2^{2+} lze použít manganistanu ve zřed. kyselině sírové a fluorovodíkovou kyselinou oddělit nerozpustný LaF_3 [915].

Americium

Isotop ^{241}Am s poločasem 240 let se připravuje působením neutronů na ^{239}Pu . Nejstálější sloučeniny jsou trojmocné s růžově zbarveným iontem Am^{3+} , vlastností velmi podobných lanthanidům. Z roztoků se sráží jako hydroxyd, fluorid, šfavelan, fosforečnan, jodičnan. Ve vodě jsou rozpustné halogenidy (s výjimkou AmF_3), dusičnan, síran, siřník a chloristan. Za přítomnosti alkalických iontů se z roztoku síranů vylučují málo rozpustné podvojně sírany, např. $\text{NaAm}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Z vyšších valenčních stupňů byl připraven černý kyslíčnick AmO_2 , který lze redukovat na červenooranžový kyslíčnick Am_2O_3 . V roztocích nebyly ionty Am^{4+} zjištěny. Energickou oxidací sloučenin Am^{III} vznikají ionty AmO_2^{+} a AmO_2^{2+} , které jsou energickými oxidydadly ($\text{Am}^{\text{VI}}/\text{Am}^{\text{III}}$, $\varepsilon = 1,7 \text{ V}$). Octanem sodným se vylučuje ze žlutých roztoků AmO_2^{2+} sraženina $\text{Na}(\text{AmO}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_3$.

U americia lze předpokládat všechny běžné reakce lanthanidů. Dokazuje se radiometricky po předcházejícím dělení koprecipitacemi a čištění ionxy podle aktivity rozpadných produktů, při větších koncentracích je možno použít absorpčních spekter.

Curium

Hlavní isotop ^{242}Cm s poločasem 162 dnů byl připraven působením α -záření na ^{239}Pu . Ve větším množství se připravuje působením neutronů na ^{241}Am podle jaderné reakce:



Nejstálější jsou sloučeniny Cm^{3+} , odpovídající vlastnostmi lanthanidům. Byl připraven světle žlutý hydroxyd $\text{Cm}(\text{OH})_3$, bezbarvý a ve zřed. kyselinách nerozpustný fluorid (CmF_3) a kyslíčnick Cm_2O_3 . Z fluoridu byly již připraveny stopy kovového curia. Odděluje se koprecipitacemi, čistí ionxy a dokazuje radiometricky.

Berkelium

Vlastnosti berkelia byly v r. 1949 předpověděny G. T. Seaborgem jako homologu terbia a téhož roku byl připraven v Berkeley isotop ^{243}Bk o poločase několika hodin působením iontů helia zrychlených cyklotronem na miligramová kvanta ^{241}Am . Koprecipitací na LaF_3 bylo zjištěno jeho trojmocenství. Sloučeniny Bk^{IV} dosud nebyly připraveny, ač lze předpokládat jejich existenci i vlastnosti blízké Pu^{IV} .

Kalifornium

Isotop ^{244}Cf byl připraven r. 1950 bombardováním ^{242}Cm heliovými ionty zrychlenými cyklotronem. Má poločas 45 minut a je α -zářič. Byl oddělen ionexem, odpovídá vlastnostmi dysprosiu a tvoří ionty Cf^{3+} .

Transurany *einsteinium*, *fermium*, *mendělevium* a *nobelium* byly zjištěny pouze radio-metrickými metodami. Nejmladší z těchto prvků byl objeven na cyklotronu Nobelova ústavu ve Stockholmu a má poločas jen 10 minut [916]. Je pravděpodobné, že budou ve sloučeninách trojmocné a analogických vlastností jako homology z řady lanthanidů.

28. Skupina Ti, Zr, Hf

Kovy této skupiny se obtížně připravují v čistém stavu. Kysličníky jsou nerozpustné a méně zásadité než v předcházející skupině trojmocných alkalických zemin. V roztocích tvoří čtyřmocné kationty Me^{4+} , existující vedle acidokomplexů v silně kyselých roztocích, při zmenšení acidity přecházejí v ionty MeO^{2+} a dalším zmenšením acidity hydrolysuji za vylučování zásaditých solí až hydratovaných kysličníků $\text{MeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, které označujeme také jako hydroxydy $\text{Me}(\text{OH})_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

Pouze soli titaničité lze z této skupiny převést energickou redukcí na *fialové roztoky solí titanitých*, které jsou silná redukovaďla. Na vzduchu se rychle oxydují zpět na bezbarvé roztoky solí titaničitých. Roztoky solí titaničitých lze oxydovat peroxidem vodíku na oranžově žluté roztoky kyseliny *peroxytitaničité*. Tyto rozdílné vlastnosti jsou základem pro rozlišování solí titaničitých od zirkoničitých.

Soli zirkoničité a hafničité mají reakce velmi podobné, jejich chemické rozlišování je nesnadné. Sloučeniny zirkonia obsahují pravidelně hafnium.

Halogenidy MeX_4 jsou kapaliny ve vlhku dýmající (chloridu TiCl_4 se používalo k zamlžování). S kyselinou chlorovodíkovou dávají anionty $[\text{MeCl}_6]^{2-}$. U celé skupiny je již vyslovená snaha přecházet ve fluoro-, sulfáto-, oxalátokomplexy.

29. Titan

Titan je šedý kov podobný železu, ale křehký a tvrdý o vysokém b. t. 1850°C , $h = 4,50$. Rýpe sklo i ocel. Proti korozi mořskou vodou nebo kyselinou dusičnou je odolnější než nerezová ocel. Žiháním na vzduchu shoří na bílý kysličník TiO_2 . Používá se v ocelářství, kysličník TiO_2 jako titanová běloba.

Za tepla se titan rozpouští v kyselině chlorovodíkové nebo ve zřed. kyselině sírové. Nejlepším rozpouštědlem je kyselina fluorovodíková, která jej snadno převádí na kyselinu fluorotitaničitou.

V roztocích se setkáváme nejčastěji s ionty Ti^{4+} , TiO^{2+} a $[\text{TiX}_6]^{2-}$ nebo Ti^{3+} . V roztocích solí titaničitých okyselených kyselinou sírovou vznikají poměrně stálé anionty $[\text{TiO}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$, které podstatně snižují koncentraci TiO^{2+} nebo Ti^{4+} , takže jejich reakce jsou zeslabovány až negativní. Stálé komplexní anionty dává také kyselina šťavelová nebo vinná a maskují jednoduché ionty v roztoku. Sloučeniny titanu dvojmocného jsou v roztoku velmi nestálé.

Titan je v přírodě běžně rozšířen, jeho sloučeniny jsou v malých množstvích stálými průvodci sloučenin železa a hliníku. Moravské půdy obsahují průměrně 0,5–1% Ti [354]. Z půdy přechází společně s železem a hliníkem do vod a odtud do rostlinných a živočišných organismů.

Reakce Ti^{3+}

Soli titanité tvoří modré až červenofialové roztoky, snadno hydrolysuji a již vzdušným kyslíkem se snadno oxydují na bezbarvé roztoky solí titaničitých. V inertoní atmosféře jsou redukto-metrickým činidlem (titanometrie).

Hydroxyd draselný dává šedavě modrou sraženinu, obsahující hydroxyd $\text{Ti}(\text{OH})_3$, který již vzdušnou oxydaci přechází na bezbarvou kyselinu titaničitou. Za přítomnosti Seignettovy soli vzniká místo sraženiny temně modré zbarvení, při menších koncentracích titanu zelené, které zvolna mizí. Citlivost této reakce se zvyšuje přidáním barviv, která se současně odbarvují redukcí při oxydaci Ti^{3+} na Ti^{4+} (indigo, methylenová modř) [355].

Oktan sodný barví roztoky solí titanitých temně zeleně a při zahřívání se vylučuje šedomodrá sraženina.

Konc. roztok *rhodanidu amonného* nebo draselného dává s Ti^{3+} intenzivně modré roztoky [356].

Reakce Ti^{4+}

Bezbarvé ionty Ti^{4+} předpokládáme jen v silně kyselých roztocích, ve slabě kyselých roztocích jsou ionty TiO^{2+} . Od $\text{pH} \approx 1,9$ hydrolysuji na zásadité nerozpustné soli, při $\text{pH} = 4$ je hydrolysa prakticky úplná. Zředěním kyselých roztoků solí titaničitých a povařením se vyloučí bílá sraženina nerozpustné kyseliny titaničité:



1. *Peroxyd vodíku* dává v kyselém prostředí žluté až oranžové zbarvení kyseliny peroxytitaničité [357].

Provedení: K 1 ml roztoku vzorku přidáme 3–4 kapky 4N- H_2SO_4 a kapku 3% peroxydu vodíku. Za přítomnosti titanu vznikne žlutooranžové zbarvení.

$\text{pD} = 5$.

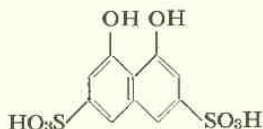
Když ke zbarvenému roztoku přidáme pevný fluorid draselný, musí se roztok odbarvit, titan se zamaskuje ve stabilním aniontu TiF_6^{2-} . Soli železité nutno odbarvit

přidáním několika kapek sirupovité kyseliny fosforečné. Podobné žluté zbarvení dávají MoO_4^{2-} a VO_4^{3-} , jejich zbarvení se však přidáním fluoridu nemění. Zeslabování až zmizení žlutého zbarvení fluoridem je právě charakteristickou vlastností peroxydických forem titanu. Ionty CrO_4^{2-} ruší jednak vlastním zbarvením, jednak vznikem chromové modři. Silná oxydační a redukční činidla rozkládají peroxid vodíku a vyžadují přidání většího množství činidla, nejlépe v 20% roztoku.

V alkalickém prostředí žluté zbarvení mizí, slabě kyselé prostředí je podmínkou zdaru reakce.

Reakce dovolu je určovat titan v plutoni u po odstředění nerozpustného peroxyhydrátu plutonia [972].

2. Kyselina chromotropová (1,8-dihydroxynaftalen-3,6-disulfonová)



dává s TiO^{2+} ve slabě kyselém prostředí červené až červenohnědé zbarvení [141], v prostředí octanu sodného oranžově červené roztoky, v prostředí konc. kyseliny sírové červenofialové roztoky. Analyticky je nejvhodnější reakce ve slabě kyselém prostředí. Při pH 1—4 vznikají vínově červené roztoky a při pH 4,5—6 oranžově žluté roztoky (v prostředí octanového tlumiče) jednotného složení [53].

Činidlo: 2% roztok kyseliny chromotropové nebo její dvojsodné soli ve vodě, nejlépe čerstvě připravený.

Provedení: Ke kapce slabě kyselého roztoku vzorku na desce přidáme 2—3 kapky činidla. Za přítomnosti TiO^{2+} vznikne červené zbarvení. Je-li roztok vzorku kyslejší než o pH = 1, otupíme aciditu 1—2 kapkami 1N octanu sodného.

pD = 5,6 (při pH = 4).

Citlivost reakce se vzrůstající aciditou roztoku klesá. Na filtračním papíře je citlivost o něco menší.

Reakci ruší přítomnost Fe^{3+} , které dávají s činidlem v prostředí octanu sodného zelené zbarvení, CrO_4^{2-} červenofialové v prostředí 2N- H_2SO_4 , UO_2^{2+} červenohnědé zbarvení. V přítomnosti octanu sodného reagují také VO_4^{3-} , MoO_4^{2-} , NbO_4^{3-} za vzniku žlutého zbarvení. Roztoky Ag^+ se redukují na kov, z roztoků Hg^{2+} se při větších koncentracích vylučuje žlutá sraženina málo rozpustná v 2N- H_2SO_4 .

Protože titan dokazujeme nejčastěji za přítomnosti železa, musí být Fe^{3+} redukovány na Fe^{2+} , které neruší. Lze to provést hydroxylaminem při pH = 2—3 za tepla, nebo kyselinou askorbovou za studena při pH = 1—2 [76].

Provedení: Ke kapce slabě kyselého roztoku vzorku (pH = 1—2) přidáme trochu pevné kyseliny askorbové, promícháme a přidáme 1—2 kapky činidla. Železo v tomto provedení neruší ani při poměru 1 : 1500 a reakce dovolu je dokazování Ti v legovaných ocelích.

Ruší pouze MoO_4^{2-} nebo nadbytek VO_3^- , protože roztok po přidání kyseliny askorbové rychle modrá a zbarvení titanu se stává nezřetelné. Při reakci na filtračním papíře lze kapilárním dělením rozpoznat hnědočervené zbarvení na okraji skvrny, reakce na papíře je méně citlivá.

Kyselina chromotropová reaguje s Ti^{4+} také v prostředí konc. kyseliny sírové.

Provedení: Ke kapce vzorku na desce přidáme 2–3 kapky konc. kyseliny sírové a zrnko pevné kyseliny chromotropové nebo její dvojsodné soli. Za přítomnosti Ti^{4+} fialově červené zbarvení.

$pD = 4,2$.

Je zajímavé, že Fe^{3+} v tomto provedení neruší, dávají jen slabě žluté zbarvení. Ruší silná oxydační činidla, CrO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , ClO_3^- , MnO_4^- , rovněž NbO_4^{3-} a VO_4^{3-} .

3. Fosforečnan sodný nebo arseničnan sodný dávají v roztoku solí titaničitých bílé sraženiny, nerozpustné v kyselině octové (podobná reakce jako Al^{3+} , Fe^{3+}). V analytické praxi se používá hlavně kyseliny fenylarseničné a jejich derivátů (kyselina *p*-hydroxy- nebo *p*-aminofenylarseničná).

Z prostředí zřed. minerálních kyselin se samotný titan nesráží. Za přítomnosti Zr^{4+} nastává však kvantitativní indukované srážení, které dovoluje specifický důkaz TiO^{2+} peroxydem vodíku [291].

Činidlo: Vodný roztok sodné soli kyseliny *p*-hydroxyfenylarseničné nebo 20% roztok kyseliny arseničné.

Provedení: K 5 kapkám vzorku přidáme 1 kapku konc. kyseliny chlorovodíkové, několik kapek činidla a 2 kapky 1% roztoku ZrOCl_2 , zavaříme a sraženinku odstředíme. Sraženinku digerujeme s 2 ml 4N- H_2SO_4 a přidáme několik kapek 3% H_2O_2 . Za přítomnosti Ti^{4+} zbarví se směs oranžově, zbarvení zmizí přidáním několika krystalků fluoridu draselného.

$pD = 6$.

Když k roztoku TiO^{2+} a ZrO^{2+} přidáme předem peroxyd vodíku a potom srážíme kyselinou arseničnou, nenastane indukované srážení TiO^{2+} a kyselina peroxytitaničitá zůstává v roztoku.

Další reakce Ti^{4+}

Amoniak dává gelovitou sraženinu $\text{Ti}(\text{OH})_4$, nerozpustnou v nadbytku amoniaku, jen málo rozpustnou v konc. roztocích alkalických hydroxydů. Slabá amfoternost $\text{Ti}(\text{OH})_4$ se projevuje malou stálostí roztoků titaničitanů, již zředěním jejich silně alkalických roztoků vodou se vylučuje hydroxyd titaničitý.

Fluorid draselný sráží TiF_4 , který se v nadbytku činidla přeměňuje na špatně rozpustný fluorotitaničitan K_2TiF_6 . Při srážení v prostředí kyseliny fluorovodíkové vzniká krystalická sraženina K_2TiF_6 , vhodná pro mikroskopii.

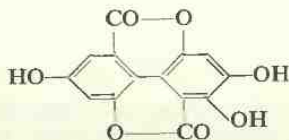
Kyselina fluorovodíková tvoří s Ti^{4+} kyselinu H_2TiF_6 . Když odpařujeme soli titaničitě s kyselinou fluorovodíkovou a konc. kyselinou sírovou, zbývá netěkavý fluorid titaničitý TiF_4 , který lze vyžít na kyslíčník TiO_2 . Na této reakci je založeno analytické dělení TiO_2 a SiO_2 , fluorid křemičitý při odpařování směsi kvantitativně vytěká.

Redukcí zinkem nebo *cinem* se barví kyselé roztoky solí titaničitých červeno-fialově solemi titanitými.

Pyrokatechin (1–2% roztok) barví roztoky TiO^{2+} ve slabě kyselém prostředí octanového tlumiče intenzivně žlutočerveně až žlutě [139]. Podobně reaguje dvojsodná sůl *kyseliny pyrokatechin-3,5-disulfonové*, zvaná „tiron“ [140], o $\text{pD} = 4$. Reakci ruší modré zbarvení s Fe^{3+} , VO_4^{3-} a oranžově žluté zbarvení s MoO_4^{2-} , TaO_4^{3-} , UO_2^{2+} .

Oranžově žluté roztoky s TiO^{2+} dává také *kyselina salicylová* nebo *sulfosalicylová* v octanovém prostředí o $\text{pD} = 3,3$ [142], *pyrogallol* o $\text{pD} = 4,2$ [145] a *kyselina gallová* o $\text{pD} = 4,4$ [146]. Reakce slouží hlavně k fotometrickému stanovení titanu.

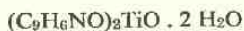
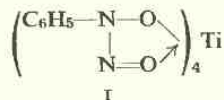
Resoflavin (0,1% roztok v alkoholu) dává s TiO^{2+} při $\text{pH} = 4,5$ žlutooranžové roztoky, při větších koncentracích sraženiny. $\text{pD} = 5$ [291].



V prostředí *conc. kyseliny sírové* reagují fenoly i polyfenoly s Ti^{4+} za vzniku barevných roztoků, kyselina chromotropová dává červenofialové roztoky, thymol žlutooranžové [142], kyselina salicylová červené [358]. Ruší oxidační činidla, Sn^{IV} , Ta^{V} , Nb^{V} .

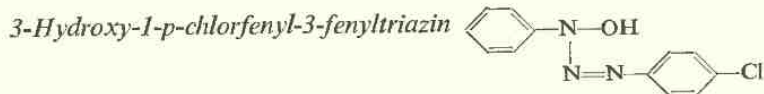
Kyselina askorbová dává při $\text{pH} = 4,5$ s TiO^{2+} oranžově žluté roztoky [359]. Reakce o $\text{pD} = 5,5$ je citlivější než reakce s peroxidem vodíku. Roztok vzorku je nutno přidávat k roztoku činidla v octanovém tlumiči, jinak se zbarvení pomalu vyvíjí. Ruší Mo^{VI} , V^{V} , F^- , PO_4^{3-} . Reakce bylo použito fotometricky [360].

Kupferron sráží i z kyselých roztoků žlutou sůl I, *8-hydroxychinolin* žlutohnědou sůl II [361, 362].



II

Obě reakce mají význam pro některá dělení titanu, zvláště pro dělení od hliníku. Kupferronan titanu lze oddělit extrakcí do chloroformu a ve vodné fázi zůstane sůl hliníku.



dává se solemi titaničitými oranžovou sraženinu, stálou i za tepla a dovolující dělení od Al^{3+} [770].

Kyselina dihydroxymaleinová, $\text{HOOC(OH)C=C(OH)COOH}$, dává při $\text{pH} = 2,4$ červenohnědé zbarvení, při větších koncentracích TiO^{2+} žlutou sraženinu, stálou ve zřed. minerálních kyselinách. Neruší Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , V^{V} [973].

Kyselina fenylseleničitá sráží ze slabě kyselých roztoků bílou sraženinu $\text{TiO}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SeO}_2)_2$, rozpustnou teprve v konc. minerálních kyselinách [974].

Přímý důkaz: 1. Oddělení koprecipitací při srážení arseničnanů za přítomnosti ZrO^{2+} z prostředí zřed. minerálních kyselin a důkaz reakcí s peroxidem vodíku nebo s kyselinou chromotropovou.

2. Redukcí rušících iontů kyselinou askorbovou a reakcí s kyselinou chromotropovou.

30. Zirkonium

Zirkonium je bílý lesklý kov, b. t. 1900°C , $h = 6,5$, na vzduchu velmi stálý. Je resistantní vůči kyselinám, rozpouští se jen v kyselině fluorovodíkové a v lučavce. V konc. roztocích alkalických hydroxydů se rozpouští velmi nepatrně. Zirkoničitany se připravují tavením s alkáliemi a jejich roztoky snadno hydrolysuji při zmenšení alkality. Práškovitý kov je šedý, při žhání shoří oslnivým plamenem na kysličník ZrO_2 , který při žhání svítí, nerozpouští se v kyselině chlorovodíkové. Do roztoku jej převádíme kyselým tavením (KHSO_4 nebo KHF_2). Zirkonium má hlavní použití v ocelářství, kysličník zirkoničitý v keramice.

Minerály zirkonia (zirkon, $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$) rozkládáme tavením s uhlíčanem sodným. Při zředění taveniny vodou se vyloučí nerozpustný hydroxyd Zr(OH)_4 společně s Ti(OH)_4 , kdežto křemičitany a hlinitany zůstávají z největší části v alkalickém roztoku.

Ve sloučeninách je čtyřmocný.

Reakce Zr^{4+}

Bezbarvé ionty Zr^{4+} a ZrO^{2+} jsou stále jen v kyselých roztocích. Snadno přecházejí v komplexní anionty fluorozirkoničitanů $[\text{ZrF}_6]^{2-}$, maskují se také kyanidem ($[\text{Zr(CN)}_6]^{2-}$), částečně i síranem ($[\text{ZrO(SO}_4)_2]^{2-}$, $[\text{Zr(SO}_4)_4]^{4-}$), vínanem, citronanem aj. Důležitou analytickou vlastností je nerozpustnost fosforečnanu $\text{Zr(HPO}_4)_2$ a arseničnanu $\text{Zr(HAsO}_4)_2$ v minerálních kyselinách, kterou se odlišuje od všech ostatních kationtů (s výjimkou Hf^{4+}).

1. *Fosforečnan zirkoničitý* je nerozpustný i v 20% HCl a jeho srážení ze silně kyselého prostředí je selektivní reakcí Zr^{4+} .

K roztoku vzorku přidáme stejný objem konc. kyseliny chlorovodíkové, několik kapek sirupovité kyseliny fosforečné a zavaříme. Bílá krystalická sraženina vznikne pouze za přítomnosti Zr^{4+} , Hf^{4+} , Sn^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} .

Z prostředí 10% HCl koprecipituje také Ti^{4+} , jeho srážení zamezíme, když předem přidáme peroxid vodíku.

2. *Kyselina fenylarseničná* a její deriváty (*p*-hydroxyfenylarseničná, *m*-nitro-fenylarseničná kyselina aj.)



jsou specifickými srážedly Zr^{4+} v prostředí zředěných minerálních kyselin. Dávají bílé práškovité sraženiny, nerozpustné v 1N-HCl, v 1N- HNO_3 nebo v 1N- H_2SO_4 [363].

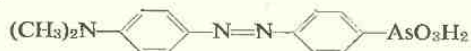
Činidlo: Roztok sodné soli kyseliny fenylarseničné nebo *p*-hydroxyfenylarseničné ve vodě.

Provedení: K 1 ml kyselého roztoku vzorku přidáme činidlo, pokud pozorujeme vznik sraženiny soli zirkoničité. Potom přidáme stejný objem 1N-HCl a promícháme. Za přítomnosti Zr^{4+} trvalá bílá sraženina.

$\text{pD} = 5$.

Reakce je specifická, dovoluje dokazování Zr^{4+} za přítomnosti Th^{4+} , Be^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} aj. Pouze za přítomnosti Ti^{4+} přidáme k roztoku před srážením peroxid vodíku, abychom zamezili koprecipitaci Ti^{4+} (viz reakce Ti^{4+} !) a současně udrželi v roztoku Mo^{VI} a W^{VI} . Ruší Sn^{IV} .

Pro kapkování na papíře se používá barevného činidla kyseliny *p*-dimethylaminobenzen-azo-fenylarseničné, která dává hnědou sůl zirkoničitou, na filtračním papíře pozorovatelnou [121].



Činidlo: 2% roztok barviva v 10N-HCl. Barvivo se připraví takto: 5,5 g kyseliny arsanilové se rozpustí v 50 ml 1N-HCl a za chlazení ledem diazotuje 2 g NaNO_2 v koncentrovaném a chlazeném roztoku. Potom se kopuluje s 3 g dimethylanilinu rozpuštěného v minimálním množství 2N-HCl, směs se ponechá několik hodin v chladu, produkt se vysráží přidáním pevného octanu sodného, promyje a překrystaluje z 2N-HCl.

Provedení: Na filtrační papír dáme kapku vzorku a potom kapku činidla a vykoupeme papír se skvrnou několik vteřin v 2N-HCl, teplé 50–60°C. Za přítomnosti Zr^{4+} zůstane na papíře hnědooranžová skvrna.

$\text{pD} = 5$.

Reakce je v tomto provedení selektivní, pouze za přítomnosti Ti^{IV} , Mo^{VI} , W^{VI} přidáme před promýváním kyselinou kapku 30% H_2O_2 , abychom odstranili podobná zbarvení těchto sloučenin. Reakce je potom pro Zr^{4+} specifická.

Arseničnan sodný sráží z kyselých roztoků pouze Zr^{4+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , Ce^{4+} , Nb^V , Ta^V , Bi^{3+} , v silně kyselých roztocích 25–30% H_2SO_4 nebo 20–22% HCl se sráží pouze Zr^{4+} [364].

Organické arsinové kyseliny srážejí Zr^{4+} dokonaleji a reakce jsou citlivější. Citlivost reakcí různých arsinových kyselin je řádově stejná, $pD \approx 5$. Do této skupiny činidel můžeme zařadit také „arsenazo“ (kyselina benzen-2-arseničná-(1-azo-7)-1,8-dihydroxynaftalen-3,6-disulfonová), dávající v kyselém prostředí se solemi zirkoničitými fialové roztoky. Ruší Al^{3+} , Ti^{4+} a vzácné zeminy, které dávají rovněž barevné reakce [772].

3. *1-Hydroxyanthrachinony* dávají se solemi zirkoničitými červené laky, *stále i v prostředí zřed. minerálních kyselin*, čímž se podstatně liší od laků ostatních kovů a dovolují specifický důkaz Zr^{4+} [158]. Prakticky se používá hlavně *alizarinu*.

Činidlo: Nasycený roztok alizarinu v alkoholu nebo 1% roztok alizarin-sulfonanu sodného ve vodě.

Provedení: K 1 ml zkoumaného roztoku přidáme 1 ml činidla a okyselíme 2 ml 2N-HCl. Za přítomnosti Zr^{4+} červená sraženina. Konečné pH roztoku má být menší než 2.

$pD = 5$.

Při kapkování na desce přidáme ke kapce vzorku kapku činidla a potom kapku konc. kyseliny chlorovodíkové. Za přítomnosti Zr^{4+} červená sraženina o $pD = 4,5$.

Reakce je specifická pro Zr^{4+} .

Podobnou reakci dává *kyselina karmínová*, zbarvení je však fialové. Nemění se ani konc. kyselinou chlorovodíkovou. Při kapkování je $pD = 4,5$. Ruší pouze Ti^{IV} [365].

Purpurin, *chinalizarin*, *kyselina rufigallová* reagují podobně jako alizarin [366].

4. *Morin* dává se solemi zirkoničitými zelenou fluorescenci i v prostředí 10N-HCl [291].

Činidlo: 0,001% roztok morinu v alkoholu.

Provedení: Ke 4 kapkám zkoumaného roztoku přidáme 1 kapku činidla a 4 kapky konc. kyseliny chlorovodíkové. Vznikne-li sraženinka, oddělíme ji a pozorujeme fluorescenci roztoku v u. f. světle. Za přítomnosti Zr^{4+} zelená fluorescence.

$pD = 4,7$.

Při $pH = 4,5$ reaguje s morinem skupina kationtů (Al^{3+} , Be^{2+} , vz. z.), jejich fluorescence však v 10N-HCl mizí a reakce se stává specifickou pro Zr^{4+} . Ruší pouze oxydační činidla. Rušení odstraníme, když roztok nejprve zredukujeme přidáním práškovitého zinku a kapičky 1% $CuSO_4$. Reakce se stává v silně kyselém prostředí (HCl) specifickou a dovoluje dokazovat Zr^{4+} za přítomnosti Fe^{3+} [779]. Přítomnost PO_4^{3-} , SO_4^{2-} citlivost reakce snižuje.

3-Hydroxyflavon dává se Zr^{4+} v prostředí kyseliny sírové modrou fluorescenci, používanou pro určování zirkonia v minerálech [367], kvercetin dává žluté roztoky vhodné pro fotometrii [368].

Další reakce Zr^{4+}

β -Nitroso- α -naftol (2% alkoholický roztok) dává s kyselými roztoky solí zirkoničitých intensivně červené zbarvení. Otupením kyselosti octanem sodným vzniká červená sraženina. Zbarvení lze vytřepat chloroformem. Reakce je velmi vhodná pro rozlišování Zr^{4+} od Ti^{4+} a Al^{3+} , jejichž zbarvení se v 0,5N-HCl rozkládají. V kyselém prostředí ruší pouze přítomnost Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , které nutno odstranit. $pD = 4,5$ [369].

Hematoxylin je v prostředí 1N-HCl selektivním činidlem na Zr^{4+} , jeho žluté zbarvení se mění na fialové; při této aciditě ostatní ionty již nereagují. Ke 2 kapkám 2N-HCl se přidá kapka 0,2% alkoholického roztoku činidla a jedna kapka vzorku. Ruší pouze MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} a soli drahých kovů vlastním zbarvením [291].

Pyrokatechinová violet dává při $pH \sim 5$ za přítomnosti EDTA s ionty ZrO^{2+} modré roztoky o $pD = 4,7$ [773]. Ruší pouze Sb^{3+} a Sn^{4+} , které možno za přítomnosti EDTA předem vysrážet amoniakem.

Kupferron (nitrosofenylhydroxylamin) sráží Zr^{4+} a Ti^{4+} kvantitativně i v prostředí 10% H_2SO_4 nebo 10% HCl. Reakce se používá při analýze ocelí a pro dělení od Al^{3+} [370]. Podobně reaguje benzoylfenylhydroxylamin, $C_6H_5 \cdot CO \cdot N(OH) \cdot C_6H_5$ [975].

Pro kvantitativní srážení solí zirkoničitých z kyselého prostředí a četná dělení se používají: kyselina mandlová [371] a její halogenoderiváty [372], kyselina benzoilová [373], m-nitrobenzoová [374], salicylová [375], skořicová [378], fialová [377], fumarová [376], thiodiglykolová [976]. Žlutooranžovou sraženinu dává při $pH=1$ tartrazin [977].

Fluorid draselný sráží ZrF_4 , rozpustný v nadbytku činidla za vzniku $K_2[ZrF_6]$. Když ke slabě kyselému roztoku přidáme zrno $RbCl$, tvoří se pod mikroskopem velká, pravouhlá prismata, špatně rozpustná ve vodě, při nadbytku $RbCl$ šestiboké destičky $Rb_3[ZrF_7]$. Reakce se užívá v mikroskopii.

Štávelan amonný sráží bílý štávelan zirkonia, rozpustný v nadbytku činidla i v silných kyselinách (rozdíl od štávelanu ceru i thoria), takže přidáním kyselin se z roztoku nevyklučuje. Ruší přítomnost SO_4^{2-} .

Oxychlorid zirkoničitý, $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$, lze získat v charakteristických hedvábně lesklých jehlicích. Amoniakem se vysráží bílý hydroxyd, rozpustí v horké konc. kyselině chlorovodíkové, roztok se odpaří na vodní lázni, odparek se ovlhčí malým množstvím vody a po zchladnutí se přidá kapka konc. kyseliny chlorovodíkové. Zahřátím se sraženina rozpustí a při chladnutí krystaluje. Podobné krystalky, avšak skelného lesku, dává pouze $AlCl_3$.

Přímý důkaz: Specifickou reakcí kyseliny fenylarseničné, alizarinu nebo morinu v silně kyselém prostředí.

31. Hafnium

Hafnium je stálým průvodcem zirkonia v jeho minerálech i sloučeninách v množství 1—3%. Chemické reakce jeho sloučenin jsou tak blízké reakcím Zr^{4+} , že neznáme žádné chemické rozlišovací reakce Hf^{4+} a Zr^{4+} [379]. Tato chemická příbuznost obou prvků byla příčinou, že hafnium bylo objeveno teprve r. 1923 Costerem a Hevesym [380] podle rentgenových spekter a správně zařazeno na místo Mendělejevem předpověděného ekazirkonia (at. č. 72). Tím byl odstraněn rozpor s domnělým „celtiem“, získaným z frakcí vzácných zemin. Ve francouzské literatuře se ještě užívá názvu „celtium“.

Pro dělení solí zirkoničitých a hafničitých se užívá preparativních metod frakcionačních [366, 381], extrakce dusičnanu zirkoničitého etherem z prostředí 8N- HNO_3 a metody chromatografické [382]. Nejspolehlivější důkaz hafnia umožňují rentgenova spektra [383].

32. Skupina V, Nb, Ta

Tato skupina vzácnějších, velmi tvrdých a přitom kujných kovů má v dnešní technice zvláštní význam. V roztocích jsou nejstálější bezbarvé sloučeniny pětimocné s vyrovnanou elektronovou strukturou. Nižší valenční stupně jsou méně stálé a při nedokonalé elektronové struktuře barevné. Nejsnáze se redukují v kyselém prostředí sloučeniny vanadičné, které mají oxidační schopnosti, nejméně snadno sloučeniny tantaličné. Analytické reakce sloučenin vanadu se podstatně liší od sloučenin niobu a tantalů, jejichž reakce jsou velmi blízké.

Kyslíčníky mají více kyselou než zásaditou povahu, tvoří snadno anionty, přecházející v polymerní formy.

33. Vanad

Vanad je bílý lesklý kov, křehký a velmi tvrdý, $h = 5,8$, b. t. $1700^\circ C$. V prášku je šedý. Hlavní použití má v ocelářství. V čistém stavu se připravuje jen výjimečně, obvykle hned jako slitina ferovanad s obsahem 35 až 80% V pro legování ocelí.

Tabulka 37

Soustava	ε_n
V/V^{2+}	-1,5 V
V^{2+}/V^{3+}	-0,2 V
V^{3+}/V^{4+}	+0,32 V
$V^{4+}/VO_4^{3-} + 8 H^+$	+1,0 V

Vanad se rozpouští v kyselině dusičné nebo v lučavce za vzniku kyseliny vanadičné. V kyselině chlorovodíkové ani v kyselině sírové se za studena nerozpouští, za tepla se poněkud rozpouští v konc. kyselině sírové nebo fluorovodíkové.

Ve sloučeninách je vanad dvoj- až pětimocný. Kationty V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} jsou v roztocích málo stálé, snadno se oxydují na vanadičnany. Normální redoxní potenciály ukazují, že ve vodném roztoku světle fialové ionty V^{2+} patří mezi silná redukovaďla, schopná rozkládat i vodu, zelené ionty V^{3+} mají rovněž redukční schopnosti vůči iontům ušlechtilějších kovů (Ag^+ , Cu^{2+} , Hg^{2+}), kdežto VO_4^{3-} jsou vysloveným oxydovadlem četných soustav o nižším redoxním potenciálu.

Ion V^{2+} je velmi nestálý, rychle se oxyduje na V^{3+} vzdušným kyslíkem, při jeho nepřístupu přímým rozkladem vody.

Ionty vanadité V^{3+} vykazují reakce podobné reakcím Fe^{3+} a Al^{3+} , tvoří snadno fluorovanaditany $[VF_5]^{2-}$, kyanovanaditany $[V(CN)_6]^{3-}$, oxalátokomplexy aj. Známe jsou též kamence typu $K_2V_2(SO_4)_4 \cdot 24 H_2O$. Alkalickými hydroxydy vzniká zelená sraženina $V(OH)_3$, která je velmi nestálá, rychle se oxyduje a hnědne.

Soli vanadité redukují roztok *kakothelinu* podobně jako soli cínaté a vzniká růžové až fialové zbarvení o $pD = 4,5$. Ruší MoO_4^{2-} a WO_4^{2-} , které redukcí modrají [384]. Rhodanidy dávají ve slabě kyselém prostředí intensivně červené roztoky (jako Fe^{3+}).

Ionty V^{4+} jsou ve vodných roztocích intensivně modré, podle zbarvení lze rozpoznat 0,1 mg V^{4+} v 1 ml. V kyselém prostředí jsou dosti stálé, stálejší než ionty Fe^{2+} , v alkalickém prostředí se snadno oxydují na V^V . Modré roztoky V^{4+} se snadno připraví povařením vanadičnanů s hydroxylaminem. Chemické reakce V^{4+} odpovídají nejvíce reakcím Ti^{4+} . Fosforečnan sodný sráží modrozelenou sraženinu, rozpustnou v nadbytku činidla zeleně, kyanid draselný dává světle zelenou sraženinu, rozpustnou v nadbytku zeleně, peroxyd vodíku dává žluté roztoky [385], formaldoxim rovněž žluté roztoky [385a]. Ionty V^{4+} hydrolysuji ve vodných roztocích na sloučeniny vanadyly, které tvoří i krystalické sloučeniny s iontem VO^{2+} .

Soli vanadnaté, vanadité i vanadičité se snadno oxydují na vanadičné, které jsou v roztocích nejstálejšími sloučeninami vanadu. Proto pravidelně oxydujeme sloučeniny vanadu až na vanadičnany, které dokazujeme. V silně kyselých roztocích vanadičnanů byly zjištěny ionty VO_2^+ [888], které při zmenšování acidity přecházejí hydrolysou na složité polymerní ionty ($V_{10}O_{28}^{6-}$). V alkalickém prostředí předpokládáme ionty VO_4^{3-} a také VO_3^- , které rovněž snadno přecházejí v polyvanadičnany ($V_2O_7^{4-}$, $V_3O_9^{3-}$, $V_4O_{11}^{2-}$, ...). Tyto složité poměry v roztocích zjednodušujeme běžným označováním vanadičnanů VO_4^{3-} .

Reakce VO_4^{3-}

Reakce VO_4^{3-} připomínají některé reakce PO_4^{3-} a AsO_4^{3-} ve shodě se základní strukturou těchto iontů i s postavením vanadu v 5. skupině periodické soustavy. Důležité jsou proto reakce, kterými se odlišují.

1. Peroxyd vodíku dává v kyselém prostředí málo stálé červené roztoky kyseliny peroxyvanadičné [386], kterou nelze vytřepat do etheru (rozdíl od reakce CrO_4^{2-}). Zbarvení se nemění fluoridem (rozdíl od Ti^{4+}).

Provedení: K 1 ml vzorku přidáme 1 ml 3N- H_2SO_4 a po kapkách 3% H_2O_2 až do vzniku růžového nebo červeného zbarvení, podle koncentrace VO_4^{3-} .

$pD = 4$.

Ruší přítomnost Fe^{3+} , Ti^{4+} , které možno maskovat fluoridem, Ce^{4+} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- a redukční činidla.

Při kapkování na desce se přidá ke kapce vzorku kapka 3N- H_2SO_4 , dobře promísí a po chvíli se přidá kapka 1% H_2O_2 . Přebytek peroxynu vodíku mění červené zbarvení kyseliny peroxyvanadičné ve žluté.

$pD = 5,4$.

Ruší tytéž ionty jako při zkumavkové reakci.

Za přítomnosti MoO_4^{2-} a WO_4^{2-} se přidá k roztoku alkalického vanadičnanu pevná kyselina boritá a šťavelová až do kyselé reakce a oxyduje se 30% H_2O_2 . Vznikne stálé červenohnědé zbarvení. Jsou-li v roztoku jen vanadičnany, okyseli se zřed. kyselinou sírovou, přidá se pouze pevná kyselina šťavelová a 30% H_2O_2 . Zbarvení je v tomto provedení stálejší [387].

2. 8-Hydroxychinolin sráží z prostředí zřed. kyseliny octové žlutou sůl hydroxychinolinu a kyseliny tetravanadičné $(\text{C}_9\text{H}_7\text{ON})_2\text{H}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$, která povařením přechází po zchlazení v temně modrou sraženinu dosud neznámého složení, vytřepatelnou do chloroformu červeně [388].

Činidlo: 2,5% roztok 8-hydroxychinolinu v 6% kyselině octové.

Provedení: 1 ml vzorku se slabě okyseli 2N kyselinou octovou, přidá se několik kapek činidla a zavaří. Po zchlazení se přidá chloroform a vytřepe. Za přítomnosti VO_4^{3-} je vrstva chloroformu zbarvena červeně až hnědofialově.

Při kapkování dáme do mikrokélimku kapku vzorku, 2 kapky 2N kyseliny octové, kapku činidla, mírně zahřejeme a po zchlazení přidáme kapku chloroformu.

$pD = 5,8$.

Reakce se stává citlivější vytřepáním do *iso*amylalkoholu, $pD = 6,7$ [391]. Ruší MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , Ti^{4+} a Fe^{3+} . Alkalickým hydroxydem můžeme oddělit $\text{Ti}(\text{OH})_4$ a $\text{Fe}(\text{OH})_3$, octanem barnatým BaMoO_4 a BaWO_4 . Reakce dovolu je kvantitativní dělení VO_4^{3-} od AsO_4^{3-} [389].

Reakce hydroxychinolinu je vhodná pro důkaz i stanovení vanadu v alkalicko-vápenatých a alkalickohořečnatých sklech, zbarvených sloučeninami vanadu [390].

Bromovaný hydroxychinolin (5,7-dibrom-8-hydroxychinolin) je selektivním činidlem pro V^{3+} . Nasycený alkoholický roztok činidla dává s V^{3+} v prostředí 20% HNO_3 hnědou sraženinu. Temně zelenou sraženinu dávají za těchto podmínek pouze Fe^{3+} , které možno předem odstranit alkalickým hydroxydem. $pD = 4$ [392].

3. Tvorba železnaté soli dimethylglyoximu je založena na redukci Fe^{3+} roztokem V^{4+} , který snadno dostaneme, když vanadičnany odpařujeme s kyselinou chlorovodíkovou [384].



Poslední reakce probíhá vpravo v alkalickém prostředí, které váže vznikající H^+ ionty.

Činidlo: 1% roztok diacetyldioximu v alkoholu.

Provedení: K 1 ml roztoku přidáme 1 ml konc. kyseliny chlorovodíkové a odpaříme na porcelánové misce na objem asi 0,5 ml, aby redukce V^V na V^{4+} byla dokonalá. Po zchladnutí roztoku přidáme kapku čerstvě připraveného 1% roztoku $FeCl_3$ a kapku činidla, roztok zalkalisujeme přikapáváním 6N amoniaku. Za přítomnosti vanadu vznikne třesňově červené zbarvení železnaté soli dimethylglyoximu.

$pD = 5,6$.

Při kapkování postupujeme podobně s kapkou vzorku v porcelánovém mikrokelímku, nakonec vnoříme do roztoku úzký proužek filtračního papíru, který nasaje červený roztok $Fe(DH)_2 \cdot 2 NH_3$ a tak ho oddělí od případně vytvořené rezaté sraženiny $Fe(OH)_3$.

$pD = 5,2$.

Ruší pouze oxydační činidla (CrO_4^{2-} aj.) a barevné ionty, nebo barevné sloučeniny s dimethylglyoximem (Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+}), ty však lze oddělit od VO_4^{3-} vysrážením hydroxydů. Neruší WO_4^{2-} ani MoO_4^{2-} , jejich obchodní preparáty však často obsahují stopy vanadičnanů a dávají slabě pozitivní reakci.

Poznámka: Roztok chloridu železitého musí být čerstvě připraven a kontrolován na reakci s DH_2 . Starší roztoky obsahují často Fe^{2+} a nejsou pro reakci použitelné.

Další reakce VO_4^{3-}

Benzidin (nasycený roztok v 10% kyselině octové) se oxyduje vanadičnanem na benzidinovou modř. Při kapkování na papíře je $pD = 5,3$ [384].

Difenylamin v konc. kyselině sírové se oxyduje na difenylaminovou modř podobně jako při reakci s NO_3^- . *Anilin* v konc. kyselině chlorovodíkové se oxyduje vanadičnanem na anilinovou čern, *p-fenylendiamin* dává při povaření v prostředí zřed. kyseliny chlorovodíkové červené roztoky, v neutrálním prostředí žluté.

Vanádátowolframátosforečnan tvoří oranžově žluté roztoky, když ke kapce vzorku přidáme kapku 85% H_3PO_4 a po chvíli kapku 10% Na_2WO_4 . Reakce je velmi selektivní, ruší redukční činidla a silné kyseliny [393].

Redukci (zinkem, SO_2 , H_2S) vznikají modré, zelené až fialové roztoky nižších valenčních stupňů, redukce na modré roztoky V^{4+} probíhá již při odpařování s kyselinou chlorovodíkovou. *Rhodanid draselný* redukuje vanadičnany v prostředí 1,6 N-HCl na modré roztoky V^{4+} [1048].

Sírník amonný dává třesňově červené roztoky VS_4^{3-} , které při okyselení kyselinou sírovou vylučují hnědý sírník V_2S_5 , kyselinou dusičnou postupuje přeměna dále až na žlutooranžovou kyselinu vanadičnou.

Hexakynoželeznatan draselný dává v kyselých roztocích zelenou sraženinu, při větším zředění vznikají zelené koloidní roztoky. Jde pravděpodobně o redoxní reakci a tvorbu solí nižšího valenčního stupně vanadu; reakce připomíná vznik berlínské modři.

Kupferron sráží ze slabě okyselených roztoků vanadičnanů (1% HCl) červenou sraženinu [394]. Reakce je vhodná pro oddělování vanadičnanů od jiných aniontů,

sražení je kvantitativní. *N-Benzoyl-N-difenyhydroxylamin* dává s vanadičnanem v kyselém prostředí fialový komplex extrahovatelný do chloroformu [1049].

Difenyلكarbazid dává s vanadičnanem ve slabě kyselém prostředí (H_2SO_4) hnědooranžové roztoky, $pD = 6$. Přidáním fluoridu sodného lze maskovat rušící Fe^{3+} a MoO_4^{2-} , přidáním chloridu sodného Hg^{2+} , takže barevnou reakci dávají pouze VO_4^{3-} a CrO_4^{2-} .

Kvercetin (0,5% roztok ve směsi etheru a acetylacetonu 1 : 1) se zbarvuje při $pH = 6-7$ červeně až růžově, při jiné aciditě roztoků je reakce VO_4^{3-} zeslabována, až negativní. Ruší Fe^{3+} , které lze maskovat EDTA [395].

Chlorid amonný (konc. roztok nebo činidlo v pevném stavu) vylučuje zvolna z roztoků málo rozpustnou bezbarvou sraženinu NH_4VO_3 , tvořící čočkovité krystalky, silně lámající světlo.

Octan olovnatý dává žlutou sraženinu, rozpustnou v kyselině dusičné.

Metavanadičnany (VO_3^-) dávají v kyselém prostředí s hexamoselemi kobaltitými sraženinu.

Bezbarvé roztoky metavanadičnanů při okyselení kyselinou octovou zoranžoví. Když k horkému oranžovému roztoku přidáme dusičnan stříbrný, vylučují se zvolna oranžové tyčinky a hvězdice dvojvanadičnanu stříbrného, $\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_7$. $pD = 5,7$.

Přímý důkaz VO_4^{3-} : Ke kapce vzorku přidáme kapku zřed. kyseliny chlorovodíkové (1 : 2), 3 kapky nasyceného roztoku fluoridu draselného (pro maskování podobně reagujících Ti^{4+} aj. rušících iontů) a 2 kapky 3% H_2O_2 . Za přítomnosti vanadičnanů vznikne oranžově červené zbarvení.

34. Niob a tantal

Oba prvky se vyskytují v přírodě společně (tantality, niobity, kolumbit) a dělí se vzájemně obtížně*). Jsou to šedé kovy, kujné a tažné, na vzduchu stálé i při žhání. Jsou nerozpustné v konc. kyselinách kromě kyseliny fluorovodíkové, která je za tepla zvolna rozpouští. Tantal je vzdorný vůči konc. kyselině sírové až do 145°C a připomíná v mnohém směru platinu. Uplatňují se v nekorozivních ocelích a ve speciálních ocelích o velké pevnosti při vysokých teplotách. Niob má b. t. 1950°C , tantal kolem 3000°C . Do roztoku je převádíme tavením s alkalickým dusičnanem, vznikají niobičnany a tantaličnany, které jsou nejběžnějšími sloučeninami.

Ve sloučeninách jsou oba prvky dvoj- až pětimocné, jak odpovídá jejich postavení v periodické soustavě. Niobičnany nejsou tak silnými oxydovadly jako vanadičnany, s nimiž mají mnoho společných reakcí. Nižší valenční stupně Nb^{2+} , Nb^{3+} , Nb^{4+} jsou nestálější než u vanadu. Ve vodných roztocích se energickou redukcí dostaneme nejvýš k Nb^{3+} . Tantaličnany jsou nejstabilnější formou a redukují se na

*) Již názvy byly voleny se zřetelem na jejich společenství. Niobé je v řecké mytologii dcera Tantalova, jehož nenasyčenost (Tantalova muka) byla srovnávána s tím, že kyslík nového prvku nemohli nasytit kyselinou.

nižší valenční stupně jen velmi nesnadno, ve vodných roztocích jejich redukce nedosáhneme.

Dělení niobu a tantalu lze provést pomocí iontoměničů [397] nebo papírovou chromatografií [398], dělení niobu a titanu rovněž metodou ionexové chromatografie [978].

Reakce NbO_4^{3-}

Niobičnany tvoří také polysloučeniny $\text{Nb}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ jako vanadičnany.

Okyselením roztoku niobičnanů zřed. kyselinou sírovou se vylučuje bílá amorfni sraženina kyseliny metaniobičné HNbO_3 , která se rozpouští za horka v konc. kyselině sírové. Po zchlazení roztoků a zředění vodou se kyselina niobičná nevylučuje zpět (rozdíl od kyseliny tantaličné, která se při zředění opět vyloučí).

Při redukci zinkem v kyselém prostředí mění niobičnany zbarvení vznikem nižších oxydačních stupňů, kdežto tantaličnany se nemění. K 1 ml roztoku přidáme 1 ml kyseliny fosforečné ($h = 1,70$) a odpaříme až do sirupovité konsistence, potom zředíme 2 ml vody a po přidání práškovitého zinku povaříme. Za přítomnosti NbO_4^{3-} roztok zčerná, zmodrá, potom zhnědne nebo zežloutne nižšími valenčními formami. $pD = 3,2$. Reakci ruší Mo^{VI} , W^{VI} , V^{V} , Ti^{IV} . Dovoluje však rozlišení od Ta^{V} [399]. Redukce Nb^{V} na Nb^{III} dovolují i kvantitativní určování Nb^{V} za přítomnosti Ta^{V} [404].

Za přítomnosti rhodanidu dávají redukované roztoky niobičnanů červenohnědé zbarvení, pravděpodobně při reakci Nb^{3+} . K roztoku vzorku se přidá několik krystalků rhodanidu draselného, trochu práškovitého zinku a směs se okyselí několika kapkami konc. kyseliny chlorovodíkové. Za přítomnosti NbO_4^{3-} vznikne červenohnědé až žlutohnědé zbarvení o $pD = 4,3$. Při této reakci neruší Ta^{V} , W^{VI} , Ti^{IV} [400].

Peroxyd vodíku dává v prostředí konc. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ žluté roztoky kyseliny peroxyniobičné.

Tanin sráží při povaření roztoků, obsahujících chlorid a octan amonný, oranžovou sraženinu. $pD = 4,9$. Ruší W^{VI} a Ti^{IV} . Ta^{V} dává žlutou sraženinu [401].

Kyanoželeznatan draselný dává šedozelenou sraženinu.

Fluorid draselný nesráží niobičnany v prostředí kyseliny fluorovodíkové, protože fluoroniobičnan $\text{K}_2[\text{NbF}_7]$ je značně rozpustný (rozdíl od Ta).

Kyselina seleničitá (10%) sráží z prostředí 1N-HCl za přítomnosti kyseliny vinné kvantitativně niobičnany i tantaličnany. Vínanokomplexy titanu a zirkonia jsou stále a kyselinou seleničitou se nesrážejí, což dovoluje oddělení niobu a tantalu [856].

Pyrokatechin dává s niobičnanem v neutrálním nebo ve slabě alkalickém prostředí žluté roztoky. K 1 ml roztoku se přidá 0,3 g octanu sodného, několik krystalků pyrokatechinu a srovnává se zbarvení se slepým vzorkem. $pD = 5$, neruší WO_4^{2-} , ruší Ti^{4+} a Fe^{3+} , které nutno předem odstranit [400, Šapiro]. S Nb^{V} a Ta^{V} reagují i jiné polyfenoly [402]. Tiron dává rovněž intenzivně žluté roztoky, stále až do acidity 5N-HCl. V roztocích 1–2N-HCl lze tak dokazovat Nb^{V} vedle Ta^{V} , když rušící Fe^{3+} předem zredukujeme kyselinou askorbovou [400a]. Ruší jen V^{V} .

Pyrogallol dává s Nb^{V} při $pH = 4,6–6,8$ (octanový tlumič) žluté roztoky, s Ta^{V} jen v silně kyselém prostředí [403]. Kapkou 10% Na_2SO_3 lze žluté zbarvení

stabilisovat. Volbou pH lze dokazovat Nb^{V} i Ta^{V} vedle sebe. Extrakcí komplexů *n*-butanolem z roztoků šfavelanu při různém pH můžeme stanovit Nb^{V} i Ta^{V} vedle Ti^{4+} v rudách [860]. Podobně reagují i jiné polyfenoly [402]. Při všech těchto reakcích je vznik komplexů závislý na pH a koncentraci roztoků. Reakce pyrogallolu byla v četných metodických obměnách propracována pro dokazování i stanovení niobičnanů a tantaličnanů vedle sebe. Roztoky činidla jsou málo stálé, vhodnější jsou roztoky kyseliny pyrogallolsulfonové. V prostředí kyseliny šfavelové nebo vinné, které odstraňují rušení MoO_4^{2-} a WO_4^{2-} , reaguje při pH = 1 pouze tantaličnan, po snížení acidity roztoku octanem sodným na pH ~4 reaguje niobičnan [849].

Ke 2 ml vzorku přidáme několik kapek 1N kyseliny šfavelové, upravíme na pH ~1 a přidáme 1 ml 5% roztoku kyseliny pyrogallolsulfonové. Za přítomnosti TaO_4^{3-} dostaneme žluté zbarvení. Octanem sodným otupíme aciditu roztoku na pH ~4 a pozorujeme za přítomnosti NbO_4^{3-} vznik intensivního oranžového zbarvení. $pD = 5,6$. Ruší Fe^{3+} , VO_4^{3-} a Ti^{4+} . Rušení Fe^{3+} a VO_4^{3-} se odstraní přidáním EDTA v kyselém prostředí, kde se současně činidlem redukuje VO_4^{3-} a po snížení acidity maskuje.

Za přítomnosti Ti^{4+} je vhodný tento postup [849]: K 1 ml roztoku vzorku přidáme 0,5 ml roztoku činidla. Tantaličnany dávají žluté zbarvení, niobičnany a soli titaničité žlutooranžové o $pD = 4,4$. Když k barevnému roztoku přidáme stejný objem 2N- H_2SO_4 , mizí při této aciditě zbarvení soli titaničité a oranžový odstín zbarvení dovoluje rozpoznat přítomnost NbO_4^{3-} vedle TaO_4^{3-} . Roztok rozdělíme na dvě části. K jedné části přidáme kyselinu vinnou, která zamaskuje reakci TaO_4^{3-} , a zůstane oranžový roztok NbO_4^{3-} . K druhé části přidáme kyselinu šfavelovou k maskování reakce NbO_4^{3-} a dostaneme citronově žlutý roztok TaO_4^{3-} .

Kyselina fenylarseničná, $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}(\text{OH})_2$, dává s NbO_4^{3-} a TaO_4^{3-} v prostředí kyseliny vinné bílé sraženiny. Reakce je použitelná pro dokazování niobu a tantalu v minerálech nebo slitinách. Vzorek se vytaví s kyselým síranem draselným, tavenina se rozpustí v kyselině vinné a ke kapce roztoku se přidá 1 ml HNO_3 (1,12), zahřeje k varu a přidají se 2 ml nasyceného vodného roztoku činidla. Za přítomnosti Nb^{V} nebo Ta^{V} vznikne bílý zákal, který se v amoniaku rozpouští, kyselinami znovu vylučuje. $pD = 5,7$. Ruší Zr^{IV} a Sn^{IV} , které nutno předem oddělit pyrogallem [873].

Morin nebo kvercetin dávají s Nb^{V} v kyselém prostředí červenou sraženinu neznámého složení o $pD = 4,7$. Ruší Ti^{IV} , Zr^{IV} , Mo^{VI} , W^{VI} . Podobnou sraženinu oranžovou dává Ta^{V} o $pD = 5$ [404].

Mikroskopická reakce sleduje tvorbu jehlic a tetragonálních krystalků NaNbO_3 , které vznikají, když ke kapce vzorku přidáme kapku 2N- NaOH a kapku nasyceného roztoku octanu sodného. Podobné krystalky tvoří NaTaO_3 . $pD = 3,4$.

Kysličník Nb_2O_5 při žhání žloutne (rozdíl od Ta_2O_5 , který zůstává bílý).

Reakce TaO_4^{3-}

Také kyselina tantaličná tvoří v roztocích polytantaličné kyseliny, ze solí je nejběžnější hexatantaličnan draselný $\text{K}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19}$. Nižší valenční stupně tantalu jsou

v roztocích nestálé, tantaličnany se velmi nesnadno redukují a v tom se podstatně liší od niobičnanů.

Zřed. kyselina sírová vylučuje z roztoku tantaličnanů bílou amorfni sraženinu HTaO_3 , která se rozpouští v konc. kyselině sírové, při zředění roztoků vodou se znovu vylučuje (*rozdíl od Nb^V*).

Fluorid draselný sráží z roztoků okyselených kyselinou fluorovodíkovou bílé jehlice $\text{K}_3[\text{TaF}_7]$, málo rozpustné ve vodě. Lze jich použít pro mikroskopickou reakci za přítomnosti Nb^V . Dlouhé jehlice K_2TaF_7 se zvolna vylučují, když k alkalickému roztoku tantaličnanu se přidá nasycený roztok fluoridu draselného. $pD = 4$.

Kyanoželeznatan draselný dává světle žlutou sraženinu, která kapkou amoniaku zhnědne (*rozdíl od Nb^V*).

Fosforan sodný (NaH_2PO_4) sráží z prostředí šfavelanu amonného pouze tantaličnan jako bílou sraženinu celkového složení $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, kdežto niobičnan se nesráží. $pD = 6$. V prostředí kyseliny citronové nebo vinné se fosforanem srážejí oba ionty společně. Pro dokazování tantalu vytavíme vzorek s kyselým síranem draselným, vyloučíme šfavelanem amonným a srážíme fosforanem pouze tantaličnan [858].

Pyrokatechin nebo *pyrogallol* reagují s TaO_4^{3-} již v kyselém prostředí. Vznikají intensivně žluté roztoky o $pD = 4,4$ (viz reakce NbO_4^{3-}).

Morin nebo *kvercetin* reagují s Ta^V podobně jako s Nb^V , sraženina je oranžověji zbarvena [404].

Zinek v kyselém prostředí roztoky tantaličnanů neredukuje, roztok se nezbarvuje.

35. Skupina Cr, Mo, W

Velmi stálé kovy této skupiny dosahují ve sloučeninách šestimocenství v aniontech CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} . Okyselením jejich roztoků vznikají polysloučeniny. Redukcí přecházejí v nižší valenční stupně, nejsnáze u CrO_4^{2-} , kde jsou stálé kationty Cr^{3+} s reakcemi blízkými reakcím Al^{3+} . Analyticky jsou také důležité modré sloučeniny, vznikající částečnou redukcí Me^{VI} na sloučeniny $\text{Me}^V + \text{Me}^{VI}$. Zvláště snadno vznikají u heteropolykyselin (molybdátosforečné, wolframátosforečné kyseliny aj.).

36. Chrom

Našedlý bílý a lesklý kov je velmi tvrdý, $h = 7,23$, b. t. 1800°C . Práškovitý je temně šedý. Na vzduchu je velmi stálý, rozpouští se ve zřed. kyselině chlorovodíkové nebo sírové, kyselina dusičná jej pasivuje. Hlavní použití má v přípravě nerezavějících ocelí a v chromování.

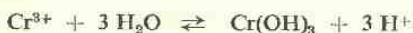
Ve vodných roztocích se setkáváme s ionty Cr^{3+} a poměrně málo stálými ionty Cr^{2+} , z aniontů jsou nejstálější CrO_4^{2-} a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Soli chromnaté s kationtem Cr^{2+} jsou silná redukovaidla, v roztocích se snadno oxydují již vzdušným kyslíkem na Cr^{3+} . Za nepřístupu vzduchu lze vysrážet alkalickým hydroxydem žlutý hydroxyd chromnatý $\text{Cr}(\text{OH})_2$, který při vysušení hnědne, na vzduchu se oxyduje na špinavě zelený hydroxyd chromitý.

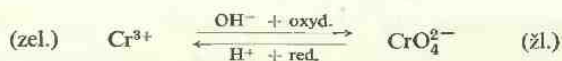
Reakce Cr^{3+}

Ionty Cr^{3+} jsou bezbarvé. Ve vodných roztocích jsou hydratované ionty $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, zbarvené slabě fialově. Zelené roztoky solí chromitých obsahují komplexní ionty, např. $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_5\text{Cl}]^{2+}$ aj.

Reakce solí chromitých jsou blízké reakcím solí hlinitých, odhlížíme-li od rozdílného zbarvení. Snadno také hydrolysuje za vylučování gelovitého hydroxydu chromitého:



Nejdůležitější reakcí je snadná oxydace chromitých solí v alkalickém prostředí na CrO_4^{2-} . Zpětnou redukci žlutých chromanů na zelené roztoky solí chromitých dosáhneme v kyselém prostředí. Těmito redoxními reakcemi se ionty Cr^{3+} podstatně liší od Al^{3+} , Fe^{3+} , které je často provázejí.



1. *Oxydace na chroman* v alkalickém prostředí se snadno dosáhne peroxydem vodíku, kyslíčnickem mangančitým, peroxysíranem nebo halogeny. V kyselém prostředí je k oxydaci třeba vařit ve směsi konc. kyseliny dusičné a chlorečnanu draselného nebo oxydovat peroxysíranem za přítomnosti Ag^+ jako katalysátoru. Pro kvalitativní účely je vhodnější oxydace chromitanu v alkalickém prostředí peroxydem vodíku nebo bromovou vodou.

Provedení: K 1 ml zkoušeného roztoku přidáme po kapkách 2N-NaOH, pokud pozorujeme přibývání sraženiny, a potom ještě přebytek 1 ml 2N-NaOH. Hydroxyd chromitý se při promíchání směsi rozpustí na chromitan, neamfoterní hydroxydy zůstanou nerozpuštěny. Ke směsi potom přidáváme za míchání 3% peroxyd vodíku nebo bromovou vodu, pokud pozorujeme, že se mění zbarvení, a na konec zavaříme. Sraženinu neamfoterních hydroxydů odfiltrujeme a ve filtrátě, zbarveném za přítomnosti CrO_4^{2-} žlutě, dokazujeme chroman srážením PbCrO_4 nebo reakcí s peroxydem vodíku ve slabě kyselém prostředí nebo jinou reakcí (viz reakce CrO_4^{2-}).

Reakce je v tomto provedení velmi selektivní pro Cr^{3+} , její citlivost je závislá na reakci, kterou dokazujeme CrO_4^{2-} .

Pro kapkové reakce je také vhodná katalytická oxydace Cr^{3+} peroxysíranem:



Ke kapce vzorku se přidá kapka nasyceného roztoku peroxysíranu draselného, kapka 0,1N-AgNO₃ jako katalysátoru a promíchává se 2–3 minuty. Vzniklý chroman se dokazuje po okyselení přidáním 1% alkoholického roztoku difenylkarbazidu, s nímž dává fialově červené zbarvení.

$$pD = 4,8.$$

V tomto provedení ruší přítomnost přebytku halogenidů, které vážou Ag⁺ ionty, a Mn²⁺, které se současně oxydují až na fialové MnO₄⁻ ionty.

Oxydaci Cr³⁺ lze v kapce vzorku provést také přidáním zrnka peroxydu sodného a zkoušet na reakce CrO₄²⁻ roztok oddělený od sraženiny.

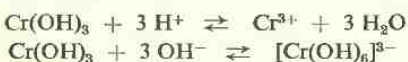
Při kapkování na papíře se dá na filtrační papír nejprve kapka zřed. peroxydu vodíku a na ni kapka alkalického roztoku vzorku. Vzniklý chroman difunduje papírem na okraj skvrny, kde se dokazuje benzidinem (benzidinová modř) [405].

Další reakce Cr³⁺

Tavením odparku vzorku s uhličitanem a dusičnanem sodným v porcelánovém kelímku dostaneme žlutou taveninu chromanu, v níž po rozpuštění ve vodě dokazujeme CrO₄²⁻.

Amoniak sráží šedozelený gelovitý hydroxyd chromitý, který se rozpouští pouze v konc. amoniaku za přítomnosti nadbytku solí amonných a tvoří červenavé roztoky chromité amosoli [Cr(NH₃)₆]³⁺. Vařením těchto roztoků vyprchá přebytek amoniaku a vylučuje se zpět hydroxyd chromitý. Zředěný amoniak sráží soli chromité dokonale.

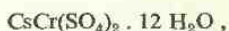
Alkalické hydroxydy srážejí šedozelený hydrogel Cr(OH)₃, koloidní povahy, v dopadajícím světle špinavě zelený, v procházejícím hnědočervený. Hydroxyd chromitý je amfoterní, rozpustný v kyselinách i v silných zásadách:



Hydroxyd chromitý se počíná srážet při pH = 4,5 a rozpouští se při pH = 13 až 14, takže vyžaduje k rozpuštění větší alkality než hydroxyd hlinitý. S tím souvisí i menší stálost roztoků hydroxochromitanů, které již zředěním vodou a povařením vylučují zpět hydroxyd chromitý. Rostoky chromitanů jsou stále jen v silně alkalickém prostředí.

Octan sodný nesráží roztoky chromitých solí ani za studena, ani za tepla, tvoří se rozpustné acetátokomplexy jako u železa a hliníku, ale stále i za tepla. K dčlení chromu od železa však nemůžeme této reakce použít, protože při srážení solí železitých za varu se koprecipitací sráží také sůl chromitá.

Mikroskopicky dokazujeme Cr³⁺ jako kamenec chromitocesný



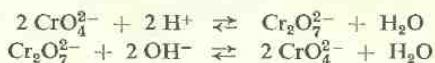
který se tvarem svých trojúhelníkových krystalků liší od ostatních kamenců. Ke kapce slabě kyselého roztoku vzorku přidáme několik krystalků síranu cesného (nebo směsi

$\text{CsCl} + \text{KHSO}_4$) a mírně zahřejeme. Při chladnutí krystalují fialové krystalky v podobě trojúhelníkovitých destiček se zakulacenými rohy. $pD = 4,2$. Tvorba jiných kamenců pouze snižuje citlivost reakce [406].

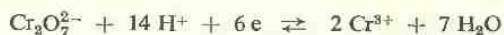
Přímý důkaz: Oxydaci Cr^{3+} na CrO_4^{2-} , které dokazujeme srážením s Pb^{2+} nebo reakcí s peroxidem vodíku.

Reakce CrO_4^{2-} a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Roztoky alkalických chromanů jsou žluté, roztoky dvojchromanů červeno-oranžové. Okyslením roztoky chromanů červenají přeměnou na dvojchromany, alkalisoáním roztoky dvojchromanů zežloutnou, utvoří se chromany:



Při vyšších aciditách se tvoří v roztocích trojchromany $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ a další polychromany, které se zředěním kyselých roztoků rozpadají na dvojchromany a alkalisoáním na chromany. Můžeme tedy ve zředěných alkalických nebo neutrálních roztocích předpokládat ionty CrO_4^{2-} , ve slabě kyselých roztocích $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Mají oxydační schopnosti, v kyselém prostředí vážou 6 elektronů přechodem na soli chromité:



K redukci chromanů okyselíme jejich žlutý roztok kyselinou chlorovodíkovou, přidáme ethylalkohol nebo siřičitan sodný v mírném nadbytku a povaříme, při čemž žlutý roztok chromanu zezelená vznikem soli chromité. Přebytek redukovacla se odstraní zahříváním na vodní lázni.

1. *Peroxyd vodíku* dává s roztokem chromanů ve slabě kyselém prostředí intenzivní fialově modré zbarvení, které lze vytřepat etherem [407].*)

Provedení: K 1 ml roztoku přidáme několik kapek 3% peroxydu vodíku a roztok slabě okyselíme zřed. kyselinou sírovou. Za přítomnosti CrO_4^{2-} vznikne modrý roztok, málo stálý, který se zvolna odbarvuje. Zbarvení lze vytřepat do etheru, který přidáme hned po okyselení roztoku, a je potom stálejší. Rovněž přidáním dioxanu lze stabilisovat vznikající chromovou modř, což má význam pro dokazování malých množství CrO_4^{2-} .

$pD = 5$.

*) Vznik chromové modři, dosud neznámého složení, bývá vysvětlován vznikem perchromových kyselin. V dané soustavě je však peroxyd vodíku redukovačlem chromanů, jak ukazují redoxní potenciály pro $\text{pH} = 1$ oproti vodíkové elektrodě:

$$\epsilon_{\text{CrO}_4^{2-}} = 1,02 \text{ V}; \quad \epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,82 \text{ V} \quad [408]$$

Chromovou modř můžeme pokládat za analogon molybdenové modři, tj. za redukční produkt kyseliny chromové. Při reakci peroxydu vodíku s kyselinou chromovou vzniká skutečně sůl chromitá, která s chromanem vytváří suspensi chromanu chromitého, zůstávající ve vodné vrstvě [979]. Při nedostatku peroxydu je v redukované vrstvě přebytek CrO_4^{2-} , při nadbytku peroxydu přebytek Cr^{3+} . Z toho lze soudit, že do etherické vrstvy přechází redukční meziprodukt kyseliny chromové [47].

Reakce je pro CrO_4^{2-} specifická, ruší pouze redukční činidla.

Větší koncentrace kyseliny sírové nebo peroxydu vodíku jsou závadou pro správný průběh reakce. Proto jen slabě okyselujeme a přidáváme peroxyd vodíku po kapkách.

2. *Kyselina chromotropová* (1,8-dihydroxynaftalen-3,6-disulfonová) dává s $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ v kyselém prostředí fialově červené roztoky [409]. Podobně reagují také Fe^{3+} , Ti^{4+} a UO_2^{2+} . Reakce se stává selektivní pro CrO_4^{2-} , když přejdeme do prostředí kyselin dusičné, v němž Fe^{3+} , Ti^{4+} a U^{VI} nereagují [410].

Činidlo: 2% roztok kyseliny chromotropové ve vodě nebo 2% roztok její dvojsodné soli.

Provedení: Ke kapce vzorku přidáme kapku činidla a kapku konc. kyseliny dusičné. Za přítomnosti $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ vznikne červené zbarvení.

$pD = 4,7$.

Reakce je v tomto provedení specifická pro CrO_4^{2-} . V prostředí konc. kyseliny sírové dává totéž zbarvení Ti^{4+} . Při malých koncentracích CrO_4^{2-} ruší přebytek Fe^{3+} , Ti^{4+} , UO_2^{2+} .

3. *Difenyلكarbazid* dává s CrO_4^{2-} nebo $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ v kyselém prostředí červeno-fialové roztoky [411]. Jde pravděpodobně o oxydaci karbazidu za současné redukce CrO_4^{2-} a tvorbu komplexů reakčních produktů [412], pravděpodobně chromité soli enol-formy difenyلكarbazonu [413]. Difenyلكarbazon reaguje s Cr^{3+} nebo s Cr^{2+} a vzniká totéž zbarvení, reaguje také s CrO_4^{2-} , protože se může oxydovat dále až na karbadiazon.



Činidlo: 1% roztok difenyلكarbazidu v alkoholu.

Provedení: Roztok vzorku se okyselí zřed. kyselinou sírovou a přidá se několik kapek činidla. Za přítomnosti CrO_4^{2-} fialově červené zbarvení.

$pD = 5,7$.

Barevné reakce s difenyلكarbazidem dávají Hg^{2+} , Fe^{3+} , MoO_4^{2-} , VO_4^{3-} . Ionty MnO_4^- ruší vlastním zbarvením. Ionty Fe^{3+} a MoO_4^{2-} lze maskovat fluoridem sodným, ionty Hg^{2+} okyselením roztoku kyselinou chlorovodíkovou. Vanadičnany nutno předem vysrážet kupferronem, který současně sráží MoO_4^{2-} a Fe^{3+} .

Další reakce CrO_4^{2-}

Chlorid barnatý sráží jemnou světle žlutou sraženinu BaCrO_4 , nerozpustnou ve zřed. kyselině octové.

Octan olovnatý sráží velmi nerozpustnou žlutou sraženinu PbCrO_4 , která se rozpouští v alkalických hydroxydech i ve zřed. kyselinách.

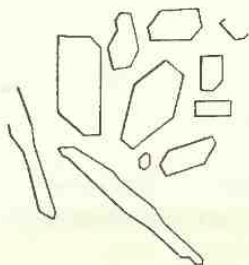
Dusičnan stříbrný sráží CrO_4^{2-} jako červenou sraženinu Ag_2CrO_4 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ jako podobnou sraženinu $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Poslední se rozkládá na chroman stříbrný povařením s vodou.



Malá rozpustnost Ag_2CrO_4 způsobuje, že světle žlutá sraženina BaCrO_4 se přeměňuje při pokropení dusičnanem stříbrným na červenou sraženinu Ag_2CrO_4 .

Chroman stříbrný je vhodný pro mikroskopickou reakci. Sraženina se odstředí, rozpustí v amoniaku a kapka amoniakálního roztoku se dá na podložní sklíčko.

Při prchání amoniaku se počnou zvolna vylučovat velké, tabulkovité krystalky Ag_2CrO_4 .



Obr. 39. Krystalky Ag_2CrO_4 .

Benzidin se oxyduje chromanem v prostředí zřed. kyseliny octové na benzidinovou modř. Reakce je velmi citlivá, $\text{pD} = 6,4$, ale je typu reakcí oxydačních, podobně reagují i jiná oxydační činidla [405].

o-Difenoly a *polyfenoly* dávají s CrO_4^{2-} v kyselém prostředí intenzivní zbarvení různých odstínů, od temně zeleného až po červenohnědé a fialové. Pro reakci je vhodný 2% alkoholický roztok *guajakolu*, který dává červenohnědé roztoky, při kapkování na papíře o $\text{pD} = 3,7$.

Strychnin (1% roztok v konc. H_2SO_4) dává s CrO_4^{2-} růžové zbarvení, které se při menších koncentracích CrO_4^{2-}

vyvíjí velmi zvolna (v 10 minutách). Reakce je velmi selektivní (ruší pouze Sn^{II} a Ce^{IV}) a citlivá. V mikrozkuhavce je $\text{pD} = 6$ [414].

Přímý důkaz CrO_4^{2-} : Reakcí s peroxydem vodíku ve slabě kyselém prostředí. Za nepřítomnosti MoO_4^{2-} a VO_4^{3-} také reakcí s difenylkarbazidem.

37. Molybden

Stříbrolesklý kov je křehký, v žáru však kujný, $h = 10,2$, b. t. asi 2600°C , v prášku je šedý. Na vzduchu je velmi stálý, hlavní použití má v ocelářství.

Nerozpouští se v kyselině chlorovodíkové, fluorovodíkové ani ve zřed. kyselině sírové, nepřidáme-li k roztoku oxydační činidla. Snadno se rozpouští v kyselině dusičné a v lučavce, také v konc. kyselině sírové se značně rozpouští.

Ve sloučeninách je molybden dvojmocný až šestimocný, v roztoku jsou nejstálější sloučeniny Mo^{VI} .

Kyselina molybdenová je dosti silnou kyselinou, jako H_2MoO_4 je bezbarvá, jako hydrát $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tvoří žluté krystalky. Při okyselení koncentrovaných roztoků molybdenanů se vylučuje kyselina molybdenová, dalším okyselováním se znovu rozpouští (*rozdíl od H_2WO_4*).

V alkalických roztocích jsou stále molybdenany MoO_4^{2-} , které v kyselých roztocích snadno přecházejí v polymolybdenany $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Mo}_3\text{O}_{10}^{3-}$, $\text{Mo}_4\text{O}_{13}^{4-}$, Při alkalisování roztoků se polymolybdenany štěpí zpět na molybdenany MoO_4^{2-} .

Analyticky důležité heteropolykyseliny typu $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mají tetradrickou strukturu aniontů, jsou ve vodném roztoku trojsytné, a proto je formulujeme jako anionty $[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]^{3-}$. Složení těchto sloučenin je závislé na aciditě roztoků a může být variabilní. Za určitých podmínek lze chromatograficky oddělit i nižší komplexní stupně těchto sloučenin [980]. Starší formulace $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ není v souladu s vlastnostmi těchto sloučenin a neodpovídá reakcím ve vodném roztoku.

Reakce MoO_4^{2-}

1. Vznik *molybdenové modři* je velmi charakteristickou reakcí MoO_4^{2-} a lze ji provést v četných obměnách:

a) Na tvrzený filtrační papír dáme kapku vzorku, kapku 2N- H_2SO_4 a exponujeme 5–10 minut na slunečním světle. Za přítomnosti MoO_4^{2-} dostaneme modrou skvrnu. Nejsou-li přítomna redukční činidla, neruší ani WO_4^{2-} .

b) Na filtrační papír dáme kapku konc. kyseliny chlorovodíkové a potom kapku vzorku a exponujeme na slunečním světle. Modrou skvrnu dají MoO_4^{2-} i WO_4^{2-} . Rozdíl je ve stálosti skvrn. Modré zbarvení WO_4^{2-} do druhého dne zmizí, kdežto u MoO_4^{2-} je stále po měsíce. V tomto provedení ruší Co^{2+} , dávající modrou skvrnu hned po vysušení kapky (bez expozice).

c) Ke kapce vzorku v porcelánovém mikrokelímku přidáme kapku konc. kyseliny sírové a odpaříme vodu na asbestové destičce. Za přítomnosti MoO_4^{2-} je zbytek za horka bezbarvý, při chlazení intensivně zmodrá. Tato zkouška je velmi spolehlivá, wolframany dávají za tepla zelenavě modré zbarvení, které se při chlazení zbytku mění na žlutavé, nikterak nerušící intensivně modré zbarvení molybdenanu.

2. Při *energetické redukci* (Zn , Sn^{2+} aj.) se molybdenany nejprve redukují na molybdenovou modř, modré roztoky se rychle odbarvují na Mo^{V} a dále redukují na hnědé roztoky Mo^{III} . Molybdenová modř je sloučeninou Mo^{V} a Mo^{VI} o pravděpodobném poměru 2 Mo^{V} : 3 Mo^{VI} [869]. V molybdátokomplexech fosforečnanů a arseničnanů je molybdenová modř stabilnější, při redukci molybdenanů se snadno odbarvuje na Mo^{V} .

Redukované roztoky molybdenanů dávají s *rhodanidem* draselným karmínově červené roztoky, jejichž zbarvení lze vytřepat do etheru [415]. Zbarvení je připisováno u některých autorů sloučenině Mo^{V} , u jiných Mo^{III} [416]. Přidáním amoniaku zbarvení mizí, okyselením roztoku se obnovuje. Reakce je vhodná pro dokazování

molybden v ocelích, jejichž roztok v kyselině dusičné se odpaří do sucha a odparek ovlhčí vodou pro zkoušení na MoO_4^{2-} .

Činidla: 5% roztok SnCl_2 v 3N-HCl;
10% roztok KSCN ve vodě.

Provedení: K 1 ml vzorku přidáme 1 ml roztoku rhodanidu. Za přítomnosti Fe^{3+} se roztok zbarví intensivně červeně. Přidáním roztoku chloridu cínatého červené zbarvení rhodanidu železitého zmizí, za přítomnosti molybdenu zůstane však roztok červený vznikem nového zbarvení, vytřepatelného do etheru.

Při kapkování vkápneme na papír nejprve nasycený roztok rhodanidu draselného, potom kapku vzorku a nakonec kapku roztoku chloridu cínatého (nebo thio-síranu sodného). Červená skvrna dokazuje přítomnost MoO_4^{2-} .

$pD = 5,7$.

Reakce je velmi selektivní pro MoO_4^{2-} . Wolframany dávají při reakci modré nerozpustné sloučeniny, které poněkud snižují citlivost. Ruší SeO_3^{2-} , TeO_3^{2-} , TeO_4^{2-} , které se redukují současně. Při dokazování molybden v ocelích maskujeme Fe^{3+} kyselinou fosforečnou. Kyselina vinná nebo citronová maskuje současně molybdenany.

Redukované roztoky molybdenanů reagují také s 2,2'-dipyridylem za vzniku intensivně červených roztoků [417].

Provedení: Ke kapce vzorku se přidají 2 kapky 3% alkoholického roztoku 2,2'-dipyridylu a potom kapka 50% roztoku SnCl_2 v 10N-HCl. Za přítomnosti MoO_4^{2-} intensivně červené zbarvení až sraženinka.

$pD = 5$.

Ruší Fe^{2+} a Fe^{3+} , citlivost snižují WO_4^{2-} vznikem wolframové modři. Také SeO_3^{2-} , TeO_3^{2-} a TeO_4^{2-} ruší vlastní redukcí na barevné produkty.

3. Roztoky MoO_4^{2-} redukované thiosíranem ve slabě kyselém prostředí reagují s octanem ethylnatým za vzniku hnědočerveného zbarvení, přecházejícího do esterické vrstvy [418].

Činidla: 25% roztok $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;
octan ethylnatý.

Provedení: K 1 ml roztoku vzorku, slabě kyselému, přidáme 0,5 ml octanu ethylnatého a 3 ml roztoku thiosíranu. Energickým protřepáním se zbarví esterická vrstva za přítomnosti MoO_4^{2-} hnědočerveně.

$pD = 6$.

Při reakci neruší WO_4^{2-} , které dávají v kyselém prostředí bílou sraženinu.

4. *Xanthogenan draselný*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. CSSK, dává v přítomnosti zřed. minerálních kyselin s MoO_4^{2-} růžové až temně fialové zbarvení nebo sraženinu, kterou lze vytřepat do chloroformu nebo do sirouhlíku [172].

Činidlo: K 5 ml ethylalkoholu přidáme 5 ml sirouhlíku, zalkalisujeme 25 ml 4N-KOH a důkladně protřepeme, potom zředíme vodou do 50 ml.

Provedení: K 1 ml roztoku průby se přidá 1 ml činidla, roztok se okyselí 2N kyselinou chlorovodíkovou. Za přítomnosti MoO_4^{2-} fialově červené zbarvení, které lze vytřepat sirouhlíkem.

$pD = 5,7$ [419].

Při kapkování přidáme ke kapce neutrálního roztoku průby kapku činidla a okyselíme 2 kapkami 2N-HCl. Vznikne růžové až fialové zbarvení, podle koncentrace MoO_4^{2-} .

$pD = 6,2$.

Při kapkování na papíře je $pD = 4,7$ [419].

Reakce je ve slabě kyselém prostředí důležitá pro rozlišování Mo^{VI} od W^{VI} , V^{V} , U^{VI} , Ti^{IV} , Cr^{VI} , Re^{VII} , které s xanthogenanem zjevně nereagují a reakci neruší. Při současném maskování Fe^{3+} hydroxykyselinami (citronovou, vinnou) se zmenšuje citlivost reakce částečným maskováním MoO_4^{2-} .

Reakci ruší přítomnost Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} . Nutno je předem odstranit jako hydroxydy.

Další reakce MoO_4^{2-}

Sirovodík redukuje roztoky MoO_4^{2-} za vzniku modrého zbarvení a částečného vylučování hnědé sraženiny $\text{MoS}_2 + \text{MoS}_3$.

Sirník amonný dává s MoO_4^{2-} červenohnědé roztoky MoS_4^{2-} , z nichž se okyselením vylučuje černý sirník MoS_3 . Sirník se vylučuje již od $\text{pH} < 7$.

Fosforečnan amonný dává žlutou sraženinu $(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ s roztokem molybdenanů v kyselině dusičné. Nesmí se použít přebytku činidla, postačí ho několik kapek. Zahřátím na 40°C se reakce podporuje. Podobnou sraženinu dává také arseničnan amonný, její vylučování je však pomalejší. Chloridem cínatým nebo jinými redukovadly se molybdátosfosforečnan snadno redukuje v kyselém prostředí na molybdenovou modř.

Benzidin dává málo rozpustné, bílé a krystalické soli s MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} a SO_4^{2-} .

Dusičnan stříbrný nebo *octan olovnatý* dávají s MoO_4^{2-} v prostředí zřed. kyseliny octové bílé sraženiny. Za přítomnosti nadbytku peroxydu vodíku sraženiny nevznikají (rozpustné peroxysloučeniny).

Peroxyd vodíku barví pevné molybdenany ovlhčené zřed. amoniakem růžově až červeně. Roztok molybdenanu odpaříme na vodní lázni do sucha, odparek ovlhčíme amoniakem a přidáme 3% peroxyd vodíku. Vznikne okamžitě růžově červené zbarvení peroxymolybdenanu, $pD = 5,2$. Ruší Ti^{IV} a V^{V} [420].

Fenylhydrazin ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$) dává v prostředí kyseliny octové s MoO_4^{2-} intenzivně červené roztoky. Jde pravděpodobně o oxydaci fenylhydrazinu na diazoniovou sůl, která se kopuluje s přebytkem hydrazinu na azobarvivo [421].

Činidlem je 33% roztok fenylylhydrazinu v ledové kyselině octové. Reakci lze provést zkumavkově i kapkováním na desce nebo na papíře. $pD = 5,7$. Ruší oxidační činidla a silná redukovaadla, WO_4^{2-} ruší při koncentraci vyšší než 1%.

Kyanoželeznatan draselný dává v prostředí zřed. minerálních kyselin červenohnědou sraženinu, v prostředí organických kyselin hnědé zbarvení. Sraženina je rozpustná v konc. kyselinách, ale také v amoniaku i v alkalických hydroxydech (rozdíl od Cu^{2+} , U^{VI}).

Aluminon (amonná sůl kyseliny aurintrikarbonové) dává s molybdenanem červené roztoky.

Benzoinoxim dává sraženinu nerozpustnou i v 5% H_2SO_4 . Podobně reagují WO_4^{2-} a VO_4^{3-} [422, 1050]. Nevznikne-li s 2% roztokem benzoinoximu v 50% acetonu sraženina v roztoku vzorku obsahujícím 5% H_2SO_4 , můžeme soudit na nepřítomnost MoO_4^{2-} a WO_4^{2-} . Reakce slouží k oddělování molybdenu ze štěpných produktů.

Difenyلكarbazid dává ve slabě kyselém roztoku molybdenanů modrofialové zbarvení až sraženinu. V silně kyselém prostředí činidlo nereaguje.

Thiokarbohydrazid ($CS(NH-NH_2)_2$) dává při $pH \sim 2$ s MoO_4^{2-} kaštanově hnědou sraženinu, dobře rozpustnou ve směsi acetonu a *n*-butanolu (1 : 2). Wolframany nedávají ani zbarvení, ani sraženinu, takže oddělením sraženiny molybdenanu nebo jejím vytřepáním do organického rozpustidla lze dělit MoO_4^{2-} od WO_4^{2-} a také od UO_2^{2+} . Činidlo dává bílé nebo barevné sraženiny i s jinými kationty, jejich vylučování je závislé na pH roztoků [768].

Kyselina diethyldithiofosforečná ($(C_2H_5O)_3PSSH$) dává s MoO_4^{2-} malinově červené roztoky i ve slabě kyselém prostředí, kdežto WO_4^{2-} , VO_4^{3-} , UO_2^{2+} , TiO^{2+} nedávají barevnou reakci [854].

Morin dává selektivní reakci s MoO_4^{2-} v tomto provedení: K 5 ml vzorku, obsahujícího 0,1–0,5N-HCl, se přidají 3 ml 2,5% EDTA a 0,5 ml nasyc. roztoku fluoridu sodného. Potom se přidají 2 ml *n*-butanolu a 0,5 ml 0,33% roztoku morinu v butanolu. Po protřepání se butanolvá vrstva zbarví za přítomnosti MoO_4^{2-} oranžově žlutě. Neruší Fe^{3+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , Ti^{4+} a jiné kationty, které jsou při tomto provedení dokonale maskovány [981].

o-Difenoly a *polyfenoly* reagují s MoO_4^{2-} v neutrálním nebo ve slabě kyselém prostředí za vzniku žlutých až oranžově žlutých roztoků, užívá se *pyrokatechinu* [423] nebo „*tironu*“ [424].

o-Hydroxyfluoron dává s MoO_4^{2-} v prostředí 1N-HCl karminově červené zbarvení. Reakce je vhodná pro kapkování na papíře ($pD = 4,5$) a velmi selektivní, při maskování rušících iontů fluoridem reaguje pouze MoO_4^{2-} a Cu^{2+} [425].

Pro kolorimetrické stanovení Mo a W v ocelích lze použít také *toluen-3,4-dioliol* v roztoku octanu amylnatého [426]. Dává modrozelené sloučeniny. *Fenylfluoron* dává oranžově červené roztoky.

Mikroskopicky dokazujeme MoO_4^{2-} jako hexagonální hvězdice Tl_2MoO_4 , které jsou bezbarvé až slabě nažloutlé. Na podložním sklíčku přidáme ke kapce alkalického roztoku zrnko dusičnanu thalného a pozorujeme krystalisaci. $pD = 5,5$. Ruší WO_4^{2-} , které dávají podobné krystalky, potom As^{III} , Sb^{III} , $Sn^{II,IV}$.

Přímý důkaz: Redukcí roztoků chloridem cínatým a reakcí s rhodanidem draselným.

38. Wolfram

Kompaktní kov je tvrdý, bílý a lesklý, v prášku šedý, $h = 10$, b. t. 3670°C . Na vzduchu je velmi stálý, hlavní použití má v ocelářství při výrobě tvrdých ocelí, jako vlákno elektrických žárovek a při výrobě elektronkových trubíc. V přírodě provází nejčastěji cínové rudy (krušnohorský wolframit).

Vůči minerálním kyselinám je wolfram za studena odolný, za tepla se rozpouští jen nepatrně, lépe se rozpouští ve směsi kyseliny dusičné a fluorovodíkové.

Ve sloučeninách je wolfram dvojmocný až šestimocný, ve vodných roztocích jsou nejstálějšími sloučeninami wolframany.

Kyselina wolframová se vylučuje při okyselení roztoku wolframů a není v přebytku kyselin rozpustná (rozdíl od H_2MoO_4). Při srážení za studena se vylučuje bílá amorfni sraženina, při srážení za tepla žlutá, lépe filtrovatelná sraženina H_2WO_4 . V amoniaku i v alkalických hydroxydech se kyselina wolframová snadno rozpouští. Při odpařování s kyselinami se přeměňuje wolframová kyselina, která je poněkud rozpustná ve vodě, v méně rozpustné modifikace kyselin polywolframových. Při okyselení alkalických tavenin kyselinou chlorovodíkovou zůstává kyselina wolframová v nerozpustném zbytku společně s kyselinou křemičitou a odpařováním s kyselinou chlorovodíkovou se přeměňuje v méně rozpustné modifikace. Tato vlastnost je analyticky důležitá pro dělení WO_4^{2-} . V 1N-HCl se rozpouští pouze $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l kyseliny wolframové [982]. V kyselých roztocích předpokládáme anionty polywolframové kyseliny, které se v alkalickém prostředí snadno rozpadají na WO_4^{2-} .

Heteropolykyseliny typu $\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mají u wolframů podobný význam jako u molybdenů.

Wolframany stříbrný, rtuťný, olovnatý a alkalických zemin jsou nerozpustné ve vodě.

Reakce WO_4^{2-}

1. *Redukcí* čtenými redukovadly přecházejí wolframany na wolframovou modř, která je na rozdíl od molybdenové modři nebo chromové modři stálá v kyselém prostředí. Na této reakci je založena řada důkazů WO_4^{2-} . Při energetické redukci ($\text{Zn} + \text{HCl}$) postupuje barevná změna až k hnědým roztokům W^{III} , které jsou již nestálé.

a) K roztoku WO_4^{2-} přidáme chlorid cínatý, který vyloučí žlutou sraženinu, povařením s kyselinou chlorovodíkovou sraženina zmodrá.

b) K roztoku WO_4^{2-} přidáme 25% roztok SnCl_2 v 10N-HCl a dostaneme okamžitě modrý roztok až modrou sraženinu wolframové modři. Reakci lze provést i kapkově, $pD = 4$. Podobně reaguje Mo^{VI} , neruší Nb^{V} a Ta^{V} .

Za přítomnosti MoO_4^{2-} lze kombinovat redukci s reakcí rhodanidu. Na filtrační papír se kápne konc. kyselina chlorovodíková a do středu skvrny se přidá kapička

vzorku. Za přítomnosti WO_4^{2-} vznikne žlutá skvrna, která přidáním kapky 10% KSCN a kapky 25% SnCl_2 v konc. kyselině chlorovodíkové zmodrá. $pD = 5$ [427]. Molybdenany za těchto podmínek tvoří červené roztoky, které se nadbytkem kyseliny chlorovodíkové rozkládají, takže zůstane jen modrá skvrna wolframanů. Molybdenany potom neruší.

c) Za přítomnosti organických sloučenin se redukují WO_4^{2-} v prostředí kyseliny chlorovodíkové na wolframovou modř vlivem slunečního světla. Na filtrační papír dáme několik kapek vzorku, skvrnu pokropíme 1–2 kapkami konc. kyseliny chlorovodíkové a potom kapkou ethylalkoholu. Při expozici na slunečním světle vznikne kolem bílého až slabě žlutého středu skvrny modrá obruba [428]. Podobně reagují MoO_4^{2-} , neruší VO_4^{3-} . Reakce se stává pro WO_4^{2-} selektivnější, když po rozkladu vzorku oddělíme H_2WO_4 , kterou rozpustíme v amoniaku nebo v alkalickém hydroxydu.

Skvrna molybdenové modři je stálejší než wolframové, která se do druhého dne odbarvuje. Při reakci v kyselině chlorovodíkové ruší Co^{2+} , které dávají modrou skvrnu po vysušení kapky.

Z dalších redukcí uvedeme redukci *zinkem* v prostředí konc. kyseliny chlorovodíkové na wolframovou modř, částečně až na hnědé roztoky W^{III} . Amalgama zinku v 24% HCl redukuje roztoky podobně jako zinek samotný, ale energičtěji, kovová *rtuť* redukuje WO_4^{2-} pouze na W^{V} , *síran železnatý* již WO_4^{2-} *neredukuje*, dává pouze žlutou sraženinu (*rozdíl od MoO_4^{2-}*).

2. Tavením wolframanů s *uhličitanem lithným* a *mravenčanem sodným* vzniká lithium-wolframová bronz. Reakce se používá mikroskopicky v tomto provedení [429]:

Práškovitý uhličitan lithný a mravenčan sodný promícháme s pevným vzorkem a tavíme na platinové lžici. V tavenině se utvoří wolframan lithný, který je mravenčanem redukován, takže mikroskopem najdeme v tavenině jemné, temně modré šupinky vzniklé bronzi. Podmínkou reakce je dokonalé vysušení činidel i vzorku.

Další reakce WO_4^{2-}

Sírník amonný přeměňuje WO_4^{2-} na WS_4^{2-} , které po okyselení roztoku vylučují světle hnědou sraženinu WS_3 . Sirovodík WO_4^{2-} nesráží.

Kyanoželeznatan draselný dává v kyselém prostředí červenohnědé zbarvení a sraženinu.

Benzidin dává bílou sraženinu s WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} a SO_4^{2-} [430]. Lze tak dělit benzidinem WO_4^{2-} od AsO_4^{3-} a PO_4^{3-} . Jeho isomer *difenylin* (s jednou skupinou NH_2 v *o*-poloze ke spoji benzenových jader) sráží kvantitativně pouze wolframany. Molybdenany se srážejí jen z roztoků koncentrovanějších než 10%, sírany se nesrážejí. Pro rozlišování WO_4^{2-} od SO_4^{2-} a MoO_4^{2-} se užívá 1% roztoku chloridu difenylinu v 2N-HCl [431].

Wolframany lze z roztoku kvantitativně vysrážet také jinými organickými zásadami, hojně se používá alkaloidů [432].

Vanilidenbenzidín (3% roztok činidla v 50% kyselině octové) sráží kvantitativně z horkých roztoků WO_4^{2-} i MoO_4^{2-} jako červenohnědé sraženiny [433].

Mikroskopicky dokazujeme WO_4^{2-} jako Ti_2WO_4 , podobně jako Ti_2MoO_4 .

Další reakce společné WO_4^{2-} a MoO_4^{2-} jsou uvedeny u reakcí MoO_4^{2-} .

Přímý důkaz: Roztok vzorku odpaříme do sucha a odparek digerujeme vroucí zřed. kyselinou sírovou, za horka filtrujeme. Na filtru zůstane vedle nerozpustných síranů a kyseliny křemičité také kyselina wolframová, prozrazující se žlutavým až hnědým zbarvením. Sraženinku rozpustíme ve zřed. hydroxydu sodném a v roztoku po okyselení dokazujeme WO_4^{2-} redukcí na wolframovou modř.

39. Skupina Mn, Tc, Re

Nejběžnějším prvkem této skupiny je mangan, v přírodě hojně rozšířený jako pravidelný průvodec železa. Technecium se připravuje jen uměle, rhenium, provázející mangan, je poměrně vzácné. Všechny prvky dosahují podle svého postavení v periodické soustavě sedmimocenství ve sloučeninách MnO_4^- , TcO_4^- , ReO_4^- . Reakce těchto sloučenin jsou velmi blízké. Pouze MnO_4^- je barevný, TcO_4^- a ReO_4^- jsou bezbarvé, ale při tom nejstálější sloučeniny těchto prvků. V nižší oxidační stupně přecházejí nejnáze manganistany a jsou energická oxydovadla.

40. Mangan

Kompaktní mangan je ocelově šedý, křehký kov, $h = 7,3$, b. t. 1260°C , v prášku je tmavě šedý. Hlavní použití má v ocelářství. Ve zřed. kyselinách se snadno rozpouští na soli manganaté.

V přírodě jsou sloučeniny manganu pravidelným průvodcem sloučenin železa a jsou v menším množství jako tyto obecně rozšířeny. Také manganové rudy doprovázejí rudy železné.

Ve sloučeninách je mangan dvojmocný až sedmimocný. Ve vodných roztocích se setkáváme hlavně s narůžovělými hydratovanými ionty Mn^{2+} , které jsou stálé, nemají tak vyslovené redukční schopnosti jako Cr^{2+} nebo V^{2+} . Oxydují se vzdušným kyslíkem teprve v alkalickém prostředí, a to jen zvolna, takže pozorujeme postupné vylučování hnědé sraženiny $\text{Mn}(\text{OH})_2$ od hladiny roztoku. Soli *manganité* jsou ve vodném roztoku velmi nestálé, okamžitě hydrolyzují a rozpadají se na soli manganaté a hydratovaný *kysličník mangančitý*. Kysličník MnO_2 je hnědý prášek silně oxydačních vlastností. Mangančitany ani soli mangančité se nepodařilo dosud zachytit jako definované sloučeniny. Stále jsou komplexní mangančitany. *Manganany* (MnO_4^{2-}) jsou podstatou zelených tavenin při oxydaci Mn^{2+} v alkalických taveninách. Při rozpouštění ve vodě se okamžitě rozkládají na MnO_4^- a MnO_2 . Velmi stálé jsou ve vodných roztocích *manganistany* s červenofialovým aniontem MnO_4^- .

Při kapkování dáme na papír kapku vzorku a kapku zřed. hydroxydu sodného a po chvíli, když oxydace je skončena, kapku roztoku benzidinu, která vyvolá modrou skvrnu. Při rozptýlu kapky na papíře je vzdušná oxydace Mn^{2+} v alkalickém prostředí velmi rychlá, nemusíme přidávat oxydační činidla.

$pD = 5,5$ [434].

Modré zbarvení při vysušení skvrny mizí, kapkou roztoku benzidinu se obnovuje. Oxydace benzidinu je reakcí společnou všem silným oxydovadlům, PbO_2 , Ti_2O_3 , CrO_4^{2-} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, Co^{III} aj., které nesmí být přítomny.

Selektivnější pro Mn^{2+} se stává reakce v tomto jednoduchém provedení: Na filtrační papír dáme kapku vzorku a kapku $1\text{N-NH}_4\text{Cl}$ pro maskování Ag^+ a Co^{III} , v parách amoniaku vyvoláme hnědou skvrnu $\text{Mn}(\text{OH})_3$, která kapkou benzidinu v kyselině octové zmodrá. Ruší pouze oxydační činidla. Zmodrání skvrny je výrazné, i když hnědé zbarvení $\text{Mn}(\text{OH})_3$ je sotva znatelné.

c) Za přítomnosti *solí stříbrných* v amoniakálním prostředí probíhá oxydace Mn^{2+} na temně hnědou sraženinu MnO_2 za současné redukce stříbrné soli na černou sraženinu práškovitého stříbra [435]. Současný vznik dvou temných sraženin zvyšuje citlivost reakce, zvláště při jejich jemném rozptýlu ve vláknině papíru.



Provedení: Na filtrační papír dáme kapku vzorku, kapku $0,1\text{N-AgNO}_3$ a 2 kapky 2N amoniaku. Za přítomnosti Mn^{2+} vznikne černá skvrna.

$pD = 6,5$.

Reakce byla určena pro dokazování manganu v ocelích, má však význam obecnější. Ruší redukční činidla.

d) Při *elektrolyse* roztoků solí manganatých ve zřed. kyselině dusičné se vylučuje oxydaci na anodě hnědý povlak MnO_2 , který dává reakci s benzidinem a rozpouští se v roztoku kyselého šťavelanu draselného na temně červené roztoky $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. Podobně se vylučují na anodě PbO_2 a Ti_2O_3 .

2. *Tavením* s uhličitanem sodným a dusičnanem sodným vznikají *manganany*, zbarvené po zchlazení zeleně [436].

Odparek vzorku smícháme na porcelánovém střípku s několika krystalky dusičnanu sodného a uhličitanu sodného a důkladně protavíme. Za přítomnosti manganu je tavenina po zchlazení zbarvena zeleně až temně zeleně a přikápnutím vody přechází na fialový roztok MnO_4^- za vyloučení sraženinky MnO_2 . $pD = 6$.

3. *Energickou oxydaci*, popř. pomocí katalysátorů, zoxydujeme všechny sloučeniny manganu až na fialové roztoky MnO_4^- . Uvedeme několik postupů:

a) K 1 ml zředěného roztoku vzorku přidáme 5 ml konc. kyseliny dusičné a malou lžici pevného kysličníku olovičitého a zavaříme. Reakční směs zředíme potom asi 10 ml studené vody, tím klesne PbO_2 rychleji ke dnu a roztok nad sraženinou je zbarven za přítomnosti MnO_4^- fialově. Tato oxydace je velmi energická, musíme

však slepým vzorkem zkoušet použitý kysličník olovičitý, neobsahuje-li MnO_2 . K reakci můžeme použít i minia (Pb_3O_4), když se přesvědčíme, že neobsahuje mangan.

Reakci ruší větší koncentrace chloridů. Vznikající MnO_4^- oxyduje chloridy na chlor (cítíme jeho zápach) a reakce je potom negativní. Koncentrované roztoky solí manganatých musíme pro oxydaci zředit vodou, abychom zamezili převážné vylučování MnO_2 . Rušení chloridů odstraníme přidáním soli stříbrné.

b) *Peroxyisiran draselný* oxyduje Mn^{2+} v prostředí zřed. kyseliny dusičné pouze na MnO_2 . Za přítomnosti Ag^+ jako katalysátoru proběhne oxydace až na fialové roztoky MnO_4^- [437].

Provedení: K 1 ml roztoku vzorku okyseleného kyselinou dusičnou přidáme trochu pevného peroxyisiranu draselného a několik kapek 1% roztoku dusičnanu stříbrného, roztok zahřejeme. Za přítomnosti Mn^{2+} nebo jiných sloučenin manganu vznikne fialový roztok MnO_4^- .

Reakci lze provést i kapkově v porcelánové mističce nebo na desce, kde zahříváme vnořením rozžhaveného platinového drátku do kapky roztoku.

$pD = 5,7$.

Reakce je pro mangan *specifická* ve všech jeho valenčních formách. Za přítomnosti aniontů, tvořících nerozpustné soli stříbrné (Cl^-), musíme přidat tolik dusičnanu stříbrného, aby v roztoku zůstaly volné Ag^+ ionty jako katalysátor.

c) *Jodistan draselný* oxyduje Mn^{2+} ve slabě kyselém prostředí a za tepla přímo na MnO_4^- bez přidávání katalysátoru. Katalysátor zde pravděpodobně vzniká v průběhu mezireakcí [438]:



Provedení: Ke kapce slabě kyselého roztoku vzorku přidáme několik krystalků jodistanu draselného a zahřejeme. Za přítomnosti Mn^{2+} vznikne stálé fialové zbarvení.

Při této oxydaci neruší přítomnost halogenidů, reakce je specifická.

Pro kapkování na papíře se kombinuje nejčastěji oxydace jodistanem s přidáním redoxního indikátoru, *tetramethyldiaminodifenylmethanu*, který se barví při $pH = 3-4$ vzniklým manganistanem modře o $pD = 7,5$, nebo *p-fenetidinu*, který dává fialově červené zbarvení. Tato reakce je neobvykle citlivá v neutrálním prostředí, ve slabě kyselém prostředí se citlivost snižuje [439]. Lze použít i jiných redoxních indikátorů.

d) V alkalickém prostředí lze oxydovat $\text{Mn}(\text{OH})_3$ až na MnO_4^- za přítomnosti Cu^{2+} jako katalysátoru [440].

Provedení: Ke 2 ml roztoku vzorku přidáme 2 ml 2N-NaOH a kapku 0,1N- CuSO_4 a vaříme až do ztemnění vzniklé sraženiny. Potom přidáme několik mililitrů bromové vody a znovu vaříme. Za přítomnosti Mn^{2+} dostaneme nakonec růžové fialový roztok MnO_4^- .

Oxydace v alkalickém prostředí jsou v tomto případě obtížnější, a jsou-li přítomny jiné látky schopné oxydace, musíme znovu přidat bromovou vodu a vařit, popř. opakovat přidání bromu až do dostatečného nadbytku oxydovadla v roztoku. Negativní výsledek první oxydace není směrodatný, protože oxydace na MnO_4^- probíhá pravidelně jako poslední oxydační reakce, když ostatní oxydovatelné sloučeniny již nespotřebují oxydants.

Další reakce Mn^{2+}

Sirovodík v neutrálním nebo v kyselém prostředí nesráží soli manganaté. Teprve po přidání octanu sodného dostaneme růžovou sraženinu MnS :



Sírník manganatý je velmi snadno rozpustný ve zřed. kyselinách, i v kyselině octové, a proto se vylučuje teprve při otupení acidity, vznikající při jeho srážení.

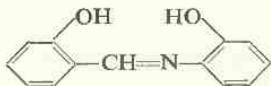
Sírník amonný sráží dokonale růžový sírník manganatý. Zahříváním suspence sírníku ve vodě, k níž jsme přidali několik kapek sírníku amonného, přechází růžová modifikace sírníku v zelenou. Na vzduchu se vlhký sírník manganatý oxyduje a hnědne.

Amoniak sráží v čistých roztocích solí manganatých nedokonale bílý hydroxyd $\text{Mn}(\text{OH})_2$, rozpustný v přebytku amoniaku. Za přítomnosti většího množství solí amonných sraženina ani nevznikne. Amoniakální roztoky na vzduchu brzy hnědnou a kalí se vylučováním $\text{Mn}(\text{OH})_3$. Za přítomnosti Fe^{3+} a jiných trojmocných kationtů nastává indukované srážení $\text{Mn}(\text{OH})_3$, takže ve filtrátě není mangan.

Formaldoxim $(\text{CH} : \text{NOH})_x$ dává s Mn^{2+} v alkalickém prostředí červené roztoky, stále i při zahřívání [441]. Nejprve se tvoří bezbarvé komplexy $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{R}_6]^{4-}$ (kde R představuje $\text{CH} : \text{NO}^-$), které rychle přecházejí vzdušnou oxydaci na červené komplexy $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{R}_6]^{2-}$ [983]. Činidlo se snadno připraví přidáním kapky 10% roztoku hydroxylamoniumchloridu ke kapce 30% formaldehydu. K němu přidáme kapku roztoku vzorku a zalkalisujeme dvěma kapkami 20% NaOH. Za přítomnosti Mn^{2+} vznikne intensivně červené zbarvení. $pD = 6,2$.

Za těchto podmínek dávají Ni^{2+} hnědé, Co^{2+} žluté, Ce^{4+} oranžové a Cu^{2+} modré zbarvení, která poněkud ruší. Ionty Fe^{3+} způsobují červenofialové zbarvení, které při zahřívání roztoku rychle mizí a zbarvení manganičitanu zůstává [983].

Salicylal-o-aminofenol



(„manganon IREA“), který se připravuje kondensací salicylaldehydu s *o*-aminofenolem, dává velmi citlivou katalytickou reakci se stopami Mn^{2+} [855]. Žluté 0,05% roztoky činidla v alkoholu po přidání stop Mn^{2+} při $pH = 9,6-11,6$ rychle hnědnou, kdežto oxydace vzdušným kyslíkem postupuje jen pomalu. Reakce dovoluje dokazovat $0,5 \mu\text{g Mn}^{2+}$ v 5 ml roztoku.

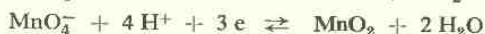
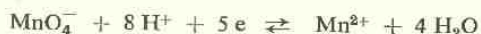
Reakci Mn^{2+} s teluranem a peroxydem vodíku [887] lze použít pro dokazování Mn^{2+} v tomto provedení: Ke kapce vzorku na porcelánové desce přidáme kapku $0,4\text{M-H}_6\text{TeO}_6$, 3 kapky 5N-NaOH a po promíchání kapku $3\% \text{H}_2\text{O}_2$. Za přítomnosti Mn^{2+} se vyvíjí oranžové až temně červené zbarvení. Podobně reagují teluricitan i selenan, ale o menší citlivosti [887].

Diacetyl-oxim-thiosemikarbazon dává s Mn^{2+} v amoniakálním prostředí fialové roztoky, použitelné při kapkování na papíře i na desce. $\text{pD} = 5,4$ [442].

Přímý důkaz: Oxydaci Mn^{2+} až na MnO_4^- .

Reakce MnO_4^-

Ionty MnO_4^- jsou intensivně fialově červeně zbarveny, i při nepatrných koncentracích se prozrazují růžovým zbarvením roztoků. Jsou energickými oksyliščivadly, v kyselém prostředí přecházejí redukovadlem snadno na bezbarvé ionty Mn^{2+} , v neutrálním nebo v alkalickém prostředí na hnědou sraženinu MnO_2 :



Když fialový roztok vzorku okyselíme $2\text{N-H}_2\text{SO}_4$ a přidáme roztok síranu železnatého nebo siřičitanu sodného nebo peroxydu vodíku či jiné redukovadlo, pozorujeme odbarvení roztoku MnO_4^- , při větších koncentracích MnO_4^- také přechodná hnědá zbarvení redukčních mezistupňů.

Kysličník manganicitý, vznikající redukcí manganistanu, oxyduje *benzidin* v prostředí kyseliny octové na benzidinovou modř. Na filtrační papír dáme kapku neutrálního fialového až růžového roztoku manganistanu. Ve vláknině papíru nastane redukce na MnO_2 , a když přidáme kapku benzidinu v kyselině octové, vznikne modrá skvrna, i když hnědé zbarvení nebylo na povrchu papíru zřetelné [444]. Kapkou roztoku peroxydu vodíku ve zřed. kyselině sírové modré zbarvení zmizí.

Podobně jako benzidin se oxyduje manganistanem i kysličníkem manganicitým *o-tolidin* a vzniká tolidinová modř. Při kapkování na papíře se dosáhne citlivosti $\text{pD} = 5,8$ [443].

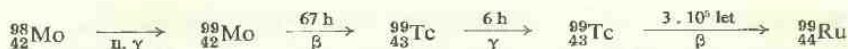
Při těchto oxydacích organických zásad reagují podobně také jiná oxydační činidla, např. Ag^+ , Au^{III} , Pt^{IV} , Ir^{IV} , Ce^{IV} , V^{V} , Cr^{VI} aj.

Mikroskopicky tvoří manganistan pěkné světle fialové směsné krystalky $\text{RbMnO}_4 + \text{RbClO}_4$ v podobě jehlic až pramat [445]. Na podložním skličku přidáme ke kapce roztoku zrnko pevného RbCl a KClO_4 , mírně zahřejeme a pozorujeme vznik krystalků. $\text{pD} = 5$. Neruší AsO_4^{3-} , SeO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , ReO_4^- .

41. Technecium

Technecium bylo předpověděno Mendělejevem již r. 1877 [445a] a uměle připraveno teprve r. 1939 [447]. Jeho přítomnost byla zjištěna také ve sluneční atmosféře a na mladých hvězdách. Z izotopů o hm. č. 92 až 107 jsou nejdůležitější ^{97}Tc , ^{98}Tc a ^{99}Tc . Název technecium pro prvek o at. č. 43 byl definitivně uznán Mezinárodní chemickou unií místo dřívějšího označování „masurium“ [446].

Technecium vzniká jako vedlejší produkt při přípravě plutonia, uměle se získává např. ozářením kysličníku molybdenového neutrony za postupu nukleárních reakcí:



Stálost ${}^{99}\text{Tc}$ je dána poločasem rozpadu $3 \cdot 10^5$ roků. Ze směsi reakčních nebo štěpných produktů se vydestiluje s 80% H_2SO_4 těkavý kysličník Tc_2O_7 , chloridem tetrafenylarsonia se oddělí nerozpustný technestan $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsTcO}_4$ a čistí se po přidání chloridu sodného extrakcí chloroformem [448] nebo jinými cestami.

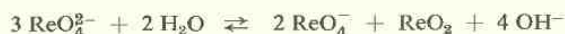
V chemických vlastnostech se technecium podobá nejvíce rheniu, tvoří stálé a bezbarvé ionty TCO_4^- podobných vlastností jako ReO_4^- . Sírnik Tc_2S_7 se sráží sirovodíkem ze slabě kyselých i amoniakálních konc. roztoků. Koprecipituje při srážení sirníků v kyselém prostředí sirovodíkem i při srážení Mn^{3+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} sirníkem amonným. Rozpouští se v konc. amoniaku, nerozpouští se však v polysirniku amonném; konc. kyselinou sírovou se sirník přeměňuje na hnědý kysličník Tc_2O_7 , na jehož těkavosti je založeno dělení od kysličníku molybdenového [449].

Při redukci TCO_4^- v kyselém prostředí za přítomnosti SCN^- vznikají nejprve červené, potom žluté roztoky komplexů nižších valenčních stupňů [910].

Technecium se dokazuje radiometricky.

42. Rhenium

V kompaktním stavu je rhenium bílý lesklý kov, velmi tvrdý, $h = 21,4$, b. t. 3160°C . Na vzduchu je naprosto stálé, v prášku šedé. Nerozpouští se v kyselině chlorovodíkové, fluorovodíkové ani ve zřed. kyselině sírové, snadno se rozpouští v kyselině dusičné za současné oxydace na kyselinu rhenistou HReO_4 . Tavením s alkáliemi vznikají hnědozelené rhenany ReO_4^{2-} (obdoba s MnO_4^{2-}), které se ve vodném prostředí okamžitě rozpadají na rhenistany a černý kysličník ReO_2 :



Kysličník ReO_2 je celkem stálý, podobá se kysličníku MnO_2 , ale rozpouští se již v kyselině chlorovodíkové na hnědozelený chlorid rheničitý ReCl_4 , který je základem stálějších chlororheničitanů $\text{Me}_2[\text{ReCl}_6]$.

Nižší oxydační stupně rhenia (Re^{III} až Re^{VI}) jsou barevné a ve vodných roztocích nestálé, snadno se oxydují na bezbarvé ionty ReO_4^- , které představují v roztocích nejstabilnější sloučeninu rhenia. Rhenistany jsou slabším oxydačním činidlem než manganistany.

Reakce ReO_4^-

Kyselina HReO_4 je silnou kyselinou, ze solí jsou ve vodě málo rozpustné thalná, stříbrná, draselná, kdežto soli sodná a amonná jsou poměrně snadno rozpustné (obdoba s ClO_4^-).

Reakcím ReO_4^- nejčastěji překážejí reakce MoO_4^{2-} , a protože oba ionty bývají pravidelně pohromadě, je vhodné předem oddělit MoO_4^{2-} ethylxanthogenanem nebo benzoinoximem. Ethylxanthogenan draselný dává s MoO_4^{2-} červenofialovou kom-

plexní sloučeninu, kterou lze vytřepat do etheru, kdežto ReO_4^- s xanthogenanem nereaguje a zůstane ve vodné vrstvě, které použijeme pro dokazování ReO_4^- .

Jde-li o důkaz stop ReO_4^- za přítomnosti velkého nadbytku MoO_4^{2-} , což je nejčastější případ, oddělíme rhenistan jako tetrafenylarsoniovou sůl $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsReO}_4$ vytřepáním do chloroformu při $\text{pH} = 8-9$ a ve vodném roztoku zůstane molybdenan. Z chloroformu převedeme ReO_4^- vytřepáním do kyselého vodného roztoku. Touto cestou lze určovat i stopy rhenia v molybdenitu [450].

Redukcí ReO_4^- slabšími redukovadly (SO_2 , NH_2NH_2) vznikají žluté roztoky, pravděpodobně Re^{VI} . Při energičtější redukci chloridem cínatým nebo zinkem v prostředí kyseliny chlorovodíkové se mění zbarvení roztoků dále, hnědnou, přecházejí v olivové zbarvení a nakonec, zvláště za tepla, v zákaly černého kysličníku ReO_2 . Zinkovou amalgamou v 10% HCl postupuje redukce ještě dále až do odbarvení roztoku.

Při redukci chloridem cínatým za přítomnosti rhodanidu vznikají červené roztoky, jejichž zbarvení lze vytřepat do etheru (obdoba reakce MoO_4^{2-}). Redukce postupuje až na Re^{III} [451]. Barevnou reakci s redukováným rhenistanem dává v prostředí kyseliny chlorovodíkové také *thiomočovina* a vzniká sloučenina $[\text{ReO}_2(\text{thiomoč.})_4]\text{Cl}$ [925]. Při redukci chloridem cínatým za přítomnosti *sířičitanu* sodného vznikají rovněž červené roztoky [1032].

Při redukci chloridem cínatým za přítomnosti teluranu nastává zpětnou oxydaci rhenitanů a rheničitanů redukce teluranu až na černou sraženinu elementárního teluru [452]. Ke kapce slabě kyselého roztoku vzorku se přidá kapka 1% roztoku Na_2TeO_4 a kapka 50% SnCl_2 v 10N- HCl . Za přítomnosti ReO_4^- černá sraženinka o $\text{pD} = 6,3$. Ruší ionty redukující se na temně zbarvené produkty, Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , Ag^+ , Au^{III} , Rh^{III} , Pd^{II} , Mo^{VI} a Ti^{IV} .

Při redukci chloridem cínatým za přítomnosti *dimethylglyoximu* vznikají červené roztoky až sraženiny dosud neznámého složení [453].

K 1 ml nasyceného roztoku dimethylglyoximu v 96% alkoholu se přidá několik krystalků chloridu cínatého, kapka konc. kyseliny chlorovodíkové a kapka kyselého roztoku vzorku. Za přítomnosti ReO_4^- vzniká červené zbarvení o $\text{pD} = 4$.

Z této skupiny je nejcitlivější reakce *α -furildioximu* v acetonu, dávající fialově červené zbarvení až sraženinu [920]. Ke kapce vzorku přidáme kapku nasyc. roztoku *α -furildioximu* v acetonu a kapku 20% SnCl_2 v konc. kyselině chlorovodíkové. Vznikne-li sraženina, přidáme další kapku acetonu a promícháme. Za přítomnosti ReO_4^- vzniká fialově červené zbarvení o $\text{pD} = 6$. Citlivost reakce lze zvyšovat použitím roztoku činidla v cyklohexanonu za současného vytřepání zbarvení do organické fáze [984].

Reakci s redukováným rhenistanem dávají i jiné vicinální dioximy, z nichž reakce *α -furildioximu* je nejcitlivější [920]. Neruší Ni^{2+} , Co^{2+} , ionty Cu^{2+} zmenšují citlivost. Ruší ionty redukující se chloridem cínatým na kov (Hg , Au , Pt , Rh , Pd , Ir , Se , Te).

Sirovodík redukuje rhenistany na žluté roztoky, z koncentrovaných a silně kyselých roztoků sráží zvláště za tepla černou sraženinu, která je směsí Re_2S_7 a nižších siřníků. Sraženina se snadno rozpouští v kyselině dusičné za zpětné oxydace na HReO_4 .

Siřník amonný sráží zvolna z roztoku rhenistanů černou sraženinu siřníků, nerozpustnou v přebytku činidla.

Z organických činidel se často používá *chloridu tetrafenylarsonia*, který sráží málo rozpustný rhenistan $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsReO}_4$, extrahovatelný do chloroformu. Nerozpustné soli s činidlem tvoří také MnO_4^- , ClO_4^- , IO_4^- , MoO_4^{2-} , SCN^- , I^- .

Nitron nebo 2,2',2''-tripirydyl dávají rovněž málo rozpustné rhenistany.

Mikroskopické reakce jsou založeny na pěkně krystalujících a málo rozpustných solích KReO_4 , RbReO_4 , TlReO_4 nebo AgReO_4 , které vznikají, když ke kapce rhenistanu přidáme krystalek příslušné soli (dusičnan). Žluté jehličky tvoří *akridiniumrhenistan*, když ke slabě kyselému roztoku rhenistanu na podložním sklíčku přidáme kapku nasyceného roztoku akridiniumchloridu a mírným zahřátím zkoncentrujeme. $\text{pD} = 4,7$. Podobné krystalky dávají s činidlem MnO_4^- , CrO_4^{2-} a UO_2^{2+} [454].

Přímý důkaz: Rhenistan oddělíme jako tetrafenylarsoniumrhenistan vytřepáním do chloroformu při $\text{pH} = 8-9$ a zpětným vytřepáním ReO_4^- z chloroformu do slabě kyselého vodného roztoku, kde jej dokážeme reakcí s chloridem cínatým za přítomnosti rhodanidu.

43. Skupina Fe, Co, Ni

Kovy skupiny železa patří do 8. skupiny periodické soustavy jako platinové kovy. V jemně rozptýleném stavu absorbují vodík podobně jako platinové kovy. Jsou však méně ušlechtilé a mají nižší body tání. Železo má mnoho chemických vlastností podobných sousednímu manganu, nikl sousední mědi s rozdílem zbarvení.

Ve sloučeninách jsou hlavně dvojmocné a trojmocné. Stabilita dvojmocných sloučenin ve vodném roztoku je největší u niklu, trojmocných u železa. Železo dosahuje ve sloučeninách až šestimocenství (železany), nikl čtyřmocenství, u kobaltu jsou nejstabilnější trojmocné komplexy s elektronovou konfigurací vzácného plynu.

Sloučeniny jsou většinou barevné. Celá skupina tvoří snadno komplexní sloučeniny, z nichž některé jsou tak stálé, že je zařazujeme mezi samostatné ionty ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ aj.). V roztocích se setkáváme nejběžněji s hydratovanými ionty Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , jejichž reakce jsou nejdůležitější.

44. Železo

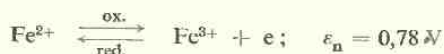
Chemicky čisté železo je bílý, lesklý kov, feromagnetický, $h = 7,87$, b. t. 1530°C . V suchém vzduchu je stálé, vlhkostí však snadno rezaví. Technické železo je šedý kov s obsahem C, Si, P, S a jiných znečištění. Jeho vlastnosti jsou upravovány pro různé účely hlavně obsahem uhlíku a přísadami jiných kovů (ocelářství).

V kyselině chlorovodíkové se snadno rozpouští na soli železnaté, rovněž ve zřed. kyselině sírové se rozpouští, rozpustnost klesá se vzrůstající koncentrací kyseliny. Ve zřed. kyselině dusičné se železo rozpouští, konc. kyselinou dusičnou, nebo lépe dýmavou kyselinou, se pasivuje.

Ve sloučeninách je železo dvojmocné až šestimocné, v roztocích jsou nejstálější soli železnaté a železité. Červené železany s aniontem FeO_4^{2-} (obdoba CrO_4^{2-} a MnO_4^{2-}) vznikají energickou oxydací v alkalických taveninách, ve vodných roztocích jsou málo stálé, rozkládají se snadno na hydroxyd $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Železo tvoří velmi snadno komplexní sloučeniny, např. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{FeF}_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, $[\text{FeCl}_3(\text{PO}_4)]^{3-}$, které maskují reakce jednoduchých iontů železitých. Chlorid železitý tvoří v roztoku kyseliny chlorovodíkové stupňovitou řadu komplexů v závislosti na aciditě roztoku. V prostředí 6N-HCl vzniká stabilní kyselina chloroželezitá HFeCl_4 , kterou lze z vodného roztoku extrahovat etherem jako oxoniovou sůl $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}(\text{FeCl}_4)$, což je běžný způsob oddělování Fe^{3+} od jiných kationtů.

Ve vodných roztocích předpokládáme hlavně ionty železité a železnaté, které často nacházíme vedle sebe, protože oxydaci nebo redukci se snadno přeměňují:



Reakce Fe^{3+}

Ionty Fe^{3+} jsou bezbarvé (bezvodý síran železitý), hydratované ionty $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ jsou nařezavěle (železité kamence). Vodné roztoky solí železitých jsou často zbarveny žlutě přechodnými komplexy typu $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ a $[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}]^{4+}$, při snižování acidity roztoků nabývají hnědý odstín koloidně vyloučeným hydroxydem železitým:



Přidáním kyseliny hydrolysu potlačujeme, hnědé zbarvení přechází na žluté zbarvení hydroxokomplexů.

Reakce Fe^{3+} jsou blízké reakcím Al^{3+} a Cr^{3+} . Podstatný rozdíl je ve snadné redukovatelnosti na Fe^{2+} a v neamfoternosti hydroxydu $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

1. *Kyanoželeznatan draselný* dává s Fe^{3+} ve slabě kyselém prostředí intenzivně modrou sraženinu *berlínské modři*.

Sraženina je amorfni a nerozpustná, snadno však tvoří koloidní roztoky. Zředěnými minerálními kyselinami se berlínská modř nemění, konc. kyselinou chlorovodíkovou se rozkládá a odbarvuje, zředěním těchto roztoků se opět vylučuje. Alkalickými hydroxydy se rozkládá za vylučování $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Za přítomnosti silných oxydačních činidel se mění v berlínskou zelen. Zelené zbarvení bývá někdy způsobeno také směsí žlutého činidla a modři, v těchto případech je sraženina po sednutí ke dnu nebo oddělení modrá.

Složení berlínské modři nebylo dlouho známo pro amorfni povahu sraženiny, ač jde o reakci velmi starou. Dnes pokládáme berlínskou modř za berlinát draselný [791].



který ve své superkomplexní formě může při nadbytku Fe^{2+} nebo Fe^{3+} přecházet až v berlinát železnatý nebo železitý:



Tím je také vysvětlen vznik berlínských modří s obsahem alkálií a bez alkálií i vznik berlínské zeleně oxydací.

Provedení: Reakce je použitelná zkumavkově, při kapkování na desce i na papíře, ano i mikroskopicky, když sledujeme vznikající zbarvení. Berlínská modř se utvoří vždycky, když k roztoku Fe^{3+} v neutrálním nebo ve slabě kyselém prostředí přidáme zřed. roztok $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Ve zkumavce je $pD = 5$, při kapkování $pD = 4,5$.

Reakce berlínské modři není specifická, ale je stále ceněna pro svou výraznost. Četné ionty dávají s kyanoželeznatanem sraženiny i různá zbarvení, intenzivní modré zbarvení je však vlastní pouze berlínské modři.

Kyanoželeznatan draselný dává bílé sraženiny s Hg^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Sn^{4+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , Zn^{2+} , Ti^{4+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} a vzácnými zeminami, žluté až hnědé s Sb^{V} , Nb^{V} , červenohnědé s UO_2^{2+} , Cu^{2+} , MoO_4^{2-} , zelené s Co^{2+} a V^{V} . Kromě toho WO_4^{2-} dávají žluté roztoky, Rh^{3+} žlutohnědé a Ti^{4+} červenohnědé. Přítomnost barevných sraženin pouze snižuje citlivost reakce na Fe^{3+} , ale neruší vlastní reakce, použijeme-li dostatečného množství činidla.

Kyanoželezitan draselný dává s roztoky železitých solí pouze tmavohnědé zbarvení (rozdíl od Fe^{2+}), které dříve bylo připisováno sloučenině $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$, ale tento názor není v soulase s oxydací berlínské modři na berlínskou zeleň, takže podstata hnědých koloidních roztoků není známa.

2. Rhodanidy dávají s Fe^{3+} i ve slabě kyselém prostředí intenzivně červené roztoky, jejichž zbarvení lze vytřepat do etheru. Zbarvení se podstatně nemění v prostředí zřed. minerálních kyselin, koncentrovanějšími kyselinami se rozkládá. Červené roztoky ve slabě kyselém prostředí obsahují komplex o poměru 1 Fe^{3+} : 1 SCN^- , který lze formulovat jako $[\text{Fe}(\text{SCN})_2\text{Fe}]^{4+}$. Při vytřepávání do etheru se rovno, vážné stavy posunují k tvorbě neionisovaného komplexu o poměru 1 Fe^{3+} : 3 SCN^- [878].

Činidlo: 0,1N roztok KSCN nebo NH_4SCN .

Provedení: K 1 ml slabě kyselého roztoku vzorku přidáme několik kapek činidla a pozorujeme za přítomnosti Fe^{3+} vznik červeného zbarvení, které se přidáním několika kapek 2N-HCl podstatně nemění a je vytřepatelné do etheru, do amylalkoholu nebo do cyklohexanonu.

$pD = 6,2$.

Při kapkování na desce nebo na papíře je $pD = 4,3$.

Reakce je velmi selektivní pro Fe^{3+} , ruší pouze NO_2^- , které dávají podobné zbarvení NO . SCN , rovněž stálé ve zřed. kyselinách; považením roztoku se však nitrosylrhodanid rozkládá a červené zbarvení mizí. Cu^{2+} , VO_4^{3-} a Ni^{2+} dávají jinak zbarvené produkty a snižují pouze citlivost reakce Fe^{3+} .

Reakce slouží také k důkazu SCN^- nebo S^{2-} , CN^- po převodu na SCN^- .

Pro dokazování stop Fe^{3+} lze reakci zcitlivět až na $pD = 7$ přidáním tri-*n*-butylaminu a vytřepáním zbarvení do amylacetátu [861]. K 0,5 ml zřetelně kyselého vzorku přidáme několik miligramů thiomočoviny pro maskování Cu^{2+} , 0,2 ml 10% NH_4SCN a kapku tributylaminu. Směs protřepeme, přidáme kapku amylacetátu, která se při protřepání zbarví červeně, a vodná fáze se odbarví. Ruší pouze Co^{2+} smíšeným zbarvením (modrým).

3. *Kyselina salicylová* dává se solemi železitými i ve slabě kyselém prostředí intenzivně červenofialové roztoky [455], jejichž zbarvení je připisováno komplexu:



Činidlo: 5% roztok kyseliny 5-sulfosalicylové ve vodě.

Provedení: K 1 ml slabě kyselého roztoku vzorku přidáme několik kapek činidla. Za přítomnosti Fe^{3+} fialový až červenofialový roztok. Je-li železo částečně ve stavu Fe^{2+} , které s činidlem nereagují, přidáme několik krystalků peroxysíranu draselného k jejich oxydaci na Fe^{3+} .

$pD = 5$.

Podobně provedeme reakci při kapkování na desce o $pD = 5,5$. Reakce je velmi selektivní.

Červenofialové zbarvení mizí přidáním fluoridu draselného, který utvoří stabilnější ionty FeF_2^{2+} až FeF_6^{3-} . Podobnou reakci dávají deriváty kyseliny salicylové [985] o $pD = 5,6$.

Další reakce Fe^{3+}

Pro ionty Fe^{3+} , jejichž dokazování základními reakcemi nepůsobí žádných potíží, známe velmi mnoho selektivních reakcí. Můžeme z nich uvést jen některé, vedle základních reakcí Fe^{3+} .

Sírník amonný sráží černý sírník Fe_2S_3 , rozpustný i v kyselině octové. Ve vodě snadno hydrolysuje na hnědý hydroxyd, rychleji za tepla:



Vlhký sírník železitý v několika hodinách zhnědne a přemění se úplně na hydroxyd.

Reakce má velkou citlivost a sraženina Fe_2S_3 vzniká i z roztoků, v nichž jsou Fe^{3+} ionty maskovány vinanem a které se ani alkalickým hydroxydem, ani amoni-

kem již nesrážejí, protože koncentrace Fe^{3+} je v takových roztocích nepatrná. Souvisí to s velkou nerozpustností Fe_2S_3 ve vodě a v alkalickém prostředí, která musí být větší než u hydroxydu železitého, jak potvrzují součiny rozpustnosti:

$$\begin{aligned} S_{\text{Fe}_2\text{S}_3} &= 1,0 \cdot 10^{-88} \quad \text{při } 22^\circ\text{C} \\ S_{\text{Fe}(\text{OH})_3} &= 3,8 \cdot 10^{-38} \quad \text{při } 25^\circ\text{C} \end{aligned} \quad [456]$$

Poznámka: Proto používáme pro zjišťování znečištění těžkými kovy, jejichž nejčastějším zástupcem bývá železo, právě sirníku amonného.

Amoniak sráží hnědou amorfni sraženinu hydroxydu železitého a zásaditých solí, v nadbytku amoniaku nerozpustnou. Soli železité *netvoří rozpustné amosoli*. Sraženina hydroxydu nadbytkem konc. amoniaku pouze peptisuje. Při srážení zřed. amoniakem za přítomnosti amonných solí je podporována koagulace koloidního hydroxydu a ve sraženině převládají zásadité soli. Tím se zlepšuje filtrovatelnost sraženiny.

Hydroxyd draselný sráží křkovitou temně hnědou sraženinu $\text{Fe}(\text{OH})_3$, *nerozpustnou v nadbytku činidla (rozdíl od Al^{3+} a Cr^{3+})*.

V organických polyhydroxysloučeninách se hydroxyd železitý snadno rozpouští, např. v kyselině vinné, citronové, glycerinu aj. Železo je maskováno, takové roztoky se již nesrážejí hydroxydem draselným.

Čerstvě srážený $\text{Fe}(\text{OH})_3$ má velkou adsorpční schopnost, snadno strhuje z roztoku jiné ionty (používá se ho při čištění látek od stop arsenu). Vylučuje se z roztoku od $\text{pH} \approx 2$, ale velmi snadno tvoří koloidní roztoky, které srážení zastírají. V silně alkalickém prostředí ($\text{pH} = 14$) částečně peptisuje a přechází do koloidního roztoku, nepatrně se již také rozpouští na železitan.

Octan sodný barví neutrální roztoky železitých solí červeně. Okyselením červeně zbarvení mizí, zahřátím červených roztoků se vylučuje hnědá sraženina hydroxydu a zásaditých solí, která se při chlazení znovu rozpouští. Podstatou červených roztoků je Weinlandova sůl $[\text{Fe}_3(\text{OH})_2\text{Ac}_6]^+$.

Fosforečnan sodný dává světle žlutou sraženinu FePO_4 , *nerozpustnou ve zřed. kyselině octové*, ale rozpustnou ve zřed. minerálních kyselinách. Reakce se používá více pro oddělování PO_4^{3-} než pro dokazování Fe^{3+} . Fosforečnan železitý je nerozpustný v alkalických hydroxydech (*rozdíl od AlPO_4*). V kyselých roztocích je ion Fe^{3+} za přítomnosti nadbytku PO_4^{3-} maskován ve formě acidokomplexů, např. $[\text{FeCl}_3(\text{PO}_4)]^{3-}$ až $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$. Proto za přítomnosti fosforečnanů jsou některé reakce Fe^{3+} zeslabovány.

Kupferron (amonná sůl nitrosofenylhydroxylaminu) sráží soli železité i v silně kyselém prostředí (HCl) jako červenohnědou sraženinu:



Sraženina se rozpouští v etheru temně červeně, 2N kyselinami se nemění, alkalickým hydroxydem se snadno rozkládá na hydroxyd železitý. Reakce má význam pro dělení

železa od niklu a kobaltu. Činidlo dává sraženiny pouze s mědí, zirkoniem, thoriem a titanem.

α -Nitroso- β -naftol dává v neutrálním nebo slabě kyselém prostředí hnědočervenou sraženinu soli železité. Soli železnaté dávají s činidlem zelené zbarvení a sraženinu, zvolna se oxydující na hnědočervenou sůl železitou [457].

Kyselina 7-jod-8-hydroxychinolin-5-sulfonylová dává se solemi železitými intensivně zelené roztoky, kdežto soli železnaté nereagují [458]. Užívá se 0,2% vodného roztoku činidla (označení „feron“). Ruší Cu^{2+} a Al^{3+} , $pD = 6$. Selektivnosti pro Fe^{3+} vedle Al^{3+} a Zn^{2+} lze dosáhnout přidáním 10 kapek octanu tributylamonium a vytřepáním zeleného zbarvení do isoamylalkoholu [859].

Fenoly dávají s Fe^{3+} intensivně zbarvené roztoky. Jako činidlo se osvědčuje 2% roztok pyrokatechinu nebo jeho sulfonovaného derivátu „tironu“ ve vodě. Při $pH = 1,3$ dávají modrozelené až zelené roztoky, při $pH = 3-5$ (octanový tlumič) modrofialové a při $pH > 7$ oranžově červené roztoky soli železitých o $pD \sim 6$. Reakci v alkalickém prostředí neruší fluoridy ani organické hydroxykyseliny, stabilita vznikajících komplexů je velká. Ruší nadbytek Ti^{4+} , Ag^+ , Hg^{2+} [459]. Pěknou reakci dává také guajakol v 2% alkoholickém roztoku, v amoniakálním prostředí vznikají intensivně červenohnědé roztoky o $pD = 5$ [143].

Kyselina chromotropová dává s Fe^{3+} v přítomnosti octanu sodného intensivně zelené roztoky, vhodné pro kapkování na desce o $pD = 4,9$. Ruší oxydační činidla, Ti^{4+} a nadbytek Ag^+ . V zelených roztocích byl zjištěn poměr $1 \text{ Fe}^{3+} : 1 \text{ R}$ [460] a v mezích $pH = 3,5-4$ komplex $[\text{FeR}]^-$ [143]. Reakce je selektivnější v hexamethylen-tetraminovém tlumiči ($pH = 6,4-8,0$), kde vzniká modrozelený komplex $[\text{FeR}_2]^{5-}$. Ke kapce vzorku o $pH \sim 1$ se přidá zrno kyseliny chromotropové a několik zrněk urotropinu. Po promíchání vzniká za přítomnosti Fe^{3+} modrozelené až zelené zbarvení o $pD = 5$. Ruší jen maskovací činidla (PO_4^{3-} , F^- , hydroxykyseliny).

Z γ -pyronových derivátů se pro důkaz Fe^{3+} osvědčila také kyselina kojová (5-hydroxy-2-hydroxymethyl-4-pyron), která dává při $pH 1-5$ s Fe^{3+} červené, při $pH = 5-7$ oranžové roztoky o $pD = 5,5$ [137].

Přímý důkaz: Roztok vzorku vysrážíme hydroxydem draselným, sraženinu oddělíme, rozpustíme ve zřed. kyselině chlorovodíkové a dokazujeme Fe^{3+} kyanoželeznatanem nebo rhodanidem draselným.

Reakce Fe^{2+}

Ionty Fe^{2+} jsou bezbarvé, hydratací však nabývají zelenavého zbarvení, jak je známe u skalice zelené nebo u vodných roztoků solí železnatých. Roztoky železnatých solí jsou v kyselém prostředí stálé, oxydují se teprve silnými oxydačními činidly (HNO_3 , MnO_4^- aj.). Neutrální roztoky se zvolna oxydují již vzdušným kyslíkem, v alkalickém prostředí dochází k rychlé oxydaci za vylučování hydroxydu železitého. V pevném stavu jsou soli železnaté stálé. Proto je vhodné připravovat čerstvé roztoky, které trochu okyselujeme, abychom znesnadnili jejich oxydaci.

Reakce Fe^{2+} jsou příbuzné reakcím Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Podstatně se liší velkou nestálostí rozpustných amosloučenin železnatých, které se v alkalickém prostředí amoniaku rychle rozpadají za vylučování hydroxydu železitého.

Pro rozlišení od Fe^{3+} máme několik velmi charakteristických reakcí:

1. *Kyanoželezitan draselný* dává sraženinu *berlínské modři* (dříve označovanou jako Turnbullova modř). Kyanoželezitan oxyduje Fe^{2+} na Fe^{3+} za vzniku kyanoželeznatanu:

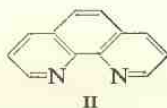
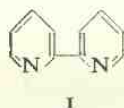


V soustavě převládne potom reakce mezi Fe^{3+} a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ a vznikne berlínská modř.

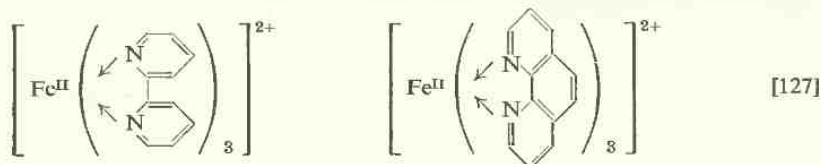
$pD = 5$.

Kyanoželeznatan draselný dává pouze za nepřístupu kyslíku bílou sraženinu $\text{K}_2\{\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}$, která oxydací dá berlínskou modř. Roztoky Fe^{2+} obsahují Fe^{3+} a pravidelně pozorujeme hned světlemodrou sraženinu, směs bílé a modré.

2. *2,2'-Dipyridyl* (I) nebo *1,10-fenanthrolin* (II) dávají se solemi železnatými



intenzivně červené roztoky velmi stálých komplexních iontů:



Činidlo: 0,2% roztok dipyridylu nebo 0,2% roztok fenanthrolinu v 0,1N-HCl.

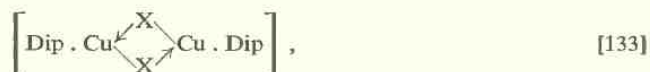
Provedení: K 1 ml slabě kyselého roztoku vzorku se přidá několik kapek činidla. Za přítomnosti Fe^{2+} dostaneme intenzivně červené zbarvení, při malých koncentracích růžové. Reakce je velmi citlivá.

$pD = 7$.

Při kapkování na desce nebo na filtračním papíře dosáhneme $pD = 6,2$, když ke kapce vzorku přidáme kapku činidla a zrno fluoridu sodného a potom zalkalizueme kapkou zřed. amoniaku.

Reakce jsou pro Fe^{2+} *specifické*. Světle modrá sůl měďnatá je stálejší než sůl železnatá, takže za přítomnosti Cu^{2+} musíme přidat větší množství činidla. Za přítomnosti Hg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} se zbarvení železnaté soli vyvíjí pomaleji a dosahuje po krátké době maximální intensity. Při malých koncentracích Fe^{2+} ruší nadbytek Co^{2+} vlastním zbarvením.

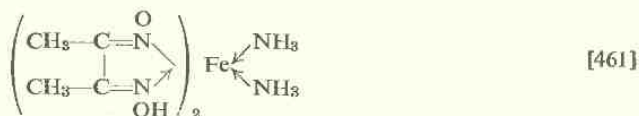
Soli železité nereagují, v kyselém prostředí odpadá i jejich maskování. Při redukci solí železitých na železnaté (hydroxylaminem aj.) se často redukují soli měďnaté na měďné, které za přítomnosti halogenidů, kyanidů, rhodanidů dávají s dipyridylem červené až oranžové krystalické sraženiny:



které ruší dokazování stop Fe^{2+} při kapkových reakcích.

Je zajímavé z hlediska teoretického, že četné deriváty 2,2'-dipyridylu (methylované deriváty, dichinolyl) nereagují s Fe^{2+} , ale stávají se velmi selektivními činidly na Cu^+ [132].

3. *Dimethylglyoxim* dává se solemi železnatými v amoniakálním prostředí intenzivně červené roztoky:



Činidlo: 1% roztok dimethylglyoximu v alkoholu.

Provedení: K 1 ml roztoku vzorku se přidá stejný objem činidla a potom po kapkách konc. amoniak až do zalkalisování roztoku. Za přítomnosti Fe^{2+} se roztok zbarví intenzivně červeně.

$\text{pD} = 6,0$.

Ionty Fe^{3+} s činidlem nereagují, amoniakem však vylučují rezatou sraženinu $\text{Fe}(\text{OH})_3$, která poněkud ruší. Ionty Fe^{3+} lze však snadno maskovat přidáním kyseliny vinné.

Při kapkování na desce přidáme ke kapce vzorku několik zrněk kyseliny vinné, kapku činidla a kapku konc. amoniaku.

$\text{pD} = 5,8$.

Chceme-li reakci zachytit také Fe^{3+} , musíme je předem redukovat hydroxylaminem na Fe^{2+} v tomto provedení: Ke kapce roztoku přidáme několik krystalků chloridu hydroxylamonia, potom kapku činidla a kapku amoniaku až do alkalické reakce.

$\text{pD} = 5,7$.

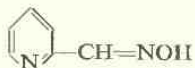
Souběžným provedením obou reakcí (maskování kyselinou vinnou a redukce hydroxylaminem) v téměř vzorku můžeme kolorimetricky stanovit Fe^{2+} i Fe^{3+} vedle sebe.

Reakce je velmi selektivní, ruší pouze Ni^{2+} vznikem červené sraženiny, Co^{2+} , Cu^{2+} zbarvením svých dimethylglyoximanů. Železo lze však od nich oddělit jako $\text{Fe}(\text{OH})_3$, když roztok zoxydujeme v amoniakálním prostředí peroxidem vodíku.

Sraženinu nerozpustných hydroxydů po promytí rozpustíme ve zřed. kyselině chlorovodíkové, přidáme dimethylglyoxim a amoniak až do zřetelného zápachu a potom nasycený roztok hydraziniumsulfátu. Považením nastane redukce na Fe^{2+} a vyvíjí se červené zbarvení, které můžeme vytřepat amylalkoholem. Tohoto postupu lze použít i pro dokazování železa v solích mědi, kobaltu a niklu.

Zbarvení červených roztoků železnaté soli dimethylglyoximu není zcela stálé, již vzdušnou oxydaci zvolna slábne, přidáním oxydačních činidel mizí (rozdíl od červených roztoků dimethylglyoximatoničitanů). Podobně jako dimethylglyoxim reagují s Fe^{2+} také jiné 1,2-dioximy.

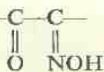
K reakcím oximů nutno přiřadit reakci pyridin-2-aldoximu,



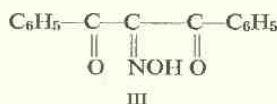
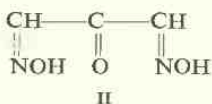
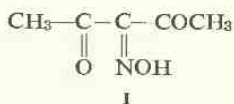
který dává v amoniakálním prostředí intensivně červené roztoky soli železnaté $[\text{Fe}(\text{oxim})_3]^-$, které svou stálostí a složením připomínají reakci dipyridylu [1000]:

Ke kapce slabě kyselého vzorku se přidá kapka 10% HONH_2Cl , kapka slabě amoniakálního 0,1M roztoku činidla, kapka 10% citronanu sodného a kapka konc. amoniaku. Za přítomnosti Fe^{2+} vznikne intensivně červený roztok. Reakce je pro Fe^{2+} selektivní, $\text{pD} = 5,2$.

4. Isonitrosoketony



dávají s Fe^{2+} ve slabě alkalickém prostředí octanu sodného nebo zřed. amoniaku intensivně modré roztoky. K reakci můžeme použít isonitrosoacetylacetonu (I) [462], diisonitrosoacetonu (II) [113], isonitrosodibenzoylmethanu (III) [463] i jiných isonitrosoketonů:



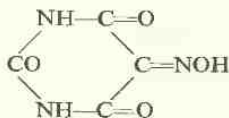
Činidlo: 1% roztok isonitrosoketonu v alkoholu.

Provedení: K 5 ml roztoku vzorku, neutralisovaného octanem sodným, se přidá 1 ml činidla. Za přítomnosti Fe^{2+} se roztok zbarví modře, při malých koncentracích vznikne teprve po chvílce modrofialové zbarvení.

$\text{pD} = 6,5$.

Ionty Fe^{3+} nereagují, nutno je předem redukovat hydroxylamoniumchloridem nebo hydraziniumsulfátem. Modré zbarvení lze vytřepat do etheru. Ruší přítomnost větších koncentrací Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} .

Do této skupiny patří také reakce kyseliny violurové

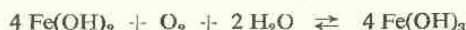


(isonitrosobarbiturové), která je přístupným činidlem. Pro současnou redukci Fe^{3+} na Fe^{2+} se užívá 1% roztoku kyseliny violurové, k němuž se přidá trochu chloridu hydroxylamonia [893]. Na filtrační papír se dá kapka 2N- NH_4OH , potom kapka činidla. Do středu růžové skvrny se nasaje kapilárou slabě kyselý roztok vzorku a přidá se kapka zřed. NH_4OH (1 : 1). Za přítomnosti solí železa vznikne intensivně modrá skvrna, $pD = 6$. Rušení iontů Ag^+ , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} lze odstranit přidáním několika kapek nasyc. roztoku thiosíranu sodného a 2N-KI.

Další reakce Fe^{2+}

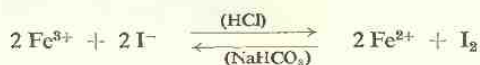
Amoniak sráží nedokonale bílý hydroxyd $\text{Fe}(\text{OH})_2$, za přítomnosti většího množství amonných solí sraženina ani nevznikne. Amoniakální roztoky se vzdušným kyslíkem oxydují za vylučování hydroxydu železitého, vznikají nazelenalé, potom hnědé sraženiny. Amosoli železnaté $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ udržíme v roztoku jen velkými koncentracemi NH_4OH a NH_4^+ , již zředěním roztoků se rozkládají za současně oxydace.

Hydroxyd draselný dává bílou huspeninovitou sraženinu $\text{Fe}(\text{OH})_2$, na vzduchu se rychle oxydující až na hnědý hydroxyd železitý:



Bílé sraženiny $\text{Fe}(\text{OH})_2$ dostaneme pouze při naprostém vyloučení kyslíku.

K rozlišování Fe^{3+} a Fe^{2+} je vhodná jodometrická reakce:



K roztoku Fe^{3+} okyselenému kyselinou chlorovodíkovou přidáme jodid draselný a sirouhlík nebo chloroform. Po protřepání se zbarví organické rozpouštědlo fialově vyloučeným jodem. Ve slabě alkalickém prostředí (NaHCO_3) probíhá reakce zpětně a můžeme ji používat pro dokazování Fe^{2+} roztokem jodu.

Přímý důkaz: Hexakynoželezitanem, 2,2'-dipyridylem nebo 1,10-fenantroliinem, v některých případech také dimethylglyoximem za přítomnosti vínanu.

45. Kobalt

Kobalt je vzácnější prvek, provázející pravidelně nikl. Kompaktní kov je ocelově šedý, lesklý, feromagnetický, $h = 8,9$, b. t. 1490°C . V čistém stavu je kujný a tažný, nečistý je křehký. V prášku je černý.

Na vzduchu je kobalt stálý, snadno se rozpouští v kyselině dusičné nebo v lučavce, zvolna také v kyselině chlorovodíkové nebo sírové. Ve sloučeninách je dvojmocný a trojmocný.

Hydratovaný kation $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ je zbarvený růžově. Halogenidy kobaltnaté jsou v bezvodém stavu zbarveny modře a zbarvení připisujeme autokomplexním sloučeninám typu $\text{Co}[\text{CoX}_4]$. Ionty Co^{3+} jsou nestálé, v roztoku snadno hydrolysuji. V komplexních sloučeninách jsou komplexy trojmocného kobaltu velmi stálé. Při tvorbě komplexů v neutrálních nebo alkalických roztocích nastává často oxydace Co^{II} na Co^{III} za vzniku komplexů Co^{III} s elektronovou strukturou kryptonu, např. $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ aj.

Reakce Co^{2+}

1. Jednoduchá a spolehlivá reakce pro dokazování Co^{2+} je převedení v chlorokobaltnatán kobaltnatý: Na filtrační papír dáme 1–2 kapky konc. kyseliny chlorovodíkové, potom kapku vzorku a dokonale vysušíme v blízkosti plamene. Za přítomnosti Co^{2+} vznikne modrá skvrna, $pD = 5$. Modrou skvrnu zvolna se vyvíjející teprve vlivem světla dávají pouze MoO_4^{2-} a WO_4^{2-} .

2. *Rhodanid draselný* nebo *amonný* prohlubují zbarvení roztoků solí kobaltnatých a amylalkoholem nebo etherem lze z roztoků vytřepat modré zbarvení $[\text{Co}_2(\text{SCN})_4]$ [464]. Tato stará reakce je pro dokazování Co^{2+} stále hodnotná.

Provedení: a) K 1 ml neutrálního roztoku vzorku se přidá několik kapek nasyceného roztoku rhodanidu amonného a vytřepe se 1 ml amylalkoholu nebo směsi amylalkoholu a etheru (1 : 10). Za přítomnosti Co^{2+} modré zbarvení.

b) Pro kapkování se používá nasyceného roztoku rhodanidu amonného v acetonu, který vyvolává v kapce vzorku modré zbarvení o $pD = 5$. Vhodnější je přidat ke kapce vzorku zrno rhodanidu, odpařit do sucha na vodní lázni a odparek digerovat acetonem, který se zbarví modře. $pD = 6$.

Ionty Ni^{2+} neruší, ionty Fe^{3+} lze zamaskovat přidáním fluoridu draselného. Ostatní barevné rhodanidy jsou žluté až červené (Bi^{3+} , Sb^{V} , Ru^{III} , Os^{IV} , Mo^{V} , W^{V} , Cu^{II} , V^{IV}), nedávají sice modrých roztoků v amylalkoholu, ale ruší reakci snižováním citlivosti. Ionty Co^{2+} a Bi^{3+} lze dokazovat rhodanidem současně, do amylalkoholu přechází pouze modré zbarvení a vodná vrstva je zbarvena žlutě sloučeninou vizmutu.

Podobně jako rhodanidy reaguje *thiomočovina* v nasyceném vodném roztoku [465]. Při roztírání s odparkem vzniká modré až modrozelené zbarvení.

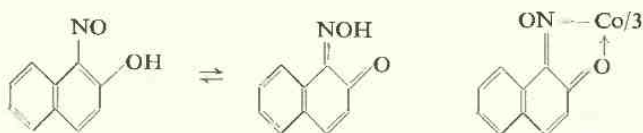
3. *Thiosíran sodný* dává s Co^{2+} modré sloučeniny [466].

Provedení: Na filtrační papír dáme rozmělněný krystal thiosíranu sodného a pokropíme kapkou vzorku. Za přítomnosti Co^{2+} se zbarví krystalová drť jasně modře. $pD = 5,3$.

Pozorujeme-li vývoj zbarvení, dokážeme takto Co^{2+} i za přítomnosti jiných iontů. Ionty Fe^{3+} dávají okamžitě fialové zbarvení, které rychle mizí, a zůstane blankytně modré zbarvení kobaltu. Za přítomnosti Bi^{3+} vznikne žluté zbarvení, ale krystalky thiosíranu zůstávají zbarveny modře, časem celý vzorek zhnědne a překryje modré zbarvení Co^{2+} . Za přítomnosti Ag^+ vznikne jasně modré zbarvení kobaltu,

kteřé se zvolna překrývá temným zbarvením Ag_2S . Rovněž za přítomnosti Sb^{3+} je dobře pozorovatelné počáteční modré zbarvení, které se potom překrývá červenohnědým zbarvením antimonové rumělky.

4. α -Nitroso- β -naftol dává se solemi kobaltnatými v neutrálním nebo v alkalickém prostředí červenohnědou sraženinu, která se po vyloučení nerozpouští ve zřed. minerálních kyselinách, z kyselých roztoků se však nevylučuje [467]. Sraženina je stálá vůči kyselinám, alkáliím, oxydačním i redukčním činidlům, rozpouští se v alkoholu, v chloroformu a v sirouhlíku. Pokládáme ji za kobaltitou sůl chinon-oximové formy činidla, což vysvětluje také její vlastnosti.



Činidlo: 0,5% roztok α -nitroso- β -naftolu v 96% alkoholu.

Provedení: K 1 ml roztoku vzorku neutralisovanému octanem sodným přidáme po kapkách činidlo a po vyloučení červenohnědé sraženiny 0,5 ml $2\text{N-H}_2\text{SO}_4$. Trvalá červenohnědá sraženina značí přítomnost kobaltu.

$pD = 6$.

Při kapkování na papíře se přidá ke kapce vzorku kapka činidla, okouří v parách amoniaku a potom se přidá kapka $2\text{N-H}_2\text{SO}_4$. Hnědá skvrna dokazuje kobalt o $pD = 6$.

Při kapkování na desce se přidají ke kapce vzorku 2 kapky činidla a promíchá tyčinkou. Červená sraženina, dobře rozeznatelná od případně vyloučeného činidla (nemá být ve velkém přebytku), ukazuje na přítomnost kobaltu.

$pD = 5,5$.

Červenou sraženinu s činidlem dávají také Hg^{2+} , hnědé sraženiny Fe^{3+} , UO_2^{2+} , Ce^{4+} , Ti^{3+} , V^V , Cu^{2+} a ruší reakci. Ionty Fe^{3+} lze maskovat fluoridem draselným.

β -Nitroso- α -naftol i jiné *o*-nitrosofenoly reagují podobně. Nověji se používá jako činidla 1% roztoku 2-nitroso-1-naftol-4-sulfonové kyseliny ve vodě [345] a v kolorimetrii nitroso-*R*-soli [468]. Patří sem také reakce isonitrosodimedonu [477] a reakce vicinálních oximketonů [898], jako je α -furylmonoxim [904]. *p*-Nitrofenylhydrazon diacetylmonoximu dává jen fialové roztoky o $pD = 5,7$ [986]. Monomethylether *o*-nitrosoresorcínu tvoří červenooranžový komplex kobaltu, vytřepatelný do chloridu uhličitého; při tom neruší Fe^{3+} a Cu^{2+} [928].

5. Rhodanortuňatan kobaltnatý se zvolna vylučuje v neutrálním nebo slabě kyselém prostředí z konc. roztoků solí kobaltnatých v podobě modrých jehlic $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ [469]. Isomorfní rhodanortuňatan zinečnatý $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ je málo rozpustný a tvoří se solí kobaltnatou směsné krystaly, zbarvené i při malých koncentracích kobaltu modře.

Činidlo: a) Roztok 2,7 g HgCl_2 a 3 g NH_4SCN ve 100 ml vody.

b) 0,5% vodný roztok ZnSO_4 .

K 1 ml slabě kyselého roztoku vzorku přidáme 1 ml roztoku síranu zinečnatého a 1 ml roztoku rhodanortuťnatanu (a). Při protřepávání se zvolna vylučuje jehličkovitá sraženina rhodanortuťnatanu zinečnatého, která je za přítomnosti stop Co^{2+} zbarvena světle modře, při větších koncentracích intenzivně modře. Ruší Ni^{2+} a Cu^{2+} .

Reakce je velmi vhodná pro mikroskopii, vznikají modré jehličky až rosetky, $pD = 5,7$ [470].

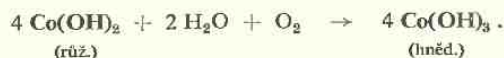
Krystalky mají velmi charakteristický tvar a nejsou zaměnitelné s jinými rhodanortuťnatany. Směsné krystalky soli nikelnaté a zinečnaté jsou světle zelené, měďnaté a zinečnaté olivově zelené. Ostatní rhodanortuťnatany jsou odlišné zbarvením i tvarem krystalků, nicméně mohou rušit a snižovat citlivost mikroskopické reakce kobaltu.

Další reakce Co^{2+}

Sírník amonný sráží dokonale černohnědý sírník $(\text{CoS})_x$, který je po vyloučení z alkalického prostředí nerozpustný ve zřed. kyselině chlorovodíkové, i když se z jejího prostředí nesráží.

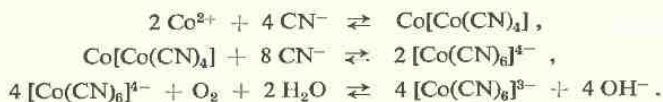
Amoniak dává nejprve modrou sraženinu zásaditých solí, která se v přebytku amoniaku a solí amonných rozpouští za vzniku amosoli kobaltité $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (luteosoli). Za přítomnosti většího množství solí amonných sraženina zásaditých solí ani nevznikne. Roztoky luteosolí jsou stále, nesrážejí se již alkalickým hydroxydem.

Hydroxyd draselný sráží z počátku modrou sraženinu zásaditých solí, která dalším přidáváním louhu zrůžoví, a utvoří se hydroxyd kobaltnatý $\text{Co}(\text{OH})_2$. Vlhká sraženina se již na vzduchu oxyduje na hnědý hydroxyd kobaltitý, rychleji přidáním oxydačních činidel (H_2O_2 , bromové vody aj.):



Touto reakcí se podobá hydroxyd kobaltnatý hydroxydu manganatému. Ve velmi koncentrovaném roztoku alkalických hydroxydů se hydroxyd kobaltnatý rozpouští modře, roztoky jsou však nestálé. Za přítomnosti vinanů se hydroxyd kobaltnatý nesráží.

Kyanid draselný dává červenohnědou sraženinu, která se v přebytku kyanidu rozpouští na labilní kyanokobaltnatán $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ a ihned oxyduje na stálý kyanokobaltitan $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$. Poslední dokonale maskuje kobalt v aniontu.



V kyselém prostředí lze kyanokobaltitan srážet dusičnanem stříbrným jako $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, kdežto kyanonikelnatan $[\text{Ni}(\text{CN})_6]^{4-}$ se v kyselém prostředí okamžitě rozkládá na kation Ni^{2+} .

Dusitan draselný oxyduje nejprve Co^{II} na Co^{III} a s přebytkem dusitanu se utvoří žlutá sraženina $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. K reakci nelze užít dusitanu sodného, protože nitritokobaltitan sodný je ve vodě rozpustný. Celkový průběh reakce lze schematisovat takto:



Nitritokobaltitan draselný je rozpustný v minerálních kyselinách, a proto je nutné otupit silně kyselé roztoky octanem sodným. Nejvhodnější jsou roztoky slabě okyselené kyselinou octovou. Jsou-li přítomny soli sodné, může být část draslíku v komplexní soli nahrazena sodíkem, aniž to má podstatný vliv na rozpustnost sraženiny. Krystalická sraženina nitritokobaltitanu draselného se vylučuje jen zvolna, k dokonalému vysrážení je třeba několika hodin. Abychom vysráželi okamžitě všechny kobalt, nasatíme roztok chloridem draselným a ve filtrátě můžeme hned zkoušet na přítomnost Ni^{2+} iontů, aniž jejich reakce jsou rušeny kobaltem (nejde-li o stopy niklu).

Rubeanovodík (diimid kyseliny dithiošťavelové, viz str. 344) dává za přítomnosti amoniaku nebo nadbytku octanu sodného žlutohnědou sraženinu [471]. Po vyloučení je sraženina nerozpustná v minerálních kyselinách. Citlivost je značná, $pD = 6$. Ruší přítomnost CN^- a soli amonné snižují citlivost reakce. Soli měďnaté dávají černou, soli nikelnaté modrou sraženinu.

Kyselina 1,2-diaminoanthrachinon-3-sulfonová dává modrou sraženinu a modré zbarvení, které se amoniakem nemění [472]. Reakce je citlivá, $pD = 6,7$. Podobná zbarvení dávají pouze Ni^{2+} a Cu^{2+} . Reakce je adsorpčního typu [166].

Dimethylglyoxim dává temně hnědé roztoky (nikoliv sraženinu), stále i ve slabě kyselém prostředí. $pD = 5$. Ve slabě alkalickém prostředí vzniká rozpustná, ale velmi stálá hnědá komplexní sůl, stálejší než $\text{Ni}(\text{DH})_2$. Konc. kyselinou chlorovodíkovou lze z roztoků získat krystalickou sraženinu $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Cl}_2]$, která vodou hydrolysuje na hnědý neelektrolyt $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Cl H}_2\text{O}]$ [473].

Řada reakcí je založena na vzniku modrých, málo rozpustných sloučenin obecného typu $[\text{Co}(\text{SCN})_2\text{B}_2]$, kde B představuje jednosytnou organickou zásadu, anilin [474], akridin [406], antipyrin [475], chinolin [476] aj. Při vytřepání zbarvení do organických rozpouštědel dosahují tyto reakce značné citlivosti.

Přímý důkaz: Reakcí rhodanidu draselného v acetonu nebo vytřepáním modrého zbarvení rhodanidu z vodného roztoku do amylalkoholu.

46. Nikl

Kompaktní kov je bílý, lesklý, silněji feromagnetický než kobalt, ale méně než železo, $h = 8,9$, b. t. 1455°C . Je kujný i tažný, poměrně tvrdý. V prášku je černohnědý. Na suchém vzduchu je stálý.

Snadno se rozpouští v kyselině dusičné, nesnadno v kyselině chlorovodíkové nebo sírové.

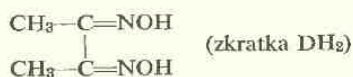
Ve sloučeninách je nikl nejčastěji dvojmocný. Sloučeniny jednomocného niklu jsou vzácné ($[\text{Ni}(\text{CN})_3]^{2-}$). Z vyšších valenčních stupňů známe kysličník Ni_2O_3 , popř. NiO_2 , a komplexní sloučeniny čtyřmocného niklu, jejichž typickým představitelem je dimethylglyoximatonikličitan $[\text{NiD}_3]^{2-}$, vznikající oxydaci Čugajevovy soli a stálý jen v silně alkalickém prostředí [900].

Ionty Ni^{2+} jsou bezbarvé, ve vodných roztocích jsou hydratovány $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ a zbarveny zeleně, v amoniakálních roztocích tvoří fialově modré ionty $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ a připomínají zbarvením amosloučeniny měďnaté. V bezvodém stavu bývají soli nikelnaté žluté, rovněž v prostředí konc. kyselin (acidokomplexy).

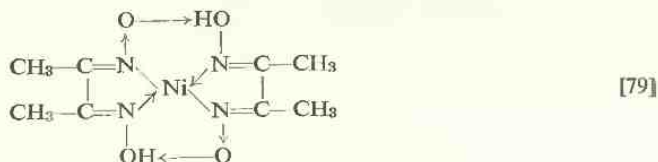
Ionty Ni^{3+} jsou v roztoku velmi nestálé. Oxydačními činidly vzniká v alkalickém prostředí černá sraženina $\text{Ni}(\text{OH})_3$, která však při rozpouštění v kyselinách rychle přechází v ionty Ni^{2+} .

Reakce Ni^{2+}

1. *Dimethylglyoxim* (diacetyldioxim) je nejdůležitějším činidlem na Ni^{2+} (Čugajeva reakce [15]).



Ve slabě alkalickém prostředí dává s Ni^{2+} červenou, krásně krystalickou sraženinu $\text{Ni}(\text{DH})_2$:



Sraženina je nerozpustná ve zřed. amoniaku, rozpustná ve zřed. minerálních kyselinách (*rozdíl od $\text{Pd}(\text{DH})_2$*). Proto musíme při reakci vznikající aciditu roztoku odstranit zředěným amoniakem.



Pro kvalitativní účely je vhodný také roztok činidla v 0,1N alkalickém hydroxydu a potom odpadá alkalisování roztoku:



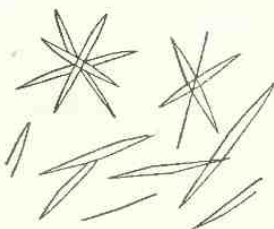
Činidlo: 1% roztok diacetyldioximu v 96% alkoholu.

Provedení: K 1 ml slabě kyselého roztoku vzorku přidáme několik kapek činidla a potom zřed. amoniak až do zřetelného zápachu. Za přítomnosti Ni^{2+} se vyloučí červená krystalická sraženina.

pD = 5,9.

Reakce je pro Ni^{2+} specifická a patří k nejlepším analytickým reakcím. Je dobře proveditelná při kapkování na desce nebo na papíře o $\text{pD} = 5,5$ i jako reakce mikroskopická o $\text{pD} = 5$.

V amoniakálním prostředí reagují s dimethylglyoximem také Cu^{2+} , Co^{2+} a Fe^{2+} za vzniku barevných, avšak rozpustných komplexních sloučenin, takže při kapkování na papíře lze je vymýt z červené skvrny nikelnaté soli zřed. amoniakem.



Obr. 40. Krystalky $\text{Ni}(\text{DH})_2$.

Ionty Pd^{2+} dávají v neutrálních a ve slabě kyselých roztocích žlutou krystalickou sraženinu, která je rozpustná v amoniaku. Komplexy mědi a kobaltu jsou velmi stálé a snižují poněkud citlivost reakce, při velkých koncentracích nedovolují vysrážení malých množství niklu. Ionty Fe^{2+} lze předem zoxydovat peroxydem vodíku na Fe^{3+} a tyto maskovat vínanem nebo fosforečnanem sodným, takže reakci neruší srážením hydroxydu $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ionty Cu^{2+} lze maskovat thiosíranem.

I malá množství niklu za přítomnosti přebytku jiných iontů dokážeme, když sraženinu nikelnaté soli dimethylglyoximu vytřepeme do amylalkoholu, v němž se rozpouští červeně. Za přítomnosti nadbytku Cu^{2+} nasatíme roztok pevným chloridem amonným, který udrží amosůl měďnatou ve vodné vrstvě.

Čugajeovu reakci ruší pouze oxidační činidla, která způsobují rozpouštění $\text{Ni}(\text{DH})_2$ na červené roztoky.

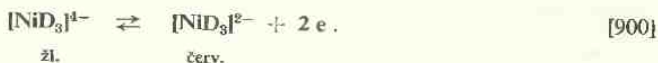
Podobně jako dimethylglyoxim reagují s Ni^{2+} také jiné 1,2-dioximy: *benzildioxim* [80], *furildioxim* [82], *oxalendiamiddioxim* [83], *cyklohexandiondioxim* [84], *cykloheptandiondioxim* [478], i sloučeniny s iminoskupinou v sousedství oximové skupiny (nearomatické), např. *nitrosoguanidin* [95] aj.

2. Reakce dimethylglyoximu za přítomnosti oxidačních činidel byla využita pro velmi citlivý důkaz Ni^{2+} [479] a je základem dobré kolorimetrické metody pro stanovení stop niklu [480].

Provedení: K roztoku soli nikelnaté přidáme bromovou vodu a potom po kapkách amoniak až do zmizení zbarvení bromu (do vzniku bromnanu) a potom roztok dimethylglyoximu. Vznikne intenzivně červený roztok $[\text{NiD}_3]^{2-}$.

$\text{pD} = 6$.

V prostředí 0,5–2N-KOH dává dimethylglyoxim s nikelnatými solemi žluté roztoky $[\text{NiD}_3]^{4-}$, které se zvolna oxydují již vzdušným kyslíkem na červené roztoky $[\text{NiD}_3]^{2-}$. Oxydace proběhne rychle přidáním oxidačních činidel (bromové vody, roztoku jodu, peroxysíranu aj.). V alkalickém prostředí je reakce vratná:



Redukcí hydrazinem nebo hydroxylaminem přecházejí červené roztoky nikličitanu zpět na žluté roztoky nikelnatanu. Při zmenšování alkality roztoku se obě sloučeniny rozkládají za vylučování Čugajevovy soli.*)

Další reakce Ni^{2+}

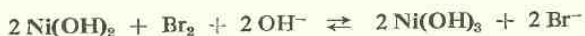
Sírník amonný sráží kvantitativně černý sírník nikelnatý. *Sraženina sírníku vyloučená z alkalického prostředí je již nerozpustná ve zřed. kyselině chlorovodíkové*, i když se tento sírník z prostředí zřed. minerálních kyselin nesráží. Podobné vlastnosti má sírník kobaltnatý. Tento zjev je vysvětlován polymerací vyloučeného sírníku, nověji také zvýšeným obsahem síry ve sraženině vznikající v alkalickém prostředí [938].

Za přidání velkého nadbytku činidla nebo amoniaku dostáváme koloidní roztoky sírníku nikelnatého, které zkoaguluje povařením s uhličitanem amonným.

Na nerozpustnosti sírníků nikelnatého a kobaltnatého ve zřed. kyselině chlorovodíkové je založeno jejich dělení od jiných sírníků.

Amoniak sráží zelenavě zbarvenou sraženinu zásaditých solí, která se v přebytku amoniaku snadno rozpouští na *fialově modré roztoky* amosloučenin $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Za přítomnosti přebytku solí amonných zelená sraženina ani nevznikne. Z roztoku amosolí nikelnatých lze alkalickým hydroxydem srážet hydroxyd $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (rozdíl od stálých amosolí kobaltitých).

Alkalické hydroxydy dávají světle zelenou sraženinu $\text{Ni}(\text{OH})_2$, nerozpustnou v přebytku alkalických hydroxydů. Bromovou vodou se v alkalickém prostředí oxyduje na černý hydroxyd niklitý:



V tom je podstatný rozdíl od $\text{Co}(\text{OH})_2$, který se oxyduje za vlhka již vzdušným kyslíkem a nepotřebuje silná oxydační činidla. Při rozpouštění hydroxydu niklitého v kyselinách nastává okamžitá redukce na Ni^{2+} , protože ionty Ni^{3+} jsou v kyselém prostředí nestálé.

Kyselina vinná a organické hydroxysloučeniny maskují ionty Ni^{2+} , takže se alkalickými hydroxydy nesrážejí.

Kyanid draselný dává nejprve zelenavou sraženinu $\text{Ni}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, která se snadno rozpouští v malém přebytku kyanidu na $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$. Když tento roztok silně zalkalisujeme, přidáme několik kapek bromové vody a mírně zahřejeme, vyloučí se černá sraženina, obsahující hydroxyd niklitý. Kobaltnaté soli zůstávají za těchto podmínek v roztoku jako stálý ion $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$. Reakce je vhodná pro rozlišování Ni^{2+} a Co^{2+} .

*) Dřívější různé názory na složení červených roztoků oxydované Čugajevovy soli [479, 481] nebraly v úvahu skutečnost, že dimethylglyoxim ionisuje v silně alkalickém prostředí do druhého stupně na aniony D^{2-} [900].

Pro dokazování *malých množství* Ni^{2+} v *solích kobaltnatých* je vhodný tento postup: Ke kapce vzorku na desce přidáme kapku 0,1N-KCN, kapku 3% H_2O_2 a po promíchání demaskujeme Ni^{2+} kapkou formaldehydu. Když k roztoku přidáme kapku zřed. hydroxydu sodného a kapku 1% roztoku dimethylglyoximu, dostaneme červenou sraženinu Čugajevovy soli.

Rubeanovodík (viz str. 344) dává s Ni^{2+} temně modrou sraženinu [471]. Při kapkování nasyceným roztokem činidla v alkoholu na filtračním papíře v prostředí octanu sodného je modrá skvrna patrna při $pD = 6$. Ruší Cu^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} vznikem temné skvrny a Co^{2+} , který dává červenohnědou skvrnu. Reakce rubeanovodíku jsou velmi citlivé (viz reakce Cu^{2+}).

Nitrosoguanidin sráží z prostředí octanu sodného živě červené jehličky nikelnaté soli $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{ON})_2$,*) které jsou po vyloučení nerozpustné za studena ve zřed. minerálních kyselinách, za tepla se kyselinami rozkládají. Jsou nerozpustné také v konc. amoniaku i v organických rozpouštědlech. Při srážení zředěných roztoků se krystalická sraženina vylučuje zvolna, rychleji při zahřátí na 60°C . Zkumavková reakce má $pD = 5$, kapkování na desce nebo na papíře $pD = 4$ [95].

Reakce je vhodná pro dokazování Ni^{2+} za přítomnosti Co^{2+} v tomto provedení: K 5 ml vzorku přidáme trochu pevného nitrosoguanidinu, zahřejeme na vodní lázni až do rozpuštění činidla a přidáme 0,5 ml 2N- NH_4OH . Po několika hodinách oddělíme červenou sraženinu nikelnaté soli.

Ftalimidoxim dává s Ni^{2+} v amoniakálním prostředí žlutou krystalickou sraženinu $\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2)$ o $pD = 6$. Oxydační činidla neruší. Po odstranění kationtů tvořících s amoniakem nerozpustné hydroxydy je reakce selektivní pro Ni^{2+} [933].

Dikyanidamidin dává v amoniakálních roztocích žlutou sraženinu $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4\text{O})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [483].

o-Fenylendiamin dává v amoniakálním prostředí krystalickou fialovou sraženinu, isomorfni s modrou sraženinou soli paladnaté. Soli kobaltnaté dávají fialové roztoky, oxidací rychle hnědnoucí. Nikelnatá i paladnatá sůl jsou nerozpustné v amoniaku a ve zřed. alkalických hydroxydech, kyselinami se rozkládají [99, 100].

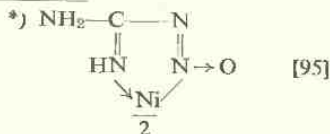
Molybdenan amonný dává ve slabě kyselém prostředí s Ni^{2+} na podložním sklíčku drobné bezbarvé krychličky, vhodné pro mikroskopickou reakci a pro rozlišování od Co^{2+} , $pD = 3,7$. Ruší Fe^{3+} , které možno maskovat fluoridem. Činidlem je čerstvě připravený nasycený vodný roztok molybdenanu amonného [482].

Přímý důkaz: Čugajevovou reakcí s dimethylglyoximem.

47. Kovy platinové skupiny

Ru	Rh	Pd
Os	Ir	Pt

Ušlechtilé kovy platinové skupiny jsou lesklé, bílé až šedobílé kovy o vysokém b. t. a velké hustotě:



Ruthenium a osmium jsou kruché, ostatní dobře kujné. Vůči kyslíku jsou velmi odolné, nemění se ani při vysokých teplotách. Jsou také velmi vzdorné vůči kyselinám. V jemně rozptýleném stavu se stávají rozpustnější v kyselinách, a to i v některých slitinách, je-li jejich koncentrace malá a rozptýl dokonalý.

V *konc. kyselině dusičné* jsou kompaktní platinové kovy nerozpustné i za tepla. Pouze jemně rozptýlené paladium a osmium jsou trochu rozpustné.

V *horké konc. kyselině sírové* se znatelně rozpouštějí jemně rozptýlené paladium, platina a rhodium, při dlouhém působení přechází do roztoku i kompaktní paladium. Ostatní jsou nerozpustné.

V *lučavce* se rozpouštějí pouze paladium a platina, ostatní kovy se nemění a po odpaření lučavky zůstávají v nerozpustném zbytku. Iridium je v lučavce nerozpustné, iridiová čern se však rozpouští a paladiová čern se rozpouští i v kyselině chlorovodíkové.

Tabulka 38

	Ru	Rh	Pd
b. t. h	2450°C 12,3	1970°C 12,4	1550°C 11,9
	Os	Ir	Pt
b. t. h	2700°C 22,7	2440°C 22,66	1770°C 21,45

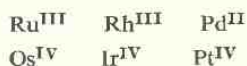
Při *zkoušení platinových slitin* používáme často lučavky. Podle Tananajevova postupu dáme na povrch slitiny velkou kapku lučavky a odpaříme do sucha. Zůstane-li povrch lesklý, musíme odpařování kapky několikrát opakovat, až se ukáže žluté až hnědé zbarvení sloučenin platiny. Potom teprve rozpustíme povlak v několika kapkách vody za roztírání skleněným vláknem. Při zkoušení malých drátků nebo stop ušlechtilých pájek pokápneme je kapkou lučavky a zahříváme až do zbarvení roztoku, což někdy musíme několikrát opakovat. Nakonec odkouříme kyselinu a zbytek rozpustíme ve vodě. Již zbarvení roztoku prozrazuje přítomnost některých kovů. Roztoky Pt^{IV} jsou žluté, za přítomnosti Ir^{IV} temně hnědé, za přítomnosti Pd^{II} oranžově červené. Slitiny $Pt + Ir$ a $Pt + Rh$ se rozpouštějí v lučavce jen pomalu a při větším obsahu Ir nebo Rh jen nedokonale. Ruthenium a osmium jsou ve slitinách platiny jen vzácně, takže obtíže při rozpouštění v lučavce naznačují nejčastěji přítomnost iridia. Zlato a stříbro se rozpouštějí dokonale a vzniká nerozpustný chlorid stříbrný, který lze z vodného roztoku oddělit.

Při starších metodách *kupelace s olovem* přechází platina současně se zlatem a stříbrem kvantitativně do regulu, kdežto ostatní platinové kovy se nalézají částečně ve struse s méně ušlechtilými kovy, částečně také vytěkají [484].

Alkalickým oxydačním tavením se všechny platinové kovy silně korodují, což je důležité při práci s platinovým nádobím.

Teoreticky mohou být platinové kovy ve sloučeninách až osmimocné. Nejvyšší mocenství známe však pouze u kyslíčníků RuO_4 , OsO_4 a u fluoridu RuF_8 . V ostatních

sloučeninách mají nižší valenční stupně. Ve vodných roztocích, které jsou žluté až hnědě zbarveny, jsou nejstálější tyto valenční stupně:



Přechod nižších a vyšších valenčních stupňů je v této skupině snadný, takže se setkáváme i s jinými valenčními stupni.

Srážené hydroxydy platinových kovů jsou hnědé až černé, většinou amorfni. Pouze černý hydroxyd $\text{Ir}(\text{OH})_3$ je neamfoterní, ostatní se v nadbytku alkalických hydroxydů rozpouštějí. Hnědočerný hydroxyd $\text{Os}(\text{OH})_3$ přechází žháním v modročerný, v kyselinách nerozpustný kysličník OsO_2 . V amoniaku jsou rozpustné hydroxydy $\text{Ru}(\text{OH})_3$, $\text{Rh}(\text{OH})_3$, $\text{Pd}(\text{OH})_2$.

Z černohnědých siřníků Ru_2S_3 , OsS_2 , Rh_2S_3 , PdS , Ir_2S_3 a PtS_2 jsou v siřníku amonném rozpustné pouze Ir_2S_3 a PtS_2 , což dovoluje dělení platiny a iridia od ostatních platinových kovů. Sirovodík sráží z kyselých roztoků siřníky Rh_2S_3 , Ir_2S_3 , PdS , siřník amonný siřníky Ru_2S_3 , OsS_2 , Rh_2S_3 a PdS . Siřníky Ir_2S_3 a PtS_2 nejsnáze připravíme rozkladem rozpustných thiosloučenin kyselinou chlorovodíkovou. Siřník Rh_2S_3 je rozpustný v kyselině dusičné, PdS se rozpouští za tepla v konc. kyselině chlorovodíkové nebo v lučavce, PtS_2 jen v lučavce. Siřníky PtS_2 a HgS se liší od všech ostatních siřníků nerozpustností ve zřed. kyselině dusičné i za tepla. Touto cestou lze oddělit oba siřníky, vyžháním odstranit HgS , takže zbývá jen platina.

Práškovitý siřník kademnatý sráží za tepla kvantitativně siřníky PdS , PtS_2 (také Au_2S_3), kdežto soli rhodité se nesrážejí a můžeme je dokazovat ve filtrátě.

Charakteristickou vlastností sloučenin této skupiny velmi ušlechtilých kovů je snadná *redukovatelnost sloučenin až na kovy*. Při redukci *chloridem cínatým* vznikají koloidní roztoky kovů (obdoba Cassiova purpuru u sloučenin zlata) v různých odstínech hnědého a červeného zbarvení [493], u koloidního paladia přecházející až do zeleného zbarvení. Při redukci *zinkem* v kyselině chlorovodíkové vznikají černé práškovité sraženiny kovů. Podobně reagují jiná silná redukovaďla (Cd , SO_2 , NH_2OH , NH_2NH_2 aj.). *Žháním* se přeměňují všechny sloučeniny platinových kovů až na čisté kovy, které mají houbovitou až kompaktní strukturu podle podmínek žhání.

Kovy Pt, Pd, Ir, Rh *rozpouštějí značná množství vodíku* a tato rozpustnost se ještě zvyšuje při jejich jemném rozptýlu. Při vzniku těchto „vodíkových slitin“ se uvolňuje velké množství tepla, které žhaví jemně rozptýlené kovy. Tento zjev slouží ke *katalytickému důkazu přítomnosti platinových kovů* [485]:

Na proužek vyžháného asbestu nebo na několik asbestových vláken dáme kapku vzorku a opakovaným vyžháním vyredukujeme platinové kovy. Když ještě horký proužek dáme do proudu vodíku, pozorujeme silné žhnutí skvrny s jemně rozptýlenými platinovými kovy. Při větších koncentracích postačí svítíplyn proudící z Bunsenova hořáku a žhnutí může dosáhnout takové míry, že se plyn zapálí. Lze tak dokázat 0,04 μg Pt, 0,01 μg Pd, 0,02 μg Rh, 0,2 μg Ir v jedné kapce roztoku. Přítomnost ostatních kovů neruší, pouze arsen působí jako jed katalysátoru.

48. Ruthenium

Alkalickým oxidačním tavením (NaNO_3 , Na_2O_2) kovu nebo jeho sloučenin vzniká zelená tavenina, která se rozpuštěním ve vodě mění na oranžově červené roztoky ruthenanu RuO_4^{2-} . Při okyselení roztoků vznikají zelené ruthenistany RuO_4^- (obdoba fialových MnO_4^-). Při oddělování ruthenia z vyhořelého paliva reaktorů se palivo rozpouští v kyselině dusičné a vznikající červené nitrosylnitraty ruthenia se extrahují etherem nebo tributylfosfátem.

Ve sloučeninách je ruthenium dvoj- až osmimocné. Ve vodném roztoku jsou nejstálější sloučeniny Ru^{III} , které snadno tvoří komplexní sloučeniny typu $\text{Me}_2[\text{RuX}_6]$ a $\text{Me}_3[\text{RuX}_6]$, rovněž amosloučeniny $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ a řadu různě zbarvených acidomokomplexů (podobně jako u Co^{III} -komplexů).

Z dvojmocných sloučenin jsou stále hexakyanoruthenany $\text{Me}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$ a isomorfni s hexakyanoželeznatany.

Kyslíčnick rutheničelý lze vydestilovat ze silně kyselých roztoků ruthenanů proudem chloru:



Reakce je důležitá pro oddělování ruthenia a osmia ze směsí: Když destilujeme směs ruthenanu a chlorečnanu v konc. kyselině sírové v proudě chloru, těká kyslíčnick RuO_4 a usazuje se v podobě žlutých, ve vodě rozpustných krystalků o b. t. $25,5^\circ\text{C}$, které brzy přecházejí v méně rozpustnou hnědou modifikaci o b. t. 27°C .

Kyslíčnick RuO_4 lze vydestilovat proudem chloru i ze silně alkalických roztoků sloučenin ruthenia. Z prostředí konc. kyseliny dusičné je destilace nedokonalá. Peroxyd vodíku vydestilování RuO_4 znemožňuje (působí redukčně) [486]. Kyslíčnick rutheničelý charakteristicky páchne, silně leptá sliznice a je velmi jedovatý pro svou velkou reaktivnost. Silně koroduje kaučuk, s alkoholem reaguje explosivně, při zahřátí na 108°C se explosivně rozkládá na kyslík a kyslíčnick rutheničitý. Při rozpouštění v alkalických hydroxydech vznikají RuO_4^{2-} a RuO_4^- .

Oxydaci na kyslíčnick RuO_4 a OsO_4 lze také provést v prostředí $6\text{N-H}_2\text{SO}_4$ manganistanem. Přebytková kapka manganistanu se odstraní kapkou roztoku síranu železnatého a po přidání konc. kyseliny dusičné se kyslíčnick extrahuje chloroformem.

Ruthenany RuO_4^{2-} dávají s *1-naftylamin-4,6,8-trisulfonovou kyselinou* při $\text{pH} = 1-1,5$ ($\text{HCl} + \text{KCl}$) červené roztoky, osmany fialové [987].

Ze sloučenin Ru^{IV} jsou nejznámější kyslíčnick RuO_2 a chlororutheničitany $[\text{RuCl}_6]^{2-}$, obdobné chloroplatičitanům.

Roztoky sloučenin ruthenia lze redukovat hydroxylaminem v prostředí zřed. kyseliny chlorovodíkové na hnědé roztoky chloridu RuCl_3 , jejichž reakce sledujeme:

Nasycený roztok *chloridu draselného* vylučuje z konc. roztoků chloridu ruthenitného krystalickou sraženinu $\text{K}_2[\text{RuCl}_5(\text{OH}_2)]$, která se ve vodě rozpouští růžově.

Dusitan draselný dává žluté roztoky a sraženinu $\text{K}_3[\text{Ru}(\text{NO}_2)_6]$, rozpustnou v alkoholu.

Thiomočovina barví roztoky RuCl_3 modrozeleně. Do mikrozkušavky dáme kapku konc. kyseliny chlorovodíkové, kapku vzorku, několik krystalků thiomočoviny a mírně zahřejeme. Za přítomnosti Ru^{3+} vzniká modrozelené až modré zbarvení o $pD = 5$. Osmium dává červené roztoky, ruší Pd^{2+} [487].

Při kapkování dáme na papír nejprve kapku konc. kyseliny chlorovodíkové, kapku vzorku, kapku nasyc. roztoku činidla a mírně zahříváme nad horkou ploténkou za doplňování kapek konc. kyseliny chlorovodíkové, aby skvrna zůstala vlhká. Vzniká modré zbarvení.

Pro kolorimetrii se z této skupiny nejlépe osvědčila reakce s *difenylthiomočovinou* [988].

Rhodanid amonný reaguje podobně jako thiomočovina. Ke kapce vzorku v mikrozkušavce se přidá kapka 20% NH_4SCN , zahřívá 5 minut při 95°C a 3 kapkami konc. kyseliny chlorovodíkové se vyvolá v roztoku modré zbarvení.

Rubeanovodík dává s Ru^{3+} i v silně kyselém prostředí modré roztoky: Ke kapce činidla v mikrokclímku přidáme kapku 2N-HCl, kapku vzorku a mikrokahanem mírně zahřejeme. $pD = 5$. Ruší Os, Co, Ni, Cu. Temně zbarvené sraženiny dávají Pd^{2+} , Pt^{IV} , Au^{III} [117].

1,10-Fenanthrolin dává s redukovanými roztoky Ru^{IV} nebo Ru^{III} intenzivně zbarvené roztoky $[\text{Ru}(\text{fenantr.})_3]^{2+}$, odpovídající analogickým solím železnatým. Vydestilovaný RuO_4 se jímá v roztoku chloridu hydroxylamonia, přidá se 0,01M roztok fenanthrolinu, 5% HONH_2Cl , 20% NaCl a neutralisuje hydroxydem sodným na $pH \sim 6$. Při zahřívání roztoku na vodní lázni se zvolna vyvíjí červené zbarvení [989].

49. Osmium

V práškovitém stavu je kovové osmium temně modré. Pro důkaz kovového osmia je vhodná jednoduchá zkouška, jejíž podstata je dosud neznámá:

Kovové osmium vnořeno na platinovém plíšku do nesvítivého plamene způsobuje, že plamen intenzivně zaskví. U jiných kovů platinové skupiny tento zjev nepozorujeme a můžeme tak rozpoznat stopy osmia např. v iridiu.

Osmium alkalickým oxydačním tavením snadno přechází na červenofialové osmany OsO_4^{2-} . Když taveninu rozpustíme v nadbytku konc. kyseliny dusičné, můžeme ze směsi přímo vydestilovat těkavý kyslíčník osmičelý (při 100°C), který se na chladnějších místech kondensuje na bezbarvé jehlice b. t. 40°C , nepříjemně páchnoucí po chloru a velmi jedovaté. Má silně oxydační vlastnosti, rozpouští se ve vodě, v ethylalkoholu a v etheru. Užívá se pro barvení mikroskopických preparátů.

Kyslíčník RuO_4 z prostředí konc. kyseliny dusičné dokonale nedestiluje, potřebuje k tomu daleko energičtější oxydaci chlorem, což je základem dělení Os a Ru. Když kyslíčník OsO_4 jímáme v 10% hydroxydu sodném, k němuž jsme přidali trochu alkoholu, dostaneme roztok osmianu sodného Na_2OsO_4 , z něhož formaldehydem vyredukujeme kovové osmium.

Z nižších valenčních stupňů osmia známe hexakynoosmnatan $K_4[Os(CN)_6]$. 3 H_2O s reakcemi podobnými jako u hexakynoželeznatanu a některé komplexy trojmocného osmia. Ve vodném roztoku jsou stále sloučeniny Os^{IV} , zvláště chloroosmičitan $[OsCl_6]^{2-}$, podobné chloroplatičitanům. Jejich reakce jsou nejdůležitější:

Nasyčený roztok *chloridu draselného* nebo *amonného* vylučuje málo rozpustné soli $K_2[OsCl_6]$ nebo $(NH_4)_2[OsCl_6]$.

Dusitan draselný barví roztoky červeně a vylučuje krystalickou sraženinu [488].

Rhodanid draselný (v konc. roztoku) barví roztoky Os^{IV} slabě okyselené kyselinou dusičnou modře a zbarvení lze vytřepat do amylalkoholu. $pD = 6$ [489].

Thiomočovina barví za varu kyselé roztoky $[OsCl_6]^{2-}$ temně červeně, vzniká $[Os(thiomoč)_6]Cl_3 \cdot H_2O$ [490]. $pD = 5$. Z platinových kovů dává Ru^{III} modré zbarvení, které podstatně nepřekáží důkazu Os^{IV} , ostatní platinové kovy neruší. Deriváty thiomočoviny dávají zbarvení červenofialová až fialová [491].

Na filtrační papír dáme kapku nasyceného roztoku thiomočoviny, kapku konc. kyseliny chlorovodíkové a kapku vzorku. Za přítomnosti Os^{IV} vznikne malinově červené zbarvení.

β -*Naftylamin* dává se slabě kyselými roztoky Os^{IV} a Os^{VI} temně modré zbarvení až temnou sraženinu o $pD = 6$. Činidlem je pevný chlorid β -naftylaminu. Reakci ruší nadbytek Pt, Ir, Au [492]. Pro důkaz a fotometrické stanovení OsO_4^{2-} se používají α -*naftylaminsulfonové kyseliny* [987], které dávají fialové roztoky, s RuO_4^{2-} červené roztoky.

Tetrafenylarsoniumchlorid dává s halogenokomplexy osmia v prostředí 0,1 až 1N-HCl sraženiny, extrahovatelné do chloroformu, které mohou sloužit k oddělování osmia [1051].

50. Rhodium

Rhodium je obsaženo v platinových kovech uralských (0,3–0,5%) a kolumbijských (1,2 až 2,5%) a v některých zlatonosných píscích mexických.

Kyselým tavením s kyselým síranem draselným vznikají žluté roztoky síranu rhoditého $Rh_2(SO_4)_3$, alkalickým oxydačním tavením přechází rhodium v hnědý kysličník RhO_2 , nerozpustný v kyselinách i v alkalických hydroxydech.

Ve sloučeninách je rhodium dvojmocné až čtyřmocné, v roztocích se setkáváme hlavně s červenými*) až žlutými solemi rhoditými Rh^{3+} nebo $[RhCl_6]^{3-}$. Snadno vznikají také komplexy typů $[Rh(NH_3)_6]X_3$ nebo $[RhCl_2Py_4]X$.

Nasyčený roztok *chloridu draselného* dává červenou krystalickou sraženinu chlororhoditanu draselného, méně rozpustnou než odpovídající sůl sodná.

Rhodanid draselný barví roztoky solí rhoditých žlutě.

Dusitan draselný dává žluté roztoky až sraženinu $K_3[Rh(NO_2)_6]$, nerozpustnou v alkoholu (rozdíl od Ru). Pro mikroskopickou reakci se přidává zrnko CsCl ke snížení rozpustnosti [488]. Podobně reagují ostatní kovy platinové skupiny.

*) Název prvku pochází od růžově červených sloučenin rhodia (*ρόδεος* = růžově červený).

Chlorid titanitý redukuje roztoky solí rhoditých na kov (rozdíl od solí iridičitých) [494], kdežto *chlorid cínatý* vyredukuje všechny platinové kovy na koloidní roztoky [493].

Roztok *chlornanu sodného* barví při $\text{pH} = 4,7\text{--}7,2$ roztoky solí rhoditých intensivně modře a reakce je ve skupině platinových kovů selektivní. *Peroxystran amonný* oxyduje za přítomnosti Ag^+ roztoky solí rhoditých na intensivně fialové roztoky [786].

Sírník kademnatý soli rhodité nesráží. Tananajev odděluje soli rhodité přidáním sírníku kademnatého a zahřátím do varu, vyloučené sírníky zlata, paladia a platiny odfiltruje a v roztoku zkouší reakce Rh^{3+} .

Thiomočovina dovoluje dělení Rh^{3+} od Ir^{IV} na katexu. Anion iridičitanu sloupcem katexu projde, kation Rh^{3+} se zadrží a lze jej eluovat 6N-HCl [780].

2-Merkapto-4,5-dimethylthiazol dává žlutočervené roztoky, používané v kolorimetrii [495]. Neruší přítomnost Au^{III} , Pt^{IV} , ruší Pd^{2+} , které lze předem oddělit dimethylglyoximem, poněkud ruší také Ir^{IV} .

2-Merkaptobenzoxazol dává v prostředí zřed. kyseliny octové červenou sraženinu, rozpustnou v acetonu. Ruší Pd^{2+} , Pt^{IV} [496].

p-Nitrosodifenylamin sráží za tepla z neutrálního prostředí oranžově červenou sraženinu. Podobně reaguje Pd^{2+} , Pt^{IV} [497].

Difenylkarbazon dává při $\text{pH} = 3$ purpurové zbarvení, když odstraníme Cl^- a NO_3^- odpařením vzorku s kyselinou chloristou [1034].

51. Iridium

Iridium je nejtěžší z kovů, vlastností velmi podobných platině. Alkalickým tavením nebo alkalickým oxydačním tavením přechází na nerozpustné kysličníky, které se rozpouštějí teprve lučavkou na temně hnědé roztoky $[\text{IrCl}_6]^{2-}$, které lze redukovat na zelené roztoky $[\text{IrCl}_6]^{3-}$.

Ve sloučeninách je iridium dvojmocné až čtyřmocné, tvoří četné komplexní sloučeniny, odvozené od Ir^{III} a Ir^{IV} . Ve vodných roztocích jsou nejstálější iridičitany, z nichž chloroiridičitany jsou isomorfní s chloroplaticitany a představují středně silná oxydační činidla.

Redukční činidla (Fe , Zn , hydroxylamin aj.) převádějí nejprve hnědé roztoky solí iridičitých na zelené roztoky solí iriditých. Delším působením nebo energickou redukcí se zelené roztoky odbarvují a vylučuje se práškovitý černý kov.

Nasyčený roztok *chloridu draselného* vylučuje hnědočernou sraženinu K_2IrCl_6 .

Rhodanidem draselným se temně hnědé roztoky Ir^{IV} odbarvují.

Dusitan draselný dává zelené roztoky a při povaření sraženinu podvojně soli $3 \text{K}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6] \cdot \text{K}_3\text{IrCl}_6$.

Roztok benzidinu v ledové kyselině octové se oxyduje solemi iridičitými na benzidinovou modř. Ke kapce vzorku na filtračním papíře se přidá kapka činidla. Modré zbarvení svědčí o přítomnosti Ir^{IV} . Podobně reagují Au^{III} , Ru^{VIII} a Os^{VIII} [498]. *o-Dianisidin* se oxyduje na purpurově červené roztoky [926], *p-nitrosodimethylanilin* na červené [927]. Reakce jsou vhodné pro kapkování na papíře.

Leukomalachitová zeleň (1% roztok v 2N-CH₃COOH) se oxyduje sloučeninami iridičitými na zelené barvivo. Reakce je velmi citlivá, ale nesmí být přítomna jiná oxydační činidla, ze solí drahých kovů zvláště Au^{III} a [PdCl₆]²⁻ [499].

Alkalická oxydační tavenina je zbarvena za přítomnosti iridia modře kyslíčkem IrO₂ a od něho odvozenými solemi alkálií, které jsou v roztoku nestálé a snadno hydrolysuji.

Pro dokazování iridia ve slitinách s platinou se užívá hlavně modrého kyslíčku IrO₂:

a) Zředěný roztok chloridů se slabě zalkalísuje uhličitánem sodným a zavaří. Po zchlazení se roztok zoxyduje roztokem chlornanu. Zvolna se vyloučí modrá sraženinka, kterou lze odfiltrovat a promýt zřed. roztokem chloridu sodného.

b) Ke kapce roztoku chloridů se přidají 2–3 kapky konc. kyseliny sírové a zahřeje se až do vypuzení chlorovodíku. Potom se přidá několik krystalků dusičnanu amonného (nebo stříbrného) a znovu zahřeje. Za přítomnosti Ir^{III} dostaneme modré zbarvení o $pD = 4$. Ruší přebytek Pd²⁺, Rh^{III}, Ru^{III} [500].

Dělení iridia od ostatních platinových kovů je obtížné. Tavením s olovem (při 900–1000°C) a rozpuštěním taveniny v konc. kyselině dusičné se vylučuje Ir, Ru, Os v drobných krystalcích, kdežto Pt, Pd, Rh jsou v tavenině tak jemně rozptýleny, že se rozpouštějí v kyselině dusičné.

Při zahřívání roztoků [IrCl₆]²⁻ ve směsi kyselin HClO₄ + H₃PO₄ + HNO₃ vznikají purpurově červené roztoky koloidní povahy, vhodné pro fotometrické stanovení. Z platinových kovů ruší pouze Pd [501].

Jednoduchou zkoušku na iridium vedle platiny navrhl Tananajev [891] na podkladě směsných krystalků chloroiridičitanu a chloroplatičitanu amonného. Prvý se vylučuje po nasycení roztoku chloridem amonným jako černá krystalická sraženina, druhý tvoří žluté krystalky. Za současné přítomnosti obou vzniká červenavá sraženina, která se vzrůstající koncentrací iridia přechází v temně hnědou. Podle odstínu zbarvení směsných krystalků lze odhadnout obsah iridia v platině. Reakce byla upravena i pro kapkování.

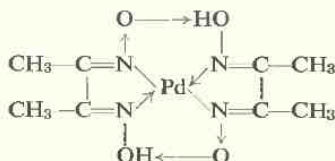
52. Paladium

Z platinových kovů má paladium nejnižší b. t. a rozpouští se již značně v kyselině dusičné. Svými vlastnostmi se kovové paladium zařazuje mezi stříbro a platinu.

Ve sloučeninách je paladium nejčastěji dvojmocné a vzácněji čtyřmocné. Soli paladnaté jsou většinou rozpustné ve vodě, roztoky jsou žluté až hnědě zbarveny. Snadno se tvoří komplexní sloučeniny, např. [Pd(NH₃)₂X₂], [PdX₄]²⁻, [PdCl₆]²⁻ aj. Stálostí dvojmocných solí ve vodném roztoku se paladium podstatně liší od ostatních platinových kovů. Reakce iontů Pd²⁺ jsou blízké reakcím Ni²⁺ a Cu²⁺. K tomu přistupuje snadná redukovatelnost na kovové paladium. Reakce Pd²⁺ jsou velmi po-

četné a mnohé z nich jsou ve skupině platinových kovů zcela selektivní i specifické. Uvedeme pouze nejdůležitější:

Dimethylglyoxim sráží kvantitativně i ve slabě kyselém prostředí žlutou krystalickou paladnatou sůl:



Sraženina se liší od isomorfní nikelnaté soli zbarvením a rozpustností v amoniaku. Nikelnatá sůl je naopak snadno rozpustná ve zřed. kyselinách, takže reakce je ve slabě kyselém prostředí *specifická pro Pd²⁺*. Velmi ji také hodnotíme při dokazování Pd²⁺ vedle ostatních platinových kovů [502].

Činidlo: 1% roztok diacetyldioximu v 96% alkoholu, pro mikroskopické reakce pevný diacetyldioxim.

Provedení: K 1 ml roztoku přidáme kapku zřed. kyseliny chlorovodíkové, aby reakce byla slabě kyslá, a srážíme po kapkách roztokem činidla. Za přítomnosti Ni²⁺ okyslíme až do acidity 0,2N-HCl a srážíme za varu.

pD = 4.

Při mikroskopické reakci nebo při kapkování na desce přidáme ke slabě kyselému roztoku vzorku zrnko pevného činidla. V několika minutách pozorujeme dlouhé žluté jehlice, radiálně kolem zrnka rostoucí. Pouze soli zlatité dávají za těchto podmínek jemnozrnnou sraženinku, ta však mikroskopickému důkazu Pd²⁺ nepřekáží [488].

pD = 4.

Pro kapkování na papíře se doporučuje tento postup [503]: Na papíře se nejprve vyvolá kapkou roztoku dimethylglyoximu a nikelnaté soli červená skvrna Ni(DH)₂, na kterou se po vysušení kapkuje zkoumaným vzorkem, a papír se potom promyje zřed. kyselinou chlorovodíkovou. Za přítomnosti Pd²⁺ se utvoří v kyselině nerozpustná vrstvička sraženinky, která brání rozpuštění červené vrstvy Ni(DH)₂. Kyselinou se rozpouští pouze ta část Ni(DH)₂, která není kryta sraženinkou, takže červenavý zbytek skvrny po promytí zřed. kyselinou prozrazuje přítomnost paladnaté soli. Sloučeniny zlata a platiny reakci nepřekáží.

pD = 6.

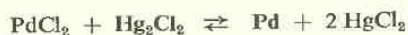
Poznámka: Z platinových kovů se sráží dimethylglyoximem pouze Pt^{II}, která může být ve vzorku jen ve zvláštních případech. Lze ji zamaskovat nadbytkem dusitanu sodného ve stabilním komplexu Na₂[Pt(NO₂)₄], kdežto nitritokomplex paladia je nestálý a sráží se jako Pd(DH)₂.

Podobně jako dimethylglyoxim reagují s Pd²⁺ všechny vicinální α-dioximy, např. *benzoylmethylglyoxim* [81], *α-furildioxim*, *benzildioxim*, *cyklohexandiondioxim* aj. Také *salicylaldoxim* [990], *kyselina violurová* [991], *fenyl-α-pyridylketoxim* [992] dávají s Pd²⁺ charakteristické krystalické sraženiny.

Jodid draselný dává černou sraženinu PdI_2 , rozpustnou v přebytku jodidu hnědč. Rozpouští se také v amoniaku. Reakce je velmi citlivá a užívá se jí také pro rozlišení I^- od Br^- a Cl^- . Amoniakální roztok je oranžově červený a na podložním skličku krystalují z něho světležluté krystalky $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{I}_2]$ v podobě jehlic, uspořádaných v pravoúhlé dendrity a mřížky.

Kyanid draselný dává světle žlutou sraženinu $\text{Pd}(\text{CN})_2$, snadno rozpustnou v přebytku kyanidu na $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$. Kyanid paladnatý je velmi stálá sloučenina, tvořící se též při srážení neionisovaným kyanidem rtuťnatým. Vyžíháním sraženiny zbývá kovové paladium. Reakce kyanidu rtuťnatého je vhodná pro dělení Pd od Pt a Au.

Redukční činidla schopná vyredukovat paladium jsou početná (SO_2 , CO, Zn, Fe^{2+} , Sn^{2+} , alkohol, kyselina mravenčí a mn. j.). Za zmiňku stojí redukce s *chlorigem rtuťným*, která dovoluje dokazování Pd^{2+} ve skupině platinových kovů [504]:



Ke slabě kyselému roztoku vzorku přidáme trochu chloridu rtuťného a protřepeme. Za přítomnosti Pd^{2+} barví se bílá sraženina kalomelu již za studena šedě. Podobně reagují jen soli zlatité.

Acetylen, zaváděn do roztoku solí paladnatých v kyselině chlorovodíkové, vylučuje světle žlutou sraženinu acetylidu, která slouží k oddělení paladia od ostatních kovů skupiny platiny.

p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin dává fialově červenou sraženinu, stálou ve slabě kyselém prostředí. Podobně reagují: Ag^+ , Pt^{IV} , Au^{III} , Hg^{II} [126].

Kyselina anthranilová (*o*-aminobenzoová) v 0,5% vodném roztoku dává se slabě kyselým roztokem soli paladnaté žlutou krystalickou sraženinu, zvolna se vyvíjející. Podobnou sraženinu dávají soli zlata, neruší však přítomnost solí ostatních kovů platinové skupiny [505]. $pD = 5$.

α -Nitroso- β -naftol sráží soli paladnaté jako objemnou červenohnědou sraženinu $\text{Pd}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_2)_2$ (*rozdíl od Pt*). Podobně reagují Co^{2+} , Fe^{3+} , UO_2^{2+} , Cu^{2+} [506]. $pD = 6,4$.

Rubeanovodík dává v okyselených roztocích (HCl) ohnivě červenou, hedvábně lesklou sraženinu podobných vlastností jako sůl platičitá [117].

Thiomočovina v konc. roztoku dává s Pd^{2+} žluté roztoky [908]. *Laurylmerkaptan* dává žluté roztoky merkaptidu, vytřepatelné do amylalkoholu. Reakce dovoluje dokazování Pd^{2+} vedle Pt^{4+} , Rh^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} a Cu^{2+} [907].

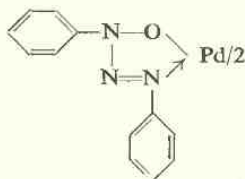
Chlorid p-amidoacetofenonu tvoří zvolna žlutavou objemnou sraženinu, nerozpustnou v organických rozpustidlech. Činidlo je vhodné pro dokazování Pd^{2+} vedle Ru^{III} , Os^{IV} , Ir^{IV} , Pt^{IV} , Au^{III} a Fe^{3+} . Reakci ruší jen soli ceru. Sraženina je nerozpustná ve zřed. kyselinách [507].

Hydrazid kyseliny m-nitrobenzoové sráží i v silně kyselém prostředí (33% HNO_3 nebo 50% H_2SO_4) Pd^{2+} jako světle žlutou sraženinu. Reakce je v kyselém roztoku

velmi selektivní, pouze soli zlata se současně redukují hydrazidem na kov. V prostředí kyseliny chlorovodíkové vzniká za přidání KI vínově červené zbarvení, stálé i za varu [508]. $pD = 5,5$.

p-Nitrosodifenylamin nebo *p*-nitrosodimethylanilin dávají s Pd^{2+} živě červené komplexy typu $[B_2PdX_2]$ a reakce mají při kapkování na papíře $pD = 6,5$. Reakci ruší Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Au^{III} , Rh^{IV} , Ir^{IV} , Pt^{IV} zbarvením solí, rovněž oxydovadla a redukovadla, takže její použitelnost je omezena [509].

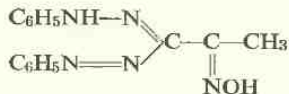
3-Hydroxy-1,3-difenyltriazin,



kteřý se získá z fenylhydroxylaminu a chloridu benzendiazonia, sráží Pd^{2+} jako žlutohnědou zrnitou sraženinu $Pd(C_{12}H_{10}N_3O)_2$, která je stálá ve slabě kyselém prostředí i za varu a rozpouští se v benzenu, v chloroformu i v etheru [770].

Činidlo dovozuje dokazování i stanovení Pd^{2+} vedle četných kationtů. Hnědočervenou sraženinu dávají soli měďnaté, ruší soli Au^{III} , Ag^+ , Os^{IV} , které se činidlem (1% roztok v alkoholu) redukují.

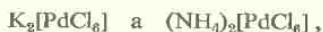
Acetylformazyloxim



v alkoholickém roztoku dává s Pd^{2+} při $pH \sim 1-4$ modré roztoky až sraženinu rozpustnou v methylalkoholu, v acetonu nebo v chloroformu modře.

Ke kapce činidla na desce se přidá kapka 5% kyseliny octové a potom kapka vzorku o $pH \sim 1-3$. Za přítomnosti Pd^{2+} vzniká modré zbarvení, dobře rozeznatelné od růžového zbarvení slepého vzorku, k němuž přidáme kapku 0,1N-HCl. $pD = 5,6$. V tomto provedení přítomnost jiných iontů neruší, Cu^{2+} dává fialovou sraženinu jen v neutrálním nebo alkalickém prostředí, Ni^{2+} fialově růžové zbarvení v amoniakálním prostředí. Citlivost reakce se snižuje nadbytkem solí platičitých [790].

Soli paladičité tvoří stálé a nerozpustné sloučeniny



podobné odpovídajícím chloroplaticitanům. Roztoky Pd^{2+} se odpaří s chloridem amonným do sucha, zbytek se rozpustí v kapce vody a roztok se okyslí kyselinou dusičnou. Vyloučí se červené krystalky $(NH_4)_2[PdCl_6]$. K oxydaci lze použít místo kyseliny dusičné chlorové vody.

53. Platina

Platina patří k nejušlechtlejším kovům. Je kujná a tažná, v žáru svářitelná. Odolnost vůči kyselinám i zásadám a stálost i při vysokých teplotách vedou k ob-
sáhlému použití platiny v chemických laboratořích. V kyselině dusičné se nerozpouští, konc. kyselinou chlorovodíkovou je již atakována. Za přítomnosti oxydačních činidel se tato korozivnost zvyšuje, v lučavce se platina rozpouští. Rovněž alkalickým oxydačním tavením se silně koroduje.

Vedle kompaktního kovu známe platinovou šedou houbu, vznikající při žhání sloučenin platiny $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, a platinovou čern o velmi jemném rozptylu, která se připravuje redukcí roztoků platičitanů (zinkem, formaldehydem aj.). Rozpustnost v kyselinách je značně závislá na stupni rozptylu platiny. V jemném rozptylu pohlcuje platina značná množství plynů, zvláště vodíku nebo kyslíku, které potom mají zvýšenou reaktivnost (katalytické hydrogenace, oxydace).

Ve sloučeninách je platina dvojmocná až čtyřmocná, kysličník PtO_3 je jedinou výjimkou vyššího mocenství platiny. V roztocích jsou nejstálější sloučeniny Pt^{IV} .

Při rozpouštění platiny v lučavce krystalují po zahuštění roztoku do sirupovité konsistence a zchladnutí žlutohnědé až červené hygroskopické krystalky, které po překrystalování z konc. kyseliny chlorovodíkové představují kyselinu chloroplaticitou, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, rozpustnou také v alkoholu. Tvoří řadu dobře krystalujících solí, vhodných pro mikroskopické reakce. Pro dokazování platiny jsou nejdůležitější reakce chloroplaticitanů.

Soli draselné dávají krystalickou sraženinu K_2PtCl_6 . Podobnou sraženinu tvoří také soli amonné. Pod mikroskopem pozorujeme žluté osmistěny. Jejich nerozpustnost se zvyšuje přidáním alkoholu. *Soli rubidné a cesné* jsou rovněž málo rozpustné a dobře krystalují. Žháním se přeměňují na alkalický chlorid a houbovitou platinu, chloroplaticitan amonný zanechává jen šedou houbovitou platinu.

Dusičnan stříbrný dává světlehnědou sraženinu Ag_2PtCl_6 , špatně rozpustnou v amoniaku, snadno v kyanidu draselném nebo v thiosíranu sodném.

Organické aminy, z nichž se zvláště osvědčily chloridy *m-toluidinu*, *m-fenylendiaminu*, *diethylaminu*, *2-naftylaminu*, dávají charakteristické žluté krystalky chloroplaticitanů, vhodné pro mikroskopii. Ke kapce vzorku na podložním sklíčku se přidá zrnko pevného činidla a mikroskopem při slabém zvětšení se pozoruje růst krystalků většinou jehlicovitého tvaru. Alkaloidy dávají s kyselinou chloroplaticitou okamžitě sraženiny, ale jsou většinou amorfni.

Jodid draselný barví roztoky kyseliny chloroplaticité temně červeně. $pD = 5,7$. Ruší soli měďnaté a paladnaté. Mikroskopická zkouška se provede tak, že se roztok slabě alkalisuje 1% amoniakem a přidá se několik zrněk NaI . Krystalují červené jehlice, uspořádané do svazečků [488].

Redukce: Kyselina mravenčí sráží z neutrálního prostředí černou práškovitou platinu. Kyselé roztoky nutno neutralisovat uhličitánem sodným. *Formaldehyd* vy-

lučuje z alkalických roztoků platinovou čerň, která po promytí alkálií tvoří snadno černý hydrosol. *Kyslíčnik uhelnatý* zaváděn do roztoků kyseliny chloroplatičité, otupených octanem sodným, vyvolá krásně červené zbarvení koloidní platiny, které delším stáním přechází v černý prášek kovu.

Chlorid cínatý dává intenzivně červené koloidní roztoky, zvláště snadno za tepla. Zbarvení přechází později v černé. Červené zbarvení lze vytřepat etherem a z etherického roztoku protřepáním s vodou znovu vysrážet. Sraženina obsahuje vedle platiny také cín v měnlivém poměru. Za přítomnosti zlata a paladia se platina převede na chloroplatičitan thalný, $\text{Ti}_2(\text{PtCl}_6)$, nerozpustný v amoniaku, kdežto odpovídající soli zlata a paladia lze amoniakem rozpustit. Na filtrační papír se dá kapka nasyceného roztoku TiNO_3 a kapka vzorku, skvrna se promyje amoniakem a na zbytek se přidá kapka roztoku SnCl_2 . Žlutá až oranžová skvrna prozrazuje přítomnost platiny.

$pD = 4$.

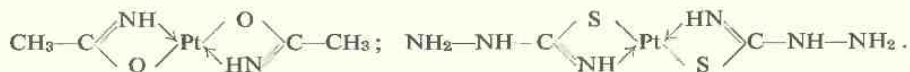
Přidáním kapky jodidu draselného se zvýší citlivost na $pD = 6,5$. Rušivý vliv Pd^{2+} lze odstranit nasycením papíru dimethylglyoximem: Na reagenční papír dáme kapku roztoku SnCl_2 , kapku vzorku, znovu kapku roztoku SnCl_2 a nakonec kapku roztoku jodidu draselného. Za přítomnosti sloučenin platiny vznikne temně hnědá skvrna.

Ostatní redukční činidla (Zn, Cd, Mg, Al, hydrazin aj.) redukují kyselinu chloroplatičitou snadno na kov. Soli železnaté ji redukují jen v alkalickém prostředí (rozdíl od HAuCl_4 , která se redukuje i v kyselém prostředí).

Rubeanovodík dává s kyselinou chloroplatičitou nejprve temně červený roztok, z něhož se brzy vylučuje hnědočervená až červenofialová sraženina, nerozpustná v minerálních kyselinách. Z roztoků okyselených kyselinou chlorovodíkovou je sraženina krystalická, hedvábně lesklá. Rozpouští se snadno v amoniaku a v louhu hnědočerveně, poněkud také v alkoholu. Podobně reagují soli paladnaté, překázejí soli měďnaté, nikelnaté a kobaltnaté, dávající s činidlem sraženiny. Soli ruthenité tvoří v prostředí kyseliny octové intenzivně modré roztoky [117].

o-Fenylendiamin dává při pH 3–4 s roztoky solí platičitých oranžové zbarvení o značné citlivosti [1035].

Soli dvojmocné platiny, např. chloroplatnany ($[\text{PtCl}_4]^{2-}$), reagují s *acetamidem* nebo s *thiosemikarbazidem* a vznikají fialové roztoky příslušných komplexních solí [488a]:



Pruběrská zkouška na poznávání platiny a vysokoprocenních platinových slitin je založena na nerozpustnosti črtů na pruběřském kameni v kyselině dusičné (1,42) a ve zředěné lučavce (18 ml HNO_3 (1,42) + 24 ml HCl (1,19) + 6 ml H_2O). Črty se nesmí při 3minutovém působení těchto činidel za studena rozpustit.

54. Skupina Cu, Ag, Au

Kovy této skupiny jsou značně ušlechtilé a podobají se do jisté míry sousedním kovům Ni, Pd, Pt. Liší se zbarvením, které je zvláště charakteristické u mědi a zlata. Mědnaté sloučeniny se žháním přeměňují na černý kysličník CuO , při vyšších teplotách na červený kysličník Cu_2O , kdežto ušlechtilejší stříbro a zlato (podobně jako Pd a Pt) zůstávají po vyžhání sloučenin jako kovy. Rovněž odolnost vůči atmosférickým vlivům se stupňuje od mědi ke zlatu.

Nejstálějšími ionty této skupiny jsou Cu^+ , Ag^+ , Au^+ . *Soli mědné a zlatné* jsou však velmi *nerozpustné*, takže se s jejich ionty v roztocích prakticky nesetkáváme. V roztocích jsou nejběžnější ionty Cu^{2+} , Ag^+ , $[\text{AuX}_4]^-$. Jejich rozdílnost vede ke zcela odlišným reakcím u každého z iontů, takže jejich vzájemné rozpoznávání je velmi snadné. Společnou vlastností je snadná tvorba komplexních sloučenin.

55. Měď

Měď se podstatně odlišuje od ostatních kovů svým růžově červeným zbarvením. Je dokonale tažná, dobrý vodič tepla i elektřiny, pevná, $\rho = 8,93$, b. t. 1083°C . Na čistém povrchu je krásně lesklá, na vzduchu ztrácí lesk a nabíhá hnědočerveně kysličníkem Cu_2O . Na vlhkém vzduchu se po delší době pokrývá vrstvičkou zelené patiny, která je zásaditým uhlíčitanem mědnatým. Žháním na vzduchu se snadno oxyduje na černý kysličník CuO .

Nejlépe se rozpouští v kyselině dusičné, dobře také v horké konc. kyselině sírové. Zředěná kyselina sírová nebo chlorovodíková působí na měď jen pomalu, a to jen za přístupu kyslíku, jinak se pokrývá ochrannou vrstvičkou solí mědných, které zamezují rozpouštění. Vařením s alkalickým hydroxydem se povrchově oxyduje, amoniakem se na vzduchu zvolna rozpouští, v konc. roztocích kyanidu draselného se rozpouští za vývoje vodíku a vzniku $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$.

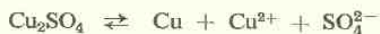
Ve sloučeninách je měď jednomocná a dvojmocná. *Soli mědné* jsou nejčastěji nerozpustné ve vodě a podobají se svými vlastnostmi nerozpustným solím stříbrným. Bílé halogenidy mědné sledují totéž pořadí nerozpustnosti jako halogenidy stříbrné:

Tabulka 39

S_{CuCl} $1,0 \cdot 10^{-6}$	S_{CuBr} $4,2 \cdot 10^{-8}$	S_{CuSCN} $1,6 \cdot 10^{-11}$	S_{CuI} $5,1 \cdot 10^{-12}$
--	--	--	--

Součiny rozpustnosti ukazují, že koncentrace Cu^+ je v roztoku malá. Reakce Cu^+ odpovídají většinou reakcím Ag^+ . Z mědných solí jsou v roztoku stále jen komplexní sloučeniny $[\text{CuCl}_4]^{3-}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^+$ aj., za předpokladu, že jsou splněny

podmínky určující stálost těchto iontů v roztoku. S jednoduchými ionty Cu^+ se prakticky ve vodném roztoku nesetkáváme, i síran mědný dismutuje ve vodě na měď a síran měďnatý:



Soli měďnaté s bezbarvým kationtem Cu^{2+} , jak ho známe z bezvodého síranu měďnatého, tvoří v roztocích stálé sloučeniny s koordinačním číslem ponejvíce 4. V hydrátech i ve vodných roztocích jsou modré ionty $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$, v amoniakálních roztocích fialově modré $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, v konc. kyselině chlorovodíkové zelené až žlutozelené ionty $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, které se zředěním roztoku vodou snadno rozpadají na modré hydratované kationty.

Již tato zbarvení roztoků jsou vodítkem při dokazování solí měďnatých. Známe také velký počet selektivních a citlivých reakcí na Cu^{2+} a každoročně je publikována řada nových reakcí, které většinou spadají do některé skupiny již známých reakcí. V přehledu reakcí se proto musíme omezit na hlavní představitele důležitých skupin činidel a z nových uvedeme jen takové, které mají teoretický význam tím, že nespádají do běžných skupin nebo dovolují podstatné zdokonalení dosavadních reakcí.

Reakce Cu^{2+}

Reakce solí měďnatých se podobají reakcím solí nikelnatých, liší se však podstatně oxydačními reakcemi (snadným přechodem na Cu^+) a tvorbou některých charakteristických komplexů. Tělové soli měďnaté (halogenidy) *barví plamen zeleně*. Vzorek ovlhčíme kapkou konc. kyseliny chlorovodíkové a vnoříme do dolních povrchových oblastí plamene. Zelené zbarvení dávají pouze Cu^{2+} , Ba^{2+} , Tl^+ a kyselina boritá, které snadno reakcemi vzájemně rozlišíme.

Velmi charakteristickou vlastností solí měďnatých je vznik intenzivně *modro-fialových roztoků v konc. amoniaku*, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, a rozpustnost většiny solí měďnatých v amoniaku. Podobné roztoky, o menší hloubce zbarvení, dávají pouze soli nikelnaté.

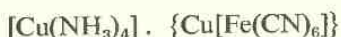
Z roztoků solí měďnatých lze snadno *vyredukovat měď* vnořením proužku zinku nebo železa. V jednoduchém provedení dáme kapku kyselého roztoku na vyleštěný zinkový plíšek. Z velmi zředěných roztoků dostaneme lesklé červené povlaky mědi, z konc. roztoků se vylučuje v podobě černého prášku. Při elektrolyse v amoniakálních nebo kyselých roztocích (2 V) se vylučují na katodě lesklé růžově červené povlaky mědi. Je to vhodná cesta pro koncentrování velmi zředěných roztoků měďnatých solí.

1. *Kyanoželeznatan draselný* sráží v neutrálním nebo ve slabě kyselém prostředí červenohnědou sraženinu měďnaté soli, která při nadbytku činidla má složení $\text{K}_2\{\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\} \cdot \text{H}_2\text{O}$, při nadbytku soli měďnaté $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4]\{\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. U velmi zředěných roztoků solí měďnatých dostaneme aspoň červenohnědé zbarvení koloidního roztoku.

Provedení: Reakce je snadno proveditelná zkumavkově, kapkově na desce i na filtračním papíře i mikroskopicky, když sraženinku rozpustíme v kapce konc. amoniaku a necháme na podložním sklíčku krystalovat. Vylučují se červenohnědé rhombické tabulky až jehličky, velmi charakteristické.

Citlivost reakcí je řádově $pD = 6$.

Ruší přítomnost Fe^{3+} , které dávají berlínskou modř a reakci Cu^{2+} iontů zastírají; lze je předem oddělit amoniakem. Podobné hnědé sraženiny dávají soli uranylu, lze je však rozlišit rozpouštěním v amoniaku. Soli uranylové dávají žluté roztoky, soli měďnaté modrofialové, z nichž byla izolována tetramosůl:

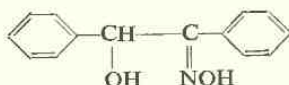


Považením s alkalickým hydroxydem dá kyanoželeznatan měďnatý černou sraženinu CuO , kyanoželeznatan uranylu žlutou sraženinu $K_2U_2O_7$. Obě reakce dovolují rozlišování Cu^{2+} a UO_2^{2+} , popř. dokazování mědi za přítomnosti uranu (nikoliv obráceně).

Sraženina měďnaté soli je nerozpustná v kyselině octové a ve zředěných minerálních kyselinách. Při větší koncentraci minerálních kyselin, rovněž za přítomnosti amoniaku, je reakce Cu^{2+} zeslabována.

Kyanoželezitan draselný dává zelenožlutou sraženinu měďnaté soli, nerozpustnou ve zřed. kyselině chlorovodíkové.

2. *Acyloinoximy*, jejichž typickým představitelem je *benzoinoxim*,



označovaný také „kupron“, jsou specifickými činidly na ionty Cu^{2+} , s nimiž dávají zelené sraženiny, nerozpustné ve zřed. amoniaku [106].

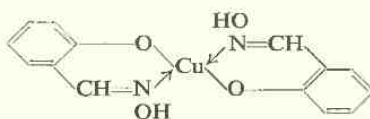
Činidlo: 5% roztok benzoinoximu v alkoholu.

Provedení: Reakce je proveditelná zkumavkově i kapkově. Na filtrační papír se dá kapka slabě kyselého roztoku vzorku, potom kapka 10% roztoku vínanu sodnodraselného a kapka činidla. Skvrna se potom okouří parami amoniaku. Za přítomnosti Cu^{2+} zelená sraženina.

$pD = 5,7$.

Seignettova sůl maskuje při reakci vylučování barevných hydroxydů v parách amoniaku a reakce je potom specifická pro měď. Citlivost reakce je snižována většími koncentracemi amonných solí, které však lze odstranit před reakcí odkouřením.

3. *Salicylaldoxim*, s velmi blízkou funkční skupinou acyloinoximům, reaguje s Cu^{2+} zcela odlišně. Ve slabě kyselém prostředí sráží světlou (zelenavě žlutobílou) sraženinu soli měďnaté [111]:



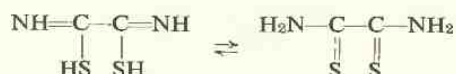
Činidlo: 1 g salicylaldoximu se rozpustí v 5 ml alkoholu a roztok se po kapkách vleje do 95 ml vody asi 30°C teplé. Olejovitá emulze zmizí mírným protřepáním a roztok se ještě zfiltruje.

Provedení: Neutralisovaný roztok vzorku se slabě okyslí kyselinou octovou a přidá se činidlo. Za přítomnosti Cu^{2+} vznikne světlá sraženina, při malých koncentracích opalescence roztoku.

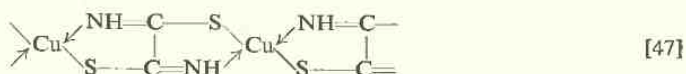
$pD = 6$. V mikrozkuhavce je $pD = 5$.

Reakce je v prostředí zřed. kyseliny octové velmi selektivní, podobnou sraženinu dávají pouze Pd^{2+} a ruší soli zlatité redukcí na kov. Ostatní kovy se srážejí činidlem pouze v neutrálním nebo ve slabě alkalickém prostředí.

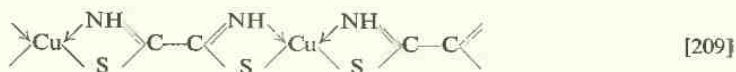
4. *Rubeanovodík* (diimid kyseliny dithiošfavelové)



je velmi citlivým činidlem na měď, s níž dává ve slabě kyselém prostředí zelenohnědou až černou amorfni sraženinu měďnaté soli [471] pravděpodobného složení:



nebo



Činidlo: 0,5% roztok kyseliny rubeanovodíkové v alkoholu.

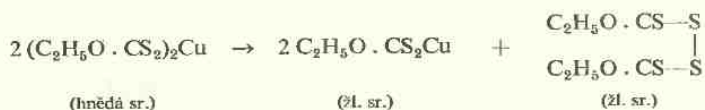
Provedení: Na filtrační papír dáme kapku neutrálního roztoku vzorku a kapku činidla a přidržíme v parách amoniaku. Černá až olivově zelená skvrna nebo kroužek za přítomnosti Cu^{2+} jsou dobře rozeznatelné při srovnání se slepým vzorkem.

$pD = 6,4$.

Reakce dovoluje dokazování stop mědi v destilované vodě. Ruší Ni^{2+} (temně fialová skvrna), Co^{2+} (hnědá skvrna), které reagují podobně. Hg^{I} , Hg^{II} a Ag^+ dávají

černé skvrny a musí být odstraněny. Selektivitu pro Cu^{2+} lze zvýšit maskováním rušících iontů kyselinou malonovou a dokazovat i nepatrné stopy Cu^{2+} [814].

5. *Xanthogenany*, jejichž základním činidlem je ethylxanthogenan draselný ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CSSK}$) dávají se solemi měďnatými černohnědé sraženiny, které přecházejí na žlutou, velmi nerozpustnou sůl měďnou za současného srážení žlutého a rovněž nerozpustného xanthogendisulfidu [510]. Ve zřed. roztocích solí měďnatých je tato přeměna velmi rychlá. Žlutá sraženina je nerozpustná v amoniaku.



Činidlo: 1% roztok ethylxanthogenanu draselného ve vodě. Roztok činidla se snadno připraví také protřepáním zřed. ethylalkoholu, zalkalisovaného hydroxydem draselným, se sirouhlíkem.

Provedení: K neutrálnímu nebo ke kyselému roztoku vzorku přidáváme roztok činidla a pozorujeme za přítomnosti Cu^{2+} vznik temné sraženiny, která postupně žlutne. Ve zředěných roztocích vzniká přímo žlutá sraženina.

$pD = 5,9$ [419].

Xanthogenany dávají s četnými kationty barevné sloučeniny. Uvedený reakční průběh a stálost žluté sraženiny i ve zřed. kyselině chlorovodíkové je však charakteristickou reakcí mědi. Ruší pouze oxydační činidla (Fe^{3+} aj.), vylučující žlutou sraženinu disulfidu.

6. *Dithiokarbaminany*, jejichž hlavním představitelem je diethyldithiokarbaminan sodný („kupral“),



dávají se solemi měďnatými hnědé zbarvení až sraženiny [511], stále v neutrálním, kyselém i v alkalickém prostředí, které lze vytřepat do chloroformu jako fialové hnědé roztoky.

Činidlo: 1% roztok diethyldithiokarbaminanu sodného ve vodě.

Provedení: K roztoku vzorku přidáváme roztok činidla a pozorujeme vznik hnědého zbarvení až sraženiny, které lze vytřepat do chloroformu.

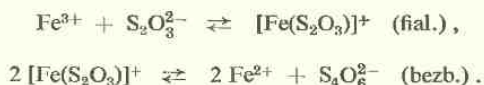
$pD = 7$.

Reakce je sice velmi citlivá, není však dostatečně selektivní. Ruší Fe^{3+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} aj. Stává se selektivnější, použijeme-li jako činidla roztoku zinečnaté soli diethyldithiokarbaminanu v butylacetátu [512] nebo roztoku diethyldithiokarbaminanu olovnatého v chloroformu [513], s nímž protřepáme neutrální roztok zkoušeného vzorku. Reakce je v této úpravě vhodná i pro fotometrická stanovení mědi za přítomnosti Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} a dovoluje určení stop mědi v preparátech těchto kovů [513] nebo ve vodách [513a].

Rušící ionty lze také maskovat s EDTA a octanem ethylnatým extrahovat pouze komplexy Ag, Hg, Pb, Cu a Cd [514]: Ke kapce vzorku v mikrozkuhavce přidáme 5 kapek 10% EDTA, 2 kapky konc. amoniaku, 3 kapky 1% roztoku diethyldithio-karbaminanu sodného a protřepeme s 10 kapkami octanu ethylnatého. Za přítomnosti Cu^{2+} vytřepeme žlutohnědé zbarvení.

7. *Katalytický účinek iontů* Cu^{2+} se projevuje velmi výrazně při redukci Fe^{3+} thiosíranem sodným [515]. Když k roztoku Fe^{3+} přidáme thiosíran sodný, vznikají přechodně intensivně fialové thiosulfátokomplexy, které se zvolna rozkládají na sůl železnatou a tetrathionan, a fialový roztok se pomalu odbarvuje [516].

Schematicky můžeme reakční průběh shrnout do dvou rovnic:



Když k roztoku přidáme stopu soli měďnaté, proběhne druhá reakce okamžitě a roztok se ihned odbarví. Reakce se stane velmi zřetelnou, když k roztoku soli železité přidáme rhodanid draselný a sledujeme rychlost odbarvování červeného roztoku po přidání thiosíranu.

Činidla: a) K 1 ml 0,1N- FeCl_3 přidáme 1 ml 0,1N-KSCN.
b) 0,1M- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

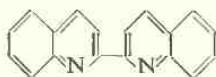
Provedení: Do dvou zkuhavek dáme po 1 ml roztoku *a*. Srovnávací roztok zředíme 1 ml redestilované vody, ke druhému roztoku přidáme 1 ml vzorku. Do obou roztoků přidáme po 1 ml roztoku *b* a srovnáváme rychlost odbarvování obou roztoků. Jsou-li ve vzorku Cu^{2+} ionty, odbarví se roztok okamžitě, kdežto srovnávací roztok se odbarvuje zvolna.

$pD = 7$.

Podobně postupujeme při kapkování na desce a dosáhneme $pD = 6$.

Katalyticky působí při této reakci také wolframany a sloučeniny selenu, ostatní ionty neruší.

8. 2,2'-Dichinolyl („cuproin“)



dává specifickou a citlivou reakci při redukci solí měďnatých na mědné např. hydroxylaminem. Vznikají purpurové roztoky $[\text{Cu}^I(\text{dichinolyl})_2]^+$, vytřepatelné do amylalkoholu [132].

Činidlo: Nasycený roztok 2,2'-dichinolylu v alkoholu.

Provedení: Ke kapce vzorku o $\text{pH} > 3$ se přidá několik krystalků chloridu hydroxylamonia a 3 kapky činidla. Za přítomnosti Cu^{2+} se roztok zbarví purpurově.

$\text{pD} = 6$.

Reakce je specifická. Podobně reagují jiné deriváty 2,2'-dipyridylu, které nedávají charakteristické reakce s Fe^{2+} podobně jako dichinoly. Při kolorimetrickém stanovení poněkud ruší přítomnost CN^- , SCN^- , I^- vznikem málo rozpustných sloučenin typu



Další reakce Cu^{2+}

Sirovodík dává černou sraženinu směsi CuS a Cu_2S , nerozpustnou ve zřed. kyselině chlorovodíkové nebo sírové. Nerozpouští se v sirnicích alkalických (*rozdíl od HgS*) ani v alkalických hydroxydech. Snadno se rozpouští v konc. roztocích kyanidu draselného za současně redukce na $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_4]^{3-}$, který je bezbarvý a v nadbytku kyanidu tak stálý, že roztoky nedávají sirovodíkem sraženinu (dokazování Cd^{2+} za přítomnosti Cu^{2+}).

Při srážení sirovodíkem je nejvhodnější acidita prostředí 1–2% HCl . Slaběji kyselé roztoky tvoří při srážení snadno koloidní roztoky.

Selektivní důkaz Cu^{2+} lze provést na papíře impregnovaném žlutým sirníkem kademnatým. Vzniká okamžitě černá skvrna sirníku CuS o $\text{pD} = 7$. Ruší Ag^+ , které lze odstranit přidáním chloridu sodného. Soli drahých kovů (Au^{III} , Pt^{IV} , Pd^{II}) dávají temné skvrny a soli rtuti dávají černou skvrnu sirníku. U solí rtuťnatých vzniká přechodně oranžová skvrna sulfidosolí, která zvolna zčerná.

Amoniak dává světle modrou sraženinu zásaditých solí, snadno rozpustnou v přebytku amoniaku na modrofialový roztok.

Hydroxyd draselný dává světle modrou sraženinu, která se zahřátím stává hnědočernou. Za přítomnosti organických hydroxykyselin (vinné, citronové) je měď maskována v komplexním aniontu a louhem se nesráží, vznikají fialově modré roztoky, které jsou základem Fehlingova činidla na redukující látky (cukry).

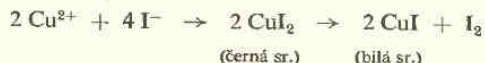
Hydroxyd měďnatý se trochu rozpouští teprve ve velmi koncentrovaném roztoku alkalických hydroxydů. Labilní měďnatany se okamžitě rozkládají při zředění alkalických roztoků vodou, a proto hydroxyd měďnatý počítáme ve vodném prostředí k neamfoterům.

Řada analytických reakcí mědi je založena na snadném vzniku solí měďných při reakci s bromidem, jodidem, rhodanidem nebo kyanidem draselným:

1. $2 \text{Cu}^{2+} + 4 \text{Br}^- \rightleftharpoons 2 \text{CuBr} + \text{Br}_2$,
2. $2 \text{Cu}^{2+} + 4 \text{I}^- \rightleftharpoons 2 \text{CuI} + \text{I}_2$,
3. $2 \text{Cu}^{2+} + 4 \text{SCN}^- \rightleftharpoons 2 \text{CuSCN} + (\text{SCN})_2$,
4. $2 \text{Cu}^{2+} + 4 \text{CN}^- \rightleftharpoons 2 \text{CuCN} + (\text{CN})_2$.

Vznikající mědné sloučeniny jsou nerozpustné bílé sraženiny a uvolňuje se halogen, dirhodan nebo dikyan, jejichž dokazování je vzhledem k jejich silně oxidačním vlastnostem velmi snadné a také se využívá v mnoha obměnách reakcí.

Všechny tyto reakce probíhají přes soli měďnaté, které jsou temně zbarveny a sekundárně se rozpadají na soli mědné. Např. u jodidu se nejprve tvoří černá sraženina CuI_2 , kterou můžeme zachytit jen v koncentrovaných roztocích a která se rozpadá na jodid mědný a jod, vytřepatelný do chloroformu fialově:



Brom, uvolněný při reakci 1, se snadno dokazuje oxidací benzidinu na benzidinovou modř [517]. Na filtrační papír se postupně vkápe vzorek, roztok benzidinu v kyselině octové a posléze nasycený roztok bromidu draselného. Za přítomnosti Cu^{2+} modrá skvrna o $pD = 5$. Oxydace benzidinu a jiných oxydovatelných organických zásad nastane také při reakcích 2, 3, 4. Citlivost těchto reakcí je řádově $pD = 5$. Podobně reaguje *p-anisidin* [518].

Další skupinu reakcí mědi představují reakce rhodanidu za přítomnosti organických zásad, s nimiž mohou vznikat barevné komplexy typu neelektrolytů $[\text{CuB}_2(\text{SCN})_2]$, které jsou vytřepatelné do nepolárních organických rozpouštědel. Příkladem je reakce rhodanidu draselného za přítomnosti pyridinu, při níž vzniká žlutavě zelená sraženina $[\text{CuPy}_2(\text{SCN})_2]$, rozpustná v chloroformu nebo v chloridu uhličitém [519]. $pD = 6$. Reakci ruší oxidační činidla a kyselost roztoku, kterou nutno předem otupit pyridinem. Při použití antipyrinu jako organické zásady vzniká i v kyselém prostředí komplexní sůl měďnatá, vytřepatelná do chloroformu fialově hnědě [520]. Do malé zkumavky dáme kapku vzorku, okyselíme 3 kapkami 1N-HCl, přidáme 3 kapky chloroformu, kapku 5% KSCN a kapku 10% roztoku antipyrinu a protřepeme. Za přítomnosti Cu^{2+} se zbarví vrstvička chloroformu fialově až hnědofialově, $pD = 5,5$. V tomto provedení ruší Co^{2+} (modré zbarvení) Fe^{3+} , Ti^{4+} , Au^{III} , CrO_4^{2-} , WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} . Rušení Fe^{3+} lze odstranit maskováním zrnkem fluoridu draselného [521].

Rhodanortuřitan amonný dává s Cu^{2+} charakteristické žlutozelené krystalky $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{SCN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, zvolna se vylučující [522]. Zinečnatá sůl je bezbarvá, ale méně rozpustná, isomorfní se solí měďnatou, s níž tvoří směsné krystalky, zbarvené hnědofialově. Toho lze využít pro mikroskopickou reakci i pro kapkování na desce [273]:

Ke kapce 10% roztoku ZnSO_4 přidáme kapku zřed. roztoku vzorku, okyselíme kapkou 2N- H_2SO_4 a přidáme kapku činidla (3 g $\text{HgCl}_2 + 3,3$ g NH_4SCN ve 100 ml H_2O). Za přítomnosti Cu^{2+} vzniknou fialové krystalky, $pD = 5$. Při reakci je důležité, aby obsah mědi nepřekročil obsah zinku, fialové krystalky by měnily zbarvení do zeleného odstínu. Ruší hlavně přítomnost Co^{2+} , který dává modré krystalky.

Nitrosofenylhydroxylamin, jehož amonné soli $C_6H_5N \cdot (NO)ONH_2$ užíváme pod názvem „kupferron“ jako kvantitativního činidla pro měď a železo, dává i v silně okyselených roztocích šedobílou, vločkovitou sraženinu soli měďnaté, rozpustnou v amoniaku temně modře a po vyprchání amoniaku se opět vylučující v šedočerných krystalech [177].

Kyselina 1,2-diaminoanthrachinon-3-sulfonová (0,1% roztok ve zřed. hydroxydu sodném) barví roztoky solí měďnatých intenzivně modře [164]. Reakce je velmi citlivá, $pD = 6,7$ a vhodná pro kolorimetrii [165]. Podobně reagují Co^{2+} a Ni^{2+} . Podstatou zbarvení je vybarvování hydroxydu měďnatého [166].

Tetraethylthiuramdisulfid dává v neutrálním nebo v kyselém prostředí se solemi měďnatými žlutohnědé roztoky. Zbarvení lze vytřepat do etheru. Reakce je citlivá a selektivní, ruší pouze sloučeniny selenu a rtuti. Poslední lze maskovat EDTA [523].

2-Isatoximmethylether je velmi citlivým a selektivním činidlem na Cu^{2+} . Dává fialové roztoky, jejichž zbarvení je vytřepatelné do chloridu uhličitého. Lze dosáhnout veliké citlivosti až $pD = 9$ [523a] a při $pH = 5-7$ je reakce vhodná pro kolorimetrická stanovení stop Cu^{2+} [523b].

Difenylkarbazid nebo *difenylkarbazon* dávají při $pH = 7-11$ s Cu^{2+} červené roztoky, jejichž zbarvení je vytřepatelné do benzenu. $pD = 6$. Reakce je selektivní, ruší pouze větší koncentrace MoO_4^{2-} , Cd^{2+} , Pb^{2+} . Při maskování Fe^{3+} fosforečnanem lze reakci dokazovat stopy mědi v železe [523c, 820].

5,7-Dihydroxy-4-methylkumarin dává s Cu^{2+} za přítomnosti amoniaku intenzivně červené roztoky o $pD = 5$ (ve zkumavce). Citlivost reakce lze zvýšit přidáním kapky 3% H_2O_2 na $pD = 6$. Za přítomnosti peroxydu vodíku reakce probíhá i v prostředí maskujících aniontů (I^- , SCN^- , CN^- , organických hydroxykyselin). Ruší kationty, dávající v amoniakálním prostředí barevné sraženiny, lze je odstranit vysrážením amoniakem a provedením reakce s roztokem amosolí. V tomto provedení je reakce pro Cu^{2+} specifická [524].

Z dalších reakcí mědi jen upozorňujeme na reakce *dithizonu* [525], *α -nitroso- β -naftolu* [526], *8-hydroxychinolinu* [527], *dimethylglyoximu* [528], *dikvandiamidinu* [483], *kyseliny anthranilové* [529], *chinaldinové* [530], *salicylové* za přítomnosti benzidinu a kyanidu [531], *fenolftalinu* za přítomnosti kyanidu [993], *salicylaldiiminu* [775], *8-merkaptochinolinu* [994], *o-aminobenzaloximu* [995], *5-hydroxy-4-aza-fenanthrenu* [996], *2-furoyltrifluoroacetonu* [997], *bis-cyklohexanon-oxaldihydrazonu* [998] a *diacetyldithiobenzhydrazonu* [1001], abychom měli představu o velkém počtu reakcí na ionty mědi, které snadno dokazujeme i jednoduchými činidly.

Přímý důkaz: Amoniakem vznikají fialové roztoky, v nichž potvrdíme přítomnost mědi reakcí s kyanoželeznatanem nebo kteroukoliv ze selektivních reakcí.

56. Stříbro

Stříbro je bílý, lesklý kov, dokonale kujný i tažný, nejlepší vodič tepla i elektřiny, $h = 10,5$, b. t. $950^\circ C$. Při pozvolné redukci solí stříbrných se vylučuje jako lesklé

zrcátko, při rychlé redukci jako černý prášek, který žíháním nabude stříbrného lesku. Žíháním se většina solí stříbrných přemění na lesklý kov, kysličník Ag_2O se snadno rozpadá na stříbro a kyslík:



Kyslíkem se stříbro neoxyduje ani za studena, ani při žíhání, rovněž vodou se nemění. Stopami ozonu nebo sirovodíku ztrácí lesk, hnědne až černá. Hlavní použití má v klenotnictví. Ve slitinách se obsah stříbra udává v tisícinách, takže ryzí stříbro se označuje 1000/1000.

Snadno se rozpouští v kyselině dusičné a v kyselině jodovodíkové, zvolna také v konc. horké kyselině sírové. Nerozpouští se v kyselině chlorovodíkové nebo ve zřed. kyselině sírové. Vůči alkalickým oxydačním taveninám je velmi resistantní, rozpouští se však v alkalických kyanidech.

Ve sloučeninách je stříbro jednomocné, v některých případech také dvojmocné [530, 532]. Vedle kysličníku Ag_2O známe kysličník AgO , který je v prostředí zřed. kyseliny dusičné dobrým oxydačním činidlem. Ze solí stříbrných jsou ve vodě rozpustné fluorid, dusičnan, chloristan a poměrně rozpustný je také síran stříbrný. Ostatní jsou nerozpustné s výjimkou komplexních sloučenin, z nichž jsou nejběžnější $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$. Většina sraženin solí stříbrných se rozpouští v amoniaku, všechny v kyanidu draselném nebo v thiosíranu sodném. Thiosulfato-stříbrnany však při okyselení roztoků zčernají vyloučeným sírníkem Ag_2S . Některé soli stříbrné jsou nerozpustné ve zřed. kyselině dusičné, nejdůležitější jsou:

Tabulka 40

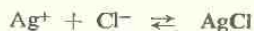
Součiny rozpustnosti některých solí stříbrných při 25°C

	AgCl	AgBr	AgSCN	AgI	Ag_2S
S^{25}	$2 \cdot 10^{-10}$	$6,5 \cdot 10^{-13}$	$1,5 \cdot 10^{-12}$	$1,5 \cdot 10^{-16}$	$3,9 \cdot 10^{-50}$

Reakce Ag^+

Ionty Ag^+ jsou bezbarvé.

1. Zřed. kyselina chlorovodíková dává bílou, klkovitou sraženinu, při malých koncentracích mléčný zákal až opalescenci chloridu stříbrného; na světle zvolna fialoví až šedne (fotoreakce).



Sraženina je nerozpustná ve zřed. kyselině dusičné, snadno se rozpouští v amoniaku a okyselením amoniakálního roztoku se opět vylučuje. Z amoniakálních roztoků lze srážet jodidem draselným velmi nerozpustnou sraženinu AgI , která je v tomto prostředí bílá.

Chlorid stříbrný se snadno rozpouští také v kyanidu draselném nebo v thio-síranu sodném. V konc. kyselině chlorovodíkové nebo v konc. roztocích alkalických chloridů se rozpouští za vzniku $[\text{AgCl}_2]^-$, při zředění vodou se roztoky opět kalí vylučováním AgCl .

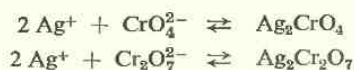
Bílou sraženinu nerozpustných chloridů jiného vzhledu tvoří také Hg_2Cl_2 , PbCl_2 , TlCl , žádná z nich se však nerozpouští v amoniaku, takže reakce je po rozpuštění AgCl v amoniaku a novém vyloučení při okyselení filtrátu pro Ag^+ vysoce selektivní.

V mikroskopickém provedení odpařujeme kapku amoniakálního roztoku na podložním sklíčku a pozorujeme vylučování chloridu stříbrného v podobě lesklých droboučkých osmistěnnů.

Podobně jako chloridy reagují také *bromidy* a *jodidy*, s tím rozdílem, že se bromid stříbrný rozpouští v amoniaku obtížněji, žlutý jodid stříbrný amoniakem zbělá, ale nerozpouští se. Reakce jodidu je citlivější, jodid stříbrný se sráží i z amoniakálních roztoků. Reakce se stává specifickou pro Ag^+ , když ke kapce vzorku přidáme kapku 10% EDTA, kapku amoniaku a kapku roztoku jodidu draselného. Vzniká pouze sraženina AgI , ostatní kationty jsou maskovány [59, 533].

Chlorid stříbrný (a také jiné nerozpustné soli stříbrné) převedeme na roztok Ag^+ iontů tak, že jej kovovým zinkem v prostředí velmi zředěné kyseliny sírové vyredukujeme na černý prášek elementárního stříbra, které po oddělení zinku promyjeme vodou a rozpustíme ve zřed. kyselině dusičné.

2. *Chroman draselný* dává temně červenou sraženinu Ag_2CrO_4 , trochu rozpustnou již v kyselině octové, snadno rozpustnou ve zřed. kyselině dusičné i v amoniaku. *Dvojchroman draselný* dává podobnou sraženinu $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.



Činidlo: 10% roztok K_2CrO_4 ve vodě.

Provedení: Ve zkumavce dostaneme s neutrálním roztokem vzorku temně červenou sraženinu, snadno rozpustnou v konc. amoniaku.

Při kapkování dáme na filtrační papír kapku činidla a potom kapku neutrálního roztoku vzorku. Ze vzniklé sraženinky vyplavíme kapkou konc. amoniaku chroman stříbrný na obvod skvrny a několika kapkami 50% kyseliny octové vyvoláme červenou obrubu Ag_2CrO_4 [203].

$pD = 4,5$.

V tomto provedení ruší pouze mangan.

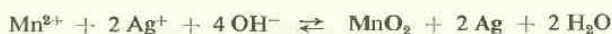
V klenotnictví se užívá při zkoušení stříbrných předmětů reakce dvojchromanu draselného.

Činidlo: 3 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a 3 ml konc. kyseliny sírové se rozpustí v 32 ml vody.

Provedení: Zkoušeným předmětem provedeme pruběřské črty na buližníku (pruběřském kameni) nebo na destičce z nepolévaného porcelánu a kápneme na ně činidlo. Stříbrné črty utvoří intensivně červenou sraženinu.

Reakce je zcela selektivní pro stříbro ve skupině kovů užívaných v klenotnictví.

3. *Soli manganaté v alkalickém prostředí* se oxydují za přítomnosti Ag^+ na temně hnědou sraženinu MnO_2 a současně se redukují ionty Ag^+ na černou sraženinu elementárního stříbra [435].



Vznikem dvou temně zbarvených sraženin se reakce stává citlivou, reaguje i málo rozpustný chlorid stříbrný.

Činidlo: 0,1N- $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$.

Provedení: Na filtrační papír dáme kapku zřed. kyseliny chlorovodíkové, doprostřed skvrny kapku vzorku a potom ještě kapku zřed. kyseliny chlorovodíkové. Tak vznikne za přítomnosti Ag^+ na papíře zcentrovaná sraženina AgCl , která po pokropení kapkou činidla a zalkalisováním 0,1N-KOH dá černou skvrnu.

$\text{pD} = 7,4$.

Ruší pouze silná oxydační činidla a soli rtuťné.

Další reakce Ag^+

Sirovodíková voda sráží černý sirník stříbrný, který je pokládán za nejméně rozpustnou sůl stříbrnou.



Sirník stříbrný se *nerozpouští v amoniaku* ani v roztocích sirníků amonného nebo alkalického. Rozpouští se teprve v konc. roztoku kyanidu draselného. Reakce je velmi citlivá, $\text{pD} = 7$.

Ve zřed. i v konc. kyselině dusičné se sirník stříbrný značně rozpouští, snadno za tepla, a vylučuje se při tom síra. Jde o oxydaci sirníku a o rozpouštění oxydačních produktů (rozdíl od HgS).

Sirník amonný sráží rovněž sirník stříbrný, v nadbytku činidla nerozpustný.

Redukce na kov probíhá u solí stříbrných poměrně velmi snadno.



Kovy méně ušlechtilé (o negativnějším redoxním potenciálu) vylučují z neutrálních nebo slabě kyselých roztoků solí stříbrných černou práškovitou sraženinu elementárního stříbra a samy se rozpouštějí, přecházejí do iontového stavu:



Zinek nebo železo vylučují černý prášek stříbra, snadno rozpustný ve zřed. kyselině dusičné. Žiháním lze přeměnit černý prášek na stříbrolesklý kujný kov. Na proužku dokonale čisté mědi můžeme vyloučit přímo bílý povlak stříbra. Při elektrolyse roztoků solí stříbrných v prostředí 10% HNO_3 nebo v prostředí amoniakálním dostaneme již při napětí 1,3 V pěkné povlaky lesklého kovu. V kvalitativní analýze používáme elektrolysy hlavně pro zkoncentrování kovů z velmi zřed. roztoků.

K redukci solí stříbrných můžeme také použít jiných redukovadel, jako *hydroxylaminu, mravenčanu, soli železnatých* aj. Na př. roztoky amosolí stříbrných redukuje na práškovité stříbro amoniakálním roztokem síranu železnatého za přidání dostatečného množství kyseliny vinné, která znemožňuje srážení hydroxydu železitého. *Síran železnatý* redukuje Ag^+ v prostředí octanu sodného za přítomnosti EDTA na papíře na černou skvrnu stříbra [533].

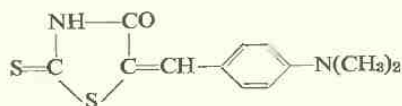
Chlorid cinatý redukuje amoniakální roztoky solí stříbrných a vznikají černohnědé roztoky koloidního stříbra v koloidním prostředí kyseliny citrónové.

Kyselina askorbová redukuje ve slabě kyselém prostředí soli stříbrné; neruší přítomnost Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Bi^{3+} [534].

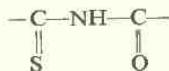
Metol redukuje osvětlenou sraženinu AgBr za zčernání. Tento známý zjev vyvolávání fotografických snímků lze použít pro dokazování Ag^+ . Na filtračním papíře se vysuší kapka vzorku, papír se 2 minuty smáčí v 0,02N-KBr, promyje důkladně vodou a skvrna stříbra se vyvolá vývojkou, která se připraví z 10 g metolu a 50 g kyseliny citronové v 500 ml vody, a před použitím se na každých 50 ml vývojkou přidají 2 ml 0,1N- AgNO_3 . Předpokladem reakce je, že skvrnu AgBr dokonale vymyjeme vodou od přebytku Br^- (až 6krát). Jinak by nám reagovaly Ag^+ ionty metolového roztoku.

Podobnou skvrnu dávají pouze Hg_2^{2+} , Sn^{2+} , Au^{III} , Pd^{2+} a soli Se, Te, takže reakce je nejen citlivá, ale též selektivní, $\text{pD} = 6$ [535].

p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin [124]



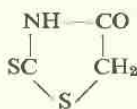
obsahuje reaktivní iminoskupinu pro stříbro v seskupení:



[125]

Alkoholický nebo acetonický 0,03% roztok činidla dává se solemi stříbrnými červenofialové sraženiny, nerozpustné ve zředěné kyselině dusičné, $\text{pD} = 5,5$. V kyselém prostředí dávají podobnou reakci soli Hg, Cu^{I} , Au^{I} , Pd, Pt, Rh, Os, Bi a Pb, takže činidlo se nehodí pro dokazování stříbra ve slitinách drahých kovů a jeho význam je velmi omezen [126]. V alkalickém prostředí reaguje s merkaptoformou rhodaninu většina kovů, sraženiny se brzy přeměňují na barevné sirníky.

Jednoduchý rhodanin



dává světle žlutou sraženinu stříbrné soli, nerozpustnou ve zřed. kyselině dusičné, $pD = 5,4$ [419].

Benzimidazol dává s Ag^+ v amoniakálním prostředí bílou sraženinu a reakce je za přítomnosti EDTA pro Ag^+ velmi selektivní. Činidlo se připraví z *o*-fenylendiaminu a kyseliny mravenčí [999].

Azid sodný vylučuje z amoniakálních roztoků soli stříbrných po odpaření amoniaku tabulkovité až jehličkovité krystalky azidu stříbrného AgN_3 , vhodné pro mikroskopický důkaz stříbra za přítomnosti Pb^{2+} , Hg^{2+} , Tl^+ [536].

Přímý důkaz: 1 ml roztoku vzorku vysrážíme zřed. kyselinou chlorovodíkovou, sraženinu odstředíme, promyjeme několika kapkami zřed. kyseliny dusičné a vody, rozpustíme v několika kapkách konc. amoniaku a zkusíme kapky amoniakálního roztoku:

- kapkou kyseliny dusičné se vyloučí bílá sraženina AgCl ;
- kapkou jodidu draselného vznikne bílá sraženina AgI ;
- na podložním sklíčku pozorujeme mikroskopem vylučování osmistěnnů AgCl .

57. Zlato

Zlato je odedávna známý a ceněný kov. Čisté zlato je zelenavě žlutý kov silného lesku, dokonale kujný i tažný, dobrý vodič tepla i elektřiny, $h = 18,9$, b. t. 1600°C . Vůči kyslíku je naprosto stálé i za zvýšených teplot. V kyselinách se nerozpouští, leda za přítomnosti oxidačních činidel (Cl_2 , Br_2 , MnO_2 , PbO_2). Snadno se rozpouští v lučavce. Za přístupu vzduchu se také rozpouští v roztocích alkalického kyanidu, v koncentrovaných roztocích kyanidů vzniká $[\text{Au}(\text{CN})_4]^{3-}$, ve zředěných $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$.

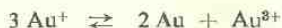
Práškovité zlato je temně hnědé až rezaté, bez lesku, teprve roztíráním nebo žháním se přeměňuje v lesklý kov. Koloidní zlato známe v různých zbarveních, podle stupně rozptylu a prostředí (barevná skla chrámových oken).

Hlavní použití má zlato v klenotnictví, nejvíce ve slitinách s mědí a stříbrem, které jsou krásněji zbarveny (bez zelenavého odstínu) a tvrdší než čisté zlato, které se mechanicky příliš opotřebovává. Obsah zlata se udává v tisících, např. pro dukátové zlato 0,986, pro klenotnické (14karátové) 0,583. Starší údaje v karátech, které označovaly čisté zlato jako 24karátové, přepočítáme na tisíce podle vztahu:

$$1 \text{ karát} = \frac{1,000}{24} = 0,041667$$

Ve sloučeninách je zlato jednomocné a trojmocné. Všechny sloučeniny zlata se žiháním přeměňují na kov (kysličníky jsou velmi nestálé).

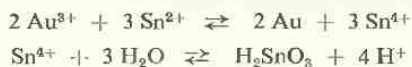
Soli zlatné odpovídají nejvíce solím měďným, jsou nerozpustné ve vodě, a pokud přecházejí do roztoku, snadno dismutují na zlato a soli zlatité:



V roztocích jsou stále jen některé komplexy Au^{I} , z nichž nejznámější jsou kyanozlatnany $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ a komplexy thiomocoviny $[\text{Au}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)]^+$.

Soli zlatité jsou stálejší, jejich poměrně snadná redukce na kov podmiňuje jejich silně oxydační schopnosti. Při rozpouštění zlata v lučavce vzniká hnědočervená kyselina $\text{H}[\text{Au}(\text{OH})\text{Cl}_2]$. Odpařením roztoků do sucha a novým odpařením zbytku s konc. kyselinou chlorovodíkovou až do sirupovité konsistence můžeme po zchlazení zachytit hygroskopické jehlice kyseliny chlorozlatité $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$. Je snadno rozpustná ve vodě, ale také v alkoholu, v etheru nebo v ethylesteru kyseliny octové [537]. Vytřepáním roztoků v kyselině chlorovodíkové etherem nebo octanem ethylnatým převedeme kyselinu chlorozlatitou do organického rozpouštědla a oddělíme tak zlato od stříbra a platinových kovů [488]. Po odpaření organického rozpouštědla a rozpuštění zbytku ve zřed. kyselině chlorovodíkové můžeme zkoušet reakce kyseliny chlorozlatité.

1. *Chlorid cínatý* redukuje soli zlatité za vzniku *Cassiova purpuru*, který představuje koloidní roztok zlata v koloidním prostředí kyseliny ciničité:



Činidlo: Čerstvě připravený 10% roztok chloridu cínatého v 1N-HCl.

Provedení: K 1 ml činidla přidáváme po kapkách horký a zředěný roztok vzorku. Za přítomnosti zlata pozorujeme růžové až purpurové zbarvení. Pěkná zbarvení dávají jen zředěné roztoky, v koncentrovaných roztocích vzniká temně hnědá sraženina práškovitého zlata o nedostatečném rozptylu.

$$pD = 5,4.$$

Reakce Cassiova purpuru se daří dobře v silně kyselém prostředí. Ve slabě kyselém prostředí vznikají žluté až hnědožluté roztoky o téže citlivosti. Ruší přítomnost platinových kovů, které reagují podobně.

2. *Prostým žiháním* se přemění všechny sloučeniny zlata na lesklý kov, který snadno rozpoznáme. Reakce je vhodná pro důkaz stop zlata v tomto provedení [538]:

Kapku vzorku opatrně odpaříme ve skleněné kapiláře do sucha nebo vpravíme do kapiláry trochu odparku vzorku a žiháme tak, aby se vytvořila kulička skla, v níž pozorujeme lomem světla zvětšený vyredukovaný kov zlatého lesku. I nepatrné stopy zlata rozpoznáme jako červené vlákno uvnitř kuličky, zaměnitelné

pouze s podobným vláknem mědi. Měď můžeme od zlata snadno předem oddělit kyselinou dusičnou. Touto cestou se podaří ověřit zlatý nápis na jednom písmenku cigaretového papírku.

Další reakce

Konc. roztokem *hydroxydu sodného* vzniká hnědočervená sraženina, rozpustná v nadbytku činidla.

Amoniakem vzniká špinavě žlutá sraženina „třaskavého zlata“, která nárazem nebo zahřátím prudce exploduje.

Sirovodík sráží za studena černou sraženinu, rozpustnou v polysirníku amon-ném, za tepla redukuje soli zlatité na hnědou sraženinu kovu.

Redukce: Soli zlatité se velmi snadno redukují na kov, a to již v kyselém prostředí (rozdíl od Pt). Redukci lze provést za tepla kyselinou šťavelovou, sirovodíkem, formaldehydem nebo kyslíčnickem siričitým, solemi železnatými, mědí, zinkem a mn. j. Zlato se vylučuje z roztoku jako žlutohnědý až temněhnědý prášek.

Při kapkování dáme na papír kapku nasyceného roztoku *Mohrovy soli*, kapku vzorku a znovu kapku *Mohrovy soli*. Za přítomnosti zlata pozorujeme tmavou skvrnu, při kapkování na desce hnědý zákal. Ionty ostatních drahých kovů při této reakci neruší.

V alkalickém roztoku se redukují soli zlatité *peroxydem vodíku* za současného vývoje kyslíku. Sraženina zlata je černá, práškovitá, žiháním se převede v lesklou kuličku kovu. Velmi zředěné roztoky solí zlatitých dávají temně modré zbarvení (koloidní zlato). Soli ostatních platinových kovů se ve slabě amoniakálním prostředí *peroxydem vodíku* neredukují na kovy.

Kyselina askorbová redukuje při kapkování na papíře soli zlatité a po vysušení zanechává fialovou až růžovou skvrnu. Soli Pd^{II} a Pt^{IV} lze maskovat s EDTA, $pD = 4,7$. Ruší Ag^{I} , $\text{Hg}^{\text{I,II}}$ a Se^{IV} , jejichž soli se rovněž redukují [539]. V alkalickém prostředí při $\text{pH} = 11$ dává EDTA se solemi zlatitými modročervené až fialové zbarvení; bylo navrženo rovněž k dokazování zlata [540].

Oxydační reakce: Soli zlatité oxydují četné organické zásady na barevné produkty:

a) *α -Naftylamin* se oxyduje solemi zlatitými na modrou až purpurovou sraženinu, kterou lze vytřepat etherem nebo octanem ethylnatým [541]. Reakce je vhodná pro dokazování zlata ve slitinách drahých kovů, které se rozpustí v lučavce, odpaří několikrát s kyselinou chlorovodíkovou do sucha, odparek se rozpustí v kapce kyseliny chlorovodíkové, zředí vodou a přidá se 0,1% vodný roztok chloridu *α -naftylaminu*. Modrá sraženina se rozpustí ve vrstvě octanu ethylnatého fialově červeně až růžově [542]. Při reakci nesmí být přítomna oxydační činidla; soli paladnaté barví octan ethylnatý žlutě.

Reakci lze provést v *n*-butylalkoholu po extrakci HAuCl_4 [863]: Několik kapek vzorku nasýtime chloridem draselným, okyslime kapkou zřed. kyseliny chlorovodíkové na $\text{pH} \sim 2$ a extrahujeme 1–2 ml *n*-butylalkoholu. Ke kapce extraktu na bílé desce přidáme kapku 1% roztoku α -naftylaminu v butylalkoholu a pozorujeme za přítomnosti sloučenin zlata zvolný vývoj fialového zbarvení (během 2–3 minut).

b) *Síran anilinu* (nasyc. roztok anilinu v $0,5\text{N-H}_2\text{SO}_4$) dává s horkým roztokem solí zlatitých modrou až zelenou sraženinu nebo zbarvení o $\text{pD} = 5$. Jde pravděpodobně o oxidační reakci, podobně reagují Fe^{3+} , CrO_4^{2-} , VO_4^{3-} . Reakce dovoluje důkaz Au^{III} za přítomnosti Ag^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ti^+ , Cd^{2+} , Bi^{3+} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} .

c) *Tetramethyldiaminodifenylmethan*, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, se oxýduje solemi zlatitými a zbarví intensivně modře [543]. Činidlem je 0,5% roztok v alkoholu, který obsahuje 5% kyseliny octové. Dává se slabě kyselým roztokem vzorku za přítomnosti Au^{III} zvolna modré zbarvení. Silné kyseliny nutno při reakci otupit octanem sodným.

Je to obecná reakce silných oksyličovadel, je však velmi citlivá, $\text{pD} = 6$. Podobně se oxýduje solemi zlatitými *benzidin* na benzidinovou modř, $\text{pD} = 4,7$, *o-tolidin* [544] i jiné aromatické aminy za vzniku barevných produktů.

p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin dává ve slabě kyselém prostředí fialové zbarvení až sraženinu. Podobně reagují soli kovů: Ag, Hg, Pd, Rh, Os. Reakce je málo selektivní, $\text{pD} = 5,7$ [126].

Mikroskopické reakce jsou založeny na pěkně krystalujících solích kyseliny chlorozlatité. Odparek vzorku z kyseliny chlorovodíkové rozpustíme v několika kapkách vody a k malé kapičce roztoku přidáme na podložním skličku zrnko síranu thalného. Mikroskopem pozorujeme dlouhé, citronově žluté jehlice $\text{Ti}[\text{AuCl}_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Ke druhé kapičce přidáme zrnko jodidu draselného. Vznikne hnědý roztok jodozlatitanu $[\text{AuI}_4]^-$, který se sráží chloridem cesným. Překrystalováním sraženiny z horké vody dostaneme žluté lesklé křížkovité krystalky $\text{Cs}[\text{AuI}_4]$. Obou vzorků použijeme ještě pro další reakce zlata.

Dělení zlata od rtuti lze založit na vytěkání rtuti při žihání nebo použít katexů [544a].

Při zkoušení zlatých předmětů se posuzuje rozpustnost črtů na černém bulizníku v kyselinách o různé koncentraci za porovnávání s črty sady jehel o známém obsahu zlata. V konc. kyselině dusičné ($h = 1,42$) se črty obecných kovů rozpustí úplně, črty zlatých slitin obsahu nad 0,510 se nemění, při obsahu 0,510 zanechávají hnědou skvrnu.

Pro obsah nad 0,510 se používá směsi 34 ml kyseliny dusičné ($h = 1,42$) a 3 ml kyseliny chlorovodíkové ($h = 1,19$) v 20 ml vody (např. pro 22karátové slitiny zubotechnické), pro obsah pod 0,510 zředěnější kyseliny dusičné, např. pro 8karátové zlato o $h = 1,3$, pro 6karátové o $h = 1,2$.

Pro dělení zlata z jeho slitin lze v některých případech, zvláště při menším obsahu zlata, užít přímo rozpouštění méně ušlechtilých kovů v kyselině dusičné. Ve většině případů se používá staré *kupelační metody*, založené na redukčním tavení s čistým olovem, při němž se drahé kovy koncentrují do olova (regulu), a potom následuje oxidační tavení v „kupelce“ z kostního popela a magnésitu. Obecné kovy se při tom oxýdují na kysličníky a vsáknou do „kupelky“, dražší

kovy utvoří „zrno“, jehož „záblesk“ v podobě jasného rozzáření tekuté kuličky kovu ukazuje, že byla zbavena posledních stop kyslíčnicků olova a obecných kovů. Zrno představuje nejčastěji slitinu zlata a stříbra. Je-li obsah stříbra větší než 2,5násobek obsahu zlata, je možno stříbro rozpustit vařením v kyselině dusičné ($h = 1,2$). Je-li obsah stříbra menší, musí se zrno znovu tavit s přídavkem čistého stříbra (čtyřnásobkem obsahu zlata „kvartace“), a potom rozpouštět v kyselině dusičné. Při malém obsahu stříbra jsou totiž jeho částičky do té míry obklopeny nerozpustným zlatem, že rozpouštění stříbra je nedokonalé. Po rozpouštění stříbra zbývá zlato jako temně hnědý prášek, který se po vymytí vyžihá na lesklý kov [545].

V mikrometodě se kupelace s olovem neosvědčila a byla nahrazena tavením s trojnásobným množstvím čistého stříbra v proudu vodíku v křemenné trubičce nebo tavením vzorku se slitinou kadmia a zinku (o obsahu 87% Cd) v proudu vodíku v malé trubičce z jenského skla. Tavenina se potom rozpouští přímo v kyselině dusičné [546].

Při určování stop zlata v mořské vodě bylo použito koprecipitace při srážení sirniku olovnatého a po odehnání olova byla kulička zlata mikrometricky měřena pod mikroskopem nebo bylo kolorimetricky sledováno zbarvení boraxové perličky [547]. Stopy zlata lze strhnout na telur jako kolektor, když k roztoku přidáme teluricitan a redukuje chloridem cínatým [548].

58. Skupina Zn, Cd, Hg

Kovy této skupiny jsou již méně ušlechtilé než ve skupině předcházející. Nejméně ušlechtilý je zinek. I kadmium má v roztoku svých iontů negativnější normální potenciál než vodík, kdežto rtuť má již pozitivní potenciál a patří k ušlechtilejším kovům. Od všech ostatních kovů se rtuť liší tím, že je za obvyčejné teploty kapalná.

Ionty této skupiny kovů mají normální pozitivní mocenství Me^{2+} , u rtuti jsou také ionty Hg_2^{2+} . Z hydroxydů je amfoterní pouze $Zn(OH)_2$, hydroxyd $Cd(OH)_2$ je neamfoterní a hydroxyd $Hg(OH)_2$ rychle dehydratuje na žlutý kyslíčník HgO .

V amoniaku jsou rozpustné soli zinečnaté a kademnaté, tvořící snadno amosloučeniny. Soli rtuťnaté se chovají odlišně, jejich amosloučeniny jsou labilní a snadno přecházejí v nerozpustné amidosloučeniny typu $Hg(NH_2)X$. Halogenidy, kyanid a rhodanid rtuťnatý jsou ve vodných roztocích neionisované, jim odpovídající soli rtuťné jsou nerozpustné.

Ionty zinečnaté a kademnaté dávají reakce podobné, podstatně se lišící od reakcí iontů rtuťnatých a ještě více od reakcí iontů rtuťných.

59. Zinek

Zinek je modravě šedý, lesklý kov, $h = 6,8$, b. t. $419^\circ C$, b. v. $930^\circ C$. Na suchém vzduchu i pod vyvařenou destilovanou vodou je velmi stálý, atmosférickými vlivy však ztrácí lesk a povléká se ochrannou vrstvičkou zásaditého uhlíkatu.

Dokonale čistý zinek je vůči kyselinám značně pasivní. Běžné preparáty zinku se však rozpouštějí v kyselinách snadno. Rozpouštějí se také v alkalických hydro-

xydech a značně i v amoniaku. Rozpouštění zinku v kyselinách aktivují stopy jiných kovů, které jsou v technickém zinku vždycky přítomny, proto je zinek pokládán za kov velmi snadno rozpustný v kyselinách. Při přípravě čistého vodíku z dokonale čistého zinku dostaneme jen nepatrný proud plynu. Když zinek aktivujeme tak, že ho omyjeme velmi zředěným roztokem síranu měďnatého nebo kyseliny chloroplatické, aktivují stopy vyloučených kovů na povrchu zinku jeho rozklad kyselinami do té míry, že dostaneme vydatný proud vodíku.

Ve sloučeninách je zinek dvojmocný, volné kationty Zn^{2+} i hydratované $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_w]^{2+}$ jsou bezbarvé. Soli zinečnaté se analyticky nejvíce podobají solím kademnatým a hořečnatým, podstatně se však odlišují tvorbou stálých zinečnatanů $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Z komplexních sloučenin jsou ve vodě rozpustné bezbarvé amosloučeniny $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, které umožňují čtená dělení. *Amfoternost hydroxydu zinečnatého a snadná tvorba rozpustných amosolí jsou důležité vlastnosti pro čtená dělení solí zinečnatých.*

Žiháním solí zinečnatých vzniká kysličník ZnO , který je v žáru žlutý a při chlazení zbělá. Halogenidy zinečnaté jsou při zvýšené teplotě těkavé, v konc. vodných roztocích mají silně kyselou reakci.

Reakce Zn^{2+}

1. *Sirovodík sráží v neutrálním prostředí nebo v roztocích slabě okyselených kyselinou octovou bílou sraženinu ZnS , snadno rozpustnou ve zředěných minerálních kyselinách (rozdíl od zákalu síry). Reakce probíhá nejlépe za přítomnosti octanu sodného, který otupuje vznikající aciditu:*



Bílá sraženina ZnS je pro dokazování Zn^{2+} velmi charakteristická. Ruší však všechny kationty, tvořící ve slabě kyselém prostředí barevné sraženiny siřníků, které zastírají bílý siřník zinečnatý. Zinek však můžeme oddělit od ostatních kovů jako rozpustný zinečnatan nebo rozpustnou amosůl, čímž podstatně vzrůstá selektivita reakce. Rušící ionty lze často také zamaskovat kyanidem draselným.

2. *Kyanoželeznatan draselný dává bílou sraženinu $\text{K}_2\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ nebo $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, špatně rozpustnou i ve zřed. kyselině chlorovodíkové, takže vzniká i z kyselého prostředí.*

Provedení: Roztok vzorku okyselíme zřed. kyselinou chlorovodíkovou a přidáme 0,1N roztok kyanoželeznatanu draselného. Za přítomnosti Zn^{2+} bílá sraženina nebo zákal.

Kyanoželeznatan zinečnatý se snadno rozpouští v přebytku alkalických hydroxydů, okyselením roztoku se znovu vylučuje. Při srážení musí být reakce roztoku slabě kyselá.

Ruší Fe^{3+} vznikem berlínské modři.

3. *Rhodanortutnatan amonný* sráží z prostředí zřed. kyseliny octové nerozpustnou bílou sraženinu $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$. Podobné sraženiny dávají soli kademnaté. Za přítomnosti stop Co^{2+} se sraženina barví modře [549].

Činidla: a) 2,7 g HgCl_2 a 3 g NH_4SCN ve 100 ml vody.

b) 0,02% roztok CoCl_2 .

Provedení: K 1 ml slabě kyselého roztoku vzorku přidáme několik kapek zřed. roztoku Co^{2+} a 1 ml činidla *a*. Za přítomnosti Zn^{2+} pozorujeme zvolný vznik modré krystalické sraženiny, které pomalu přibývá, a zbarvení se prohlubuje.

Při mikroskopické reakci přidáme ke kapce vzorku kapku roztoku *b* a potom kapku činidla *a*. Pozorujeme modré krystalky, tvořící růžicovité shluky.

$pD = 5,5$.

Podobné směsné krystalky, avšak hnědofialově zbarvené, vznikají za přítomnosti Cu^{2+} , když místo chloridu kobaltnatého přidáme 0,1% roztok síranu měďnatého.

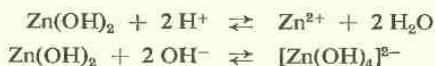
Reakce znesnadňuje pouze velký přebytek Co^{2+} nebo Cu^{2+} , proto užíváme velmi zředěných roztoků těchto iontů.

Další reakce Zn^{2+}

Amoniak sráží z počátku bílou sraženinu, která se v přebytku amoniaku snadno rozpouští za vzniku amosloučenin typu $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Rozpouštění hydroxydu zinečnatého a tvorba amosloučenin nastává již v roztocích solí amonných, které při větší koncentraci mohou srážení hydroxydu zamezit.

Krystalická sraženina, kterou někdy na počátku srážení amoniakem pozorujeme, není hydroxyd, nýbrž zásaditá sůl $[\text{Zn}(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3]\text{X}_2$ nebo nerozpustná amosůl složení $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2]$.

Hydroxyd draselný dává bílou amorfni sraženinu hydroxydu zinečnatého *amfoterní povahy*, rozpustnou v kyselinách i v přebytku alkalických hydroxydů:



Vedle povahy dvojsytné zásady má tedy hydroxyd zinečnatý také povahu *slabé kyseliny* podobně jako hydroxyd hlinitý. Hydroxyd zinečnatý se vylučuje od $\text{pH} = 6,8$ a rozpouští při $\text{pH} = 12-13$.

Kyanid draselný dává bílou sraženinu, snadno rozpustnou v nadbytku kyanidu za vzniku kyanozinečnatanu $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$. Roztoky se snadno rozkládají kyselinami. *Není-li v roztoku příliš velký nadbytek kyanidu, lze je srážet sirovodíkem.* Této reakce používáme při dokazování zinku za současného maskování jiných iontů kyanidem. Srážení bílého siřníku ZnS za přítomnosti kyanidu je velmi selektivní reakcí pro

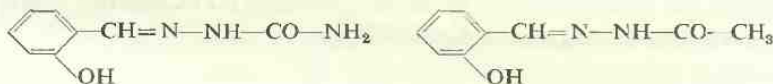
dokazování Zn^{2+} . Ruší pouze ionty Cd^{2+} , které lze oddělit jako neamfoterní hydroxyd $\text{Cd}(\text{OH})_2$, a dokazovat zinek v roztoku zinečnatanu. Rušení Pb^{2+} lze odstranit srážením roztoků amosoli zinečnaté.

Rhodanid amonný nesráží soli zinečnaté, rhodanid zinečnatý je ve vodě snadno rozpustný. Když však přidáme kapku *pyridinu*, vyloučí se bílé jehličky $[\text{ZnPy}_2(\text{SCN})_2]$, kterých se používá při mikroskopické reakci. Také jiné organické zásady tvoří málo rozpustné komplexy obecného typu $[\text{ZnB}_2(\text{SCN})_2]$, kde B = jednosytná zásada, např. *anilin* [474], *antipyrin* [550] a jiné.

p-Nitrobenzen-azo-orcin (nasycený roztok v alkoholu) vybarvuje hydroxyd zinečnatý červenooranžově. Při kapkování na papíře je $pD = 3,5$ [184]. Ruší Mg^{2+} a Be^{2+} , jejichž hydroxydy se vybarvují modře, a barevné ionty (Cu^{2+} , Co^{2+}) ve větších koncentracích.

Jako „*zinkon*“ je označován 2-karboxy-2'-hydroxy-5'-sulfoformazybenzen, který dává při $pH = 8,5-9$ se solemi zinečnatými temně modré roztoky až sraženiny [551, 888]. Reakce je málo selektivní, ruší Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , které nutno maskovat kyanidem, a Zn^{2+} z kyanokomplexu uvolnit chloralhydrátem [1002]. Ruší také oxidační činidla, rozkládající zinkon. Činidlo se připravuje rozpuštěním 0,13 g zinkonu ve 2 ml N-NaOH a zředěním vodou do 100 ml [1003].

Semikarbazon nebo *acetylhydrazon salicylaldehydu*,



které jsou snadno přístupnými činidly, dávají s ionty Zn^{2+} selektivně modrou fluorescenci, v u. f. světle o $pD = 6,4$ [553a].

K roztoku vzorku o $pH \sim 5-6$ se přidá 0,002% roztok činidla v alkoholu a v u. f. světle se pozoruje za přítomnosti Zn^{2+} změna slabě namodralé fluorescence v intenzivně modrou (srovnáním se slepým vzorkem). Při kapkování na papíře je citlivost reakce menší. Rušící ionty lze maskovat fluoridem draselným, za jehož přítomnosti ruší pouze Cu^{2+} a Cd^{2+} . Ionty Cu^{2+} zhasí i v malé koncentraci fluorescence, takže reakce nedovoluje dokazování zinku ve slitinách s mědí.

Redoxní indikátory, jako *p-fenetidin* [552] nebo *naftidin* [553], mění své zbarvení, když v soustavě $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ vzroste redoxní potenciál zmenšením koncentrace $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ při srážení $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

K 2% roztoku kyanoželezitanu draselného se přidá kapka 1% roztoku chloridu *p-fenetidinu* (nebo *naftidinu*), roztok se slabě okyselí zřed. kyselinou sírovou a přidá se stejný objem slabě kyselého roztoku vzorku. Za přítomnosti Zn^{2+} se fialové zbarvení roztoku změní na modré, $pD = 5$. U *naftidinu* vzniká červenofialové zbarvení, vhodné i pro kolorimetrii, $pD = 5,8$.

Reakce je vhodná pro dokazování Zn^{2+} za přítomnosti Mg^{2+} , Be^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} a vzácných zemin, většina ostatních kationtů, dávajících nerozpustné kyanoželeznatany, reaguje podobně nebo ruší zásahem do rovnovážných stavů redoxní soustavy.

Při *elektrolyse* alkalických roztoků (4 V) se usazuje na měděné katodě bílý povlak zinku. Rovněž z amoniakálních roztoků lze získat na Pt-katodě pěkné povlaky kovu.

Přímý důkaz: a) Několik kapek vzorku vysrážíme přebytkem 4N-NaOH, sraženinu odstředíme. K roztoku zinečnatanu přidáme několik kapek 1N-KCN a sirníkem sodným srážíme bílý sirník ZnS. Není-li přítomno kadmium, můžeme kyanid draselný přidat přímo ke vzorku a srážet bílý sirník zinečnatý sirovo-díkem nebo sirníkem sodným. Ruší pouze Pb^{2+} , které nutno odstranit jako $PbSO_4$. Sirník ZnS můžeme identifikovat tvorbou Rinmanovy zeleně, sestávající ze směsných krystalků kyslíčnicku zinečnatého a kobaltnatého: Sraženinu sirníku zinečnatého rozpustíme v několika kapkách zřed. kyseliny sírové, přidáme malou kapku velmi zředěného roztoku $Co(NO_3)_2$ a roztok nasajeme do proužku filtračního papíru. Papírek sbalíme ve smotek, který spálíme a potom vyžeháme na platinové lžičce. Za přítomnosti zinku je zbytek zbarven zeleně.

Jednodušší je identifikace ZnS přímým vyžeháním na kyslíčnick ZnO, který je za horka žlutý a po zchlazení zbledá.

b) Zinek oddělíme od ostatních kovů nejprve amoniakem jako rozpustnou amosůl. Filtrát odpaříme do sucha, odkouříme soli amonné a přebytkem hydroxydu sodného oddělíme rozpustný zinečnatan. Roztok dává po okyselení kyselinou octovou bílou sraženinu s Na_2S nebo s $K_4[Fe(CN)_6]$.

60. Kadmium

Kadmium je bílý kov silného lesku, poměrně měkký, lze je krájet nožem, $\rho = 8,64$, b. t. $321,7^\circ C$, b. v. $767^\circ C$. Je kujné i tažné, na vzduchu stálé, hlavní použití má při přípravě nízko tajících slitin (Woodova slitina). Snadno se rozpouští v kyselině dusičné, zvolna ve zřed. kyselině chlorovodíkové a ve zřed. kyselině sírové. Vodu nerozkládá. Je poměrně vzácným prvkem.

Ve sloučeninách je kadmium dvojmocné, kationty Cd^{2+} jsou bezbarvé i v hydratovaném stavu. Soli kademnaté pravidelně provázejí ve stopách soli zinečnaté, s nimiž mají mnoho reakcí podobných. Z komplexních iontů jsou v roztocích nejběžnější bezbarvé ionty $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ a $[CdX_4]^{2-}$. Sirník kademnatý je žlutý, kyslíčnick CdO hnědý, *hydroxyd kademnatý je neamfoterní*.

Reakce Cd^{2+}

1. *Sirovodík* sráží z mírně okyselených roztoků žlutý sirník CdS . Zbarvení sraženiny může být světle žluté až oranžové a hnědé, podle kyselosti roztoků a teploty při srážení. V neutrálních roztocích se za studena sráží světle žlutý koloidní sirník, který prochází filtrem. V kyselých roztocích (1–2 ml 2N-HCl na 10 ml

roztoku) vznikají směsi sirníku a sulfidosolí ($\text{CdS} \cdot \text{CdCl}_2$ aj.), zbarvené žlutě až oranžově, dobře filtrovatelné. V silně kyselých roztocích sraženina sirníku kademnatého již nevzniká. $pD = 5,7$.

Reakce je pro Cd^{2+} velmi charakteristická, žlutý sirník dávají pouze sloučeniny arsenu, ale jen ze silně kyselých roztoků. Ruší však všechny kationty, které dávají v kyselém prostředí barevné sirníky. Selektivnosti se dosáhne jejich maskováním kyanidem.

Sirník kademnatý je ve vodě nerozpustný a stálý vůči vzdušné oxydaci. Snadno se rozpouští ve zřed. teplé kyselině dusičné i ve zřed. kyselině sírové (1 : 5) za varu (*rozdíl od CuS*). Nerozpouští se v sirníku amonném nebo alkalickém (*rozdíl od žlutých sirníků arsenu*). V konc. kyselině chlorovodíkové se však rozpouští již za studena, *ve zřed. kyselině chlorovodíkové se znatelně rozpouští za tepla. Sráží se za přítomnosti kyanidů*, které maskují v roztoku rušící ionty, takže tato reakce je nejužívanější pro dokazování Cd^{2+} .

Sirník kademnatý se liší od jiných sirníků rozpustností v nasyceném roztoku chloridu sodného. Když roztok Cu^{2+} a Cd^{2+} nasatíme chloridem sodným, vysráží se sirovodíkem pouze černý sirník mědi.

2. *Redukcí* se vylučuje z roztoku solí kademnatých kovové kadmium, při redukci *zinkem* v podobě práškovitého kovu. Při redukci *elektrolýsou* v amoniakálním nebo kyselém prostředí (H_2SO_4) se vylučuje při napětí 3 V na katodě lesklé bílé kadmium. Při redukci *tavením se šťavelanem sodným* vzniká lesklé zrcátko kadmia, vroubené hnědým kysličníkem CdO . Tato reakce je velmi vhodná pro dokazování Cd^{2+} [554].

Provedení: Trochu vzorku odpaříme na porcelánové misce do sucha, odparek rozeřeme s trochou šťavelanu sodného a směs vpravíme do malé zkumavky nebo kapiláry z těžko tavitelného skla, kde ji zahřejeme do červeného žáru. Za přítomnosti kadmia vznikne nad taveninou lesklé kovové zrcátko, hnědě olemované. Když po zchladnutí přidáme zrnko síry a znovu zahřejeme, přemění se zrcátko v oranžový sirník CdS , který po zchladnutí zežloutne. Reakci lze provést s odparkem jedné kapky zkoušeného roztoku.

$pD = 4$.

Podobná zrcátka dávají Hg , As , Zn , žádné z nich však není hnědě lemováno, takže nepřekázejí důkazu kadmia. Reakce nemá velké citlivosti, ale je pro kadmium velmi charakteristická.

Další reakce Cd^{2+}

Amoniak sráží nejprve bílou sraženinu zásaditých solí, která se snadno rozpouští v přebytku amoniaku na bezbarvé ionty $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (*rozdíl od Pb^{2+}*).

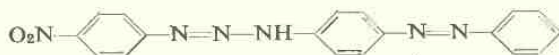
Hydroxyd draselný dává bílou amorfni sraženinu, nerozpustnou v přebytku 2N-KOH (*rozdíl od Zn^{2+} , Pb^{2+}*). Snadno se rozpouští v kyselinách. Mírným žiháním se přeměňuje hydroxyd na hnědý kysličník.

Kyanid draselný sráží jen z velmi koncentrovaných roztoků bílou sraženinu, snadno rozpustnou v přebytku kyanidu draselného jako kyanokademnatan $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$. Z těchto roztoků lze siřníkem sodným srážet žlutý siřník CdS i za přítomnosti mědi, není-li koncentrace kyanidu příliš veliká.

Chloristan amonný sráží amoniakální roztoky solí kademnatých jako bílou krystalickou sraženinu $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$.

Ferroin (dipyridyloželeznatý kation) dává s jodokademnatanem nerozpustnou červenou sůl $[\text{Fe}(\text{dipyridyl})_3][\text{CdI}_4]$. Na filtrační papír dáme kapku neutrálního nebo amoniakálního roztoku vzorku a přidáme kapku roztoku ferroinu, který obsahuje přebytek jodidu draselného. Za přítomnosti Cd^{2+} se utvoří červený prstenec nerozpustné soli jodokademnatanu. Neruší Zn^{2+} .

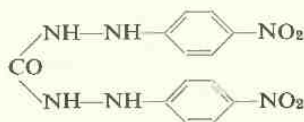
p-Nitrofenyldiazoaminobenzen-*p*-azobenzen, zvaný „cadion“



vybarvuje v alkalickém prostředí hydroxyd kademnatý fialově růžově [167]. Užívá se 0,02% roztoku činidla v alkoholu, který obsahuje 0,02N-KOH. Činidlo se připravuje z *p*-nitranilinu a anilinu [555].

Na filtrační papír dáme kapku neutrálního nebo slabě kyselého roztoku vzorku, kapku 10% roztoku Seignettovy soli, kapku činidla a zalkalisujeme kapkou 2N-NaOH. Za přítomnosti Cd^{2+} přejde fialové zbarvení skvrny v růžové. $pD = 5$. Ruší Ag^+ a soli rtuti, které dávají hnědooranžové sraženiny a Mg^{2+} vybarvováním $\text{Mg}(\text{OH})_2$ na modro, takže zbarvení $\text{Cd}(\text{OH})_2$ není rozeznatelné.

Di-p-nitrodifenylkarbazid



dává se solemi kademnatými po přidání formaldehydu zelené zbarvení až modrou sraženinu neznámého složení [556].

Ke kapce neutrálního roztoku vzorku na desce se přidá kapka 5N-NaOH, kapka 5% roztoku KCN a potom kapka čerstvého 0,1% roztoku činidla v alkoholu. Směs se zbarví hnědě. Když nyní přidáme 3–4 kapky 40% formaldehydu, zbarví se směs fialově, je-li však přítomno kadmium, dostaneme zelené zbarvení a potom modrou sraženinu. Reakci ruší Co^{2+} , Pt^{IV} , které dávají žluté zbarvení, a nadbytek Fe^{3+} nebo sloučenin telurů. $pD = 4$.

Kyselina *p*-nitrofenylarseničná sráží ve slabě kyselém prostředí (kyseliny octové) světle žlutou krystalickou sraženinu, jeví se pod mikroskopem jako shluky obdélkových krystalků. Ruší přítomnost Pb^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} iontů, nevadí však přítomnost Zn^{2+} . $pD = 5,3$ [557].

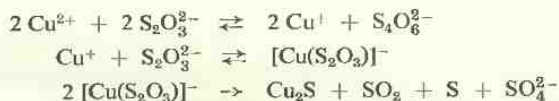
Pro mikroskopickou reakci je vhodný *rhodanortuťnatan kademnatý*, tvořící rhombická prismata na jednom konci pyramidální, na druhém sféricky zakončená. Kapka vzorku se odpaří na podložním sklíčku do sucha, k odparku se přidá kapka činidla tak, aby část odparku zůstala nezvlhčena a ponechá se zvolné krystalisaci. Činidlo $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ se připravuje z 8 g HgCl_2 a 9 g NH_4SCN ve 100 ml vody a před použitím se zředí 1 : 4 vodou. Za přítomnosti stop Co^{2+} vznikají modré, za přítomnosti Cu^{2+} fialové směsné krystalky podobně jako u *rhodanortuťnatanu zinečnatého*.

Důkaz Cd^{2+} vedle Cu^{2+} :

a) Kyanidem draselným zamaskujeme Cu^{2+} a sirníkem sodným vysrážíme žlutý sirník kademnatý. Reakce se daří i při kapkování na papíře, $pD = 5$.

b) Ve slabě kyselém prostředí zredukujeme železem ionty Cu^{2+} a ve filtrátě dokážeme Cd^{2+} sirovodíkovou vodou. Ionty Cd^{2+} se železem neredukují.

c) K roztoku vzorku přidáme tolik kyseliny sírové, aby její koncentrace byla 2N, potom trochu pevného thiosíranu sodného a zahříváme na vodní lázni až do úplného vysrážení sirníku měďného:



Sraženinu odstředíme a kapku roztoku zkoušíme kapkou kyanoželeznatanu draselného. Vznikne-li bílá sraženina, je přítomno kadmium, vznikne-li hnědá sraženina, nebylo oddělení Cu^{2+} dokonalé a nutno přidat další thiosíran sodný.

Filtrát po oddělení Cu^{2+} se sráží sirovodíkem jako CdS [558].

d) Amoniakální roztok vzorku se odpaří do sucha, odparek ovlhčí kapkou zřed. kyseliny chlorovodíkové a znovu odpaří do sucha. Potom se odparek rozpustí v 1 ml vody a přidá se tolik nasyceného roztoku šťavelanu amonného, až intensivně modré zbarvení amosoli měďnaté přejde na světle modré zbarvení oxalátoměďnatanu $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$. Šťavelan kademnatý utvoří bílou sraženinu, která se odstředí, promyje trochu vodou a digeruje se sirníkem sodným na žlutou sraženinu CdS . Oxalátoměďnatan zůstane v roztoku [874].

Poznámka: Postupy b), c), d) dovolují vyřadit z laboratoře roztoky kyanidu draselného.

Přímý důkaz Cd^{2+}

a) Rušící ionty odstraníme redukcí práškovým železem, které neredukuje Cd^{2+} . Ionty Ag^+ a Pb^{2+} lze předem vysrážet chloridem a síranem draselným: Ke 3 ml vzorku přidáme trochu pevného chloridu a síranu draselného, sraženinu oddělíme a přidáme trochu dusičnanu draselného a 0,5 g práškového železa. Po 1 minutovém vaření sraženinu za horka odfiltrujeme, k filtrátu přidáme 2 ml 1N-HCl

a 2 ml čerstvé sirovodíkové vody. Za přítomnosti Cd^{2+} vzniká zvolna žlutá sraženina CdS , $pD = 4,3$. Bílý zákal může způsobit siřník ZnS nebo koloidní síra [783].

b) Můžeme také oddělit Cd^{2+} od četných iontů amoniakem jako rozpustnou amosůl, v roztoku zamaskovat Ni^{2+} , Co^{2+} a Cu^{2+} kyanidem a srážet žlutou sraženinu CdS siřníkem sodným.

61. Rtuť

Rtuť se podstatně liší od ostatních kovů tím, že představuje za obvyčejné teploty stříbrolesklou kapalinu o měřitelné tensi par (při 20°C 0,0013 mm Hg; v 1 m^3 vzduchu nasyceného parami rtuti při 20°C je obsaženo 14 mg rtuti). Rtuť má b. t. -39°C , b. v. 347°C , $h = 13,5956$ (při 0°C). Vůči kyslíku i vodě je za obvyčejné teploty naprosto resistantní. S četnými kovy tvoří snadno kapalné i tuhé slitiny, které označujeme jako amalgamy.

Volnou rtuť můžeme zachytit v podobě amalgamu na proužku zlata nebo stříbra a potom ji z něho oddestilovat. Toho se používá při dokazování rtuťových par ve vzduchu, který se provádí přes zlatou fólii. Rtuťové páry ze vzduchu lze také ztuzit kapalným vzduchem a tak zkoncentrovat. Zkoušený vzduch vedeme několika za sebou zařazenými U-trubicemi, ponořenými do kapalného vzduchu. Ztuzí se vodní pára, kysličník uhličitý i stopy rtuti. Po odpaření kysličníku uhličitého a roztání vody převedeme rtuť do roztoku plynným chlorem [559].

Volnou rtuť ze vzorků snadno vydestilujeme již mírným zahřátím, u amalgamů zahříváme na 100°C . Stopu vzorku v kapiláře mírně zahřejeme a pozorujeme na chladnějších místech zrcátka rtuti. I stopy vydestilované rtuti, nesnadno pozorovatelné, učiníme viditelnými, když do kapiláry dáme zrnko jodu, který přemění rtuť v intenzivně červený nálet HgI_2 .

Když vzorek dáme do kelímčků pokrytého reagenčními papírkami, můžeme unikající páry rtuti dokazovat:

a) Papírek se siřníkem seleničitým zčerná selenidem a siřníkem rtuťnatým. Papírek se připraví nasycením roztokem kyseliny seleničité, exponováním v sirovodíku a vysušením [560].

Trvanlivé papírkami se připraví ponořením filtračního papíru do 2% H_2SeO_3 a vysušením při 100°C . Před použitím se ovlhčí 5% roztokem thioacetamidu a zvolna vysuší do oranžového zbarvení.*)

b) Papírek s vysráženým jodidem mědným se barví parami rtuti červeně [561].

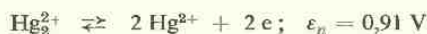
c) Vysušený papírek s chloridem paladnatým zčerná [562].



*) Činidlo lze pokládat za siřník SeS_2 nebo za směsné krystalky síry a selenu. Pro první názor mluví pozitivní jodazidová reakce na dvojmocnou síru, pro druhý debyegramy. Pravděpodobně jde o kombinaci obou možností.

Rtuť se snadno rozpouští v lučavce a vzniká chlorid rtuťnatý. Rozpouští se také v kyselině dusičné a podle koncentrace a teploty vznikají buď soli rtuťnaté, nebo rtuťné. V konc. kyselině chlorovodíkové se rozpouští velmi nepatrně, rovněž ve zřed. kyselině sírové. V konc. kyselině sírové se rozpouští za běžné teploty rovněž málo, lépe za tepla.

Také soli rtuti vykazují jisté zvláštnosti od běžných typů kovových solí. Rozlišujeme dvě řady solí, *rtuťné* s dvojmocným dvojjadrovým kationtem Hg_2^{2+} a *rtuťnaté* s kationtem Hg^{2+} . Při oxidačně redukčních reakcích představují sprzęženou dílčí soustavu:



Snadná je také dismutační přeměna:



Soli rtuťné připravujeme také působením rtuti na soli rtuťnaté.

Reakce Hg_2^{2+}

Soli rtuťné s bezbarvým kationtem Hg_2^{2+} se nejvíce podobají solím mědným a solím stříbrným. Ve vodě je rozpustný dusičnan a chloristan. Jejich hydrolyse na nerozpustné zásadité soli zabráníme dostatečným okyselením odpovídající kyselinou, jejich oxydaci na soli rtuťnaté přidáním několika kapek rtuti. Ostatní soli, zvláště halogenidy rtuťné, jsou ve vodě nerozpustné.

Velmi charakteristickou vlastností solí rtuťných je jejich okamžitá dismutace v alkalickém prostředí na soli rtuťnaté za vylučování temně šedého zákalu rtuti.

Zřed. kyselina chlorovodíková nebo roztoky chloridů dávají bílou, velmi nerozpustnou sraženinu chloridu rtuťného:



Sraženina je nerozpustná i ve zředěných kyselinách, rozpouští se teprve v konc. kyselině dusičné nebo v lučavce. Delším vařením ve vodě šediví rozkladem na rtuť a chlorid rtuťnatý:



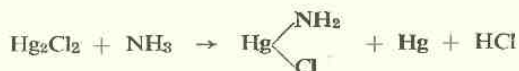
V konc. roztocích alkalických chloridů nebo v chloridu amonném se značně rozpouští za vzniku chlorortuťnatanu $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ a vylučování rtuti.

V konc. kyselině sírové se přeměňuje na síran a chlorid rtuťnatý za vývoje kyslíčnicku siřičitého:



Srážením nerozpustného chloridu se ionty Hg_2^{2+} podstatně liší od Hg^{2+} .

Bílá sraženina chloridu rtuťného při pokropení amoniakem zčerná (odtud název kalomel, καλόν μέλας, krásná černě). Vzniká při tom bílá nerozpustná sraženina amidochloridu rtuťnatého, která je černě vybarvena koloidně rozptýlenou rtuť:



Reakce je velmi citlivá právě pro koloidní rozptýl rtuť na vznikajícím substrátě. Delším stáním, rychleji zahříváním, koloidní rtuť částečně koaguluje a zbarvení šedne.

Při kapkování na desce nebo na papíře přidáme ke kapce vzorku kapku 1N-HCl a 2 kapky 1N-NH₄OH a dostaneme černou až šedou sraženinu. $pD = 4$.

Vylučování rtuť amoniakem nebo alkáliemi je charakteristickou vlastností všech solí rtuťných a dovoluje jejich rozlišování od solí rtuťnatých. V hořejším provedení je reakce nejcitlivější.

Další reakce Hg_2^{2+}

Sirovodík nebo *sírník amonný* dávají černou sraženinu směsí $\text{HgS} + \text{Hg}$, nerozpustnou ve zřed. kyselině dusičné.

Chroman draselný dává červenohnědou amorfni sraženinu, nerozpustnou ve velmi zředěné kyselině dusičné. Povařením vzniká živě červená krystalická sraženina Hg_2CrO_4 . Pod mikroskopem pozorujeme červené krystalky tvaru křížků.

Jodid draselný sráží žlutozelený jodid rtuťný, který se snadno rozkládá:



V přebytku srážedla dostaneme roztok jodortuťnatanu a šedou rtuť:



Dusitan stříbrný redukuje v neutrálním prostředí pouze soli rtuťné, nikoliv rtuťnaté. Na filtrační papír se dá kapka nasyceného roztoku NaNO_2 a kapka 10% AgNO_3 . Vznikne bílá sraženinka AgNO_2 , která pokápnuta roztokem vzorku zčerná za přítomnosti Hg_2^{2+} vyloučenou rtuť. Reakce je rušena pouze přítomností zlata. $pD = 4$ [563].

Je-li vzorek příliš kyselý, rozpouští se vyloučená rtuť a reakce je méně citlivá. V tom případě přidáme po reakci kapku amoniaku.

Rhodanid železitý se redukuje solemi rtuťnými za vzniku soli železnaté a stabilního rhodanortuťnatanu:



Vznik iontů Fe^{2+} lze sledovat reakcí s 1,10-fenanthrolinem, 2,2'-dipyridylem nebo dimethylglyoximem [564] (viz reakce Fe^{2+}).

K 0,5 ml neutrálního roztoku vzorku se přidá kapka 10% roztoku KSCN, kapka 1% FeCl_3 a promíchá. Přebytek Fe^{3+} se odstraní 1–2 kapkami 20% KF nebo 20% kyseliny vinné, přidají se 3 kapky dimethylglyoximu a 4 kapky amoniaku. Za přítomnosti Hg_2^{2+} dostaneme červený roztok o $\text{pD} = 4,7$. Ruší Fe^{2+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Pt^{IV} .

Ostatní reakce Hg_2^{2+} jsou většinou společné Hg_2^{2+} i Hg^{2+} iontům a uvedeme je samostatně.

Přímý důkaz Hg_2^{2+}

Zředěnou kyselinou chlorovodíkovou vzniká bílá sraženina Hg_2Cl_2 , která pokropena amoniakem zčerná.

Reakce Hg^{2+}

Ze solí rtuťnatých jsou ve vodném roztoku ionisovány na ionty Hg^{2+} pouze soli silných kyslíkatých kyselin (dusičnan, chloristan) a fluorid. V roztocích jsou stále do $\text{pH} < 2$, při zmenšení acidity se vylučují jako zásadité soli. Halogenidy, rhodanid a kyanid rtuťnatý jsou v roztoku ionisovány na Hg^{2+} jen v nepatrné míře, jejich ionisace ještě klesá v řadě:



Chlorid rtuťnatý je sice rozpustný, ale v roztocích je ionisován jen velmi málo na ionty Hg^{2+} , takže četné reakce těchto iontů jsou negativní. I bezvodý chlorid rtuťnatý je ve stavu molekulárním, což se projevuje jeho zvýšenou těkavostí (odtud název sublimát). Kyanid rtuťnatý je nejméně ionisovanou sloučeninou a dokonale maskuje ionty Hg^{2+} .

Stále jsou v roztocích komplexní sloučeniny rtuťnaté obecného typu $[\text{HgX}_4]^{2-}$. Naproti tomu amosloučeniny rtuťnaté $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ udržíme v roztoku jen při vysokých koncentracích amoniaku a solí amonných, již zředěním se snadno rozpadají na nerozpustné amidosloučeniny $\text{Hg} \begin{smallmatrix} \text{X}^* \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$, v nichž předpokládáme přímou vazbu skupiny NH_2 na kov. I touto vlastností se rtuťnaté soli podstatně liší od solí jiných dvojmocných kovů.

Souběžnost vlastností solí rtuťných a rtuťnatých můžeme pozorovat v tom, že nerozpustným solím rtuťným odpovídají neionisované soli rtuťnaté.

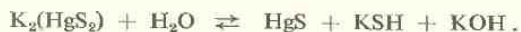
1. *Sirovodík* nebo *sírník amonný* dávají černou sraženinu HgS . V silně kyselém prostředí kyseliny chlorovodíkové vznikají z počátku světlé sraženiny sulfidochloridů (např. $\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{HgS}$), které rychle přecházejí v černou sraženinu sírníku rtuťnatého.

Sírník rtuťnatý patří k nejméně rozpustným sraženinám. Je *nerozpustný i v horké* 2N-HNO_3 , a tak jej můžeme oddělit od všech ostatních sírníků, které se v kyselině

*) Podle rentgenogramů nejde o amidosloučeniny v pravém smyslu, nýbrž o řetězce $-\text{NH}_2^+-\text{Hg}-\text{NH}_2^+-\text{Hg}-\text{NH}_2^+-$ s kovalentní vazbou $\text{Hg}-\text{N}$ a iontovou vazbou halogenidu na řetězce [895].

dusičné vesměs rozpouští. V konc. kyselině dusičné se rozpouští teprve delším vařením, snadno se rozpouští v lučavce, rozkládá se při tom na chlorid rtuťnatý za vyloučení síry.

V sirníku a v polysirníku amonném se sirník rtuťnatý rozpouští jen nepatrně. *Rozpouští se však v konc. roztocích alkalických sirníků* nebo v konc. směsi $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{KOH}$. Touto cestou lze jej oddělit od ostatních sirníků skupiny mědi. Roztoky $\text{K}_2(\text{HgS}_2)$ jsou stále jen v silně alkalickém prostředí, již zředěním vodou hydrolysují za vylučování sirníku rtuťnatého,



Potřeba silně alkalického prostředí je pro praktická dělení málo vhodná.

2. *Jodid draselný* dává nejprve červenou sraženinu HgI_2 , která se rozpouští v přebytku jodidu draselného na $[\text{HgI}_4]^{2-}$. Denigès zkouší na soli rtuťnaté tak, že ke kapce roztoku, který obsahuje 20% KI a 20% KBr, přidá stopu zkoumané látky. Za přítomnosti rtuťnatých solí pozoruje mikroskopem pozvolnou tvorbu granátových krychliček [566].

Roztoky $[\text{HgI}_4]^{2-}$ se neredukují chloridem cínatým. Teprve po zalkalisování alkalickým hydroxydem se vyredukuje cínatanem černá rtuť.

V silně alkalickém prostředí dává jodortuťnatan s amoniakem hnědou sraženinu Nesslerova reakce na amoniak).

Jodortuťnatan se sráží organickými zásadami za vzniku málo rozpustných solí obecného typu $(\text{BH})_2[\text{HgI}_4]$, kde B = organická zásada (chinolin, naftylamin, brucin apod.). Této reakce se často používá pro dokazování organických zásad, zvláště alkaloidů.

3. *Jodid mědný* dává se solemi rtuťnatými za přítomnosti jodidu draselného oranžově červenou sraženinu $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$, stálou ve značně kyselém prostředí [565]. Jde pravděpodobně o vybarvování povrchových vrstev CuI [47].

Provedení: K 1 ml 10% roztoku CuSO_4 se přidá 1 ml 5% KI a tolik 20% siřičitanu sodného, aby se vyloučený jod odbarvil (okyselit několika kapkami 1N-HCl). K suspensi CuI přidáme 1 ml kyselého roztoku vzorku (1N- HNO_3 nebo 1N-HCl). Za přítomnosti Hg^{2+} se bílá sraženina zbarví intensivně oranžově červeně.

$pD = 6$.

Při kapkování na papíře se postupně přidává po kapce roztok KI, Na_2SO_3 , CuSO_4 , 1N-HCl a nakonec kapka kyselého roztoku vzorku. Za přítomnosti Hg^{2+} vznikne oranžově červená skvrna o $pD = 5,8$.

Při kapkování na desce se postupuje podobně, ale užívá se pevného siřičitanu sodného. $pD = 4$.

Reakce je velmi pěkná, reagují ionisované i neionisované soli rtuťnaté (HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$). Ruší pouze Pd^{2+} vznikem temné sraženiny PdI_2 . Oxydační činidla jsou redukována siřičitanem a nepřekážejí.

Další reakce Hg^{2+}

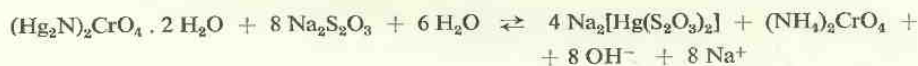
Amoniak sráží i neionisované halogenidy rtuťnaté jako bílou a nerozpustnou sraženinu amidosloučenin obecného typu $\text{Hg} \begin{smallmatrix} \text{X} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$. V konc. roztocích chloridu amonného vzniká bílá sraženina $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, označovaná jako „tavený precipitát“, která se tavením přeměňuje za ztráty chloridu amonného na „netavitelný precipitát“, označovaný také jako „bílý precipitát“: $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$.

Oba precipitáty se snadno rozpouštějí v kyselinách. V konc. roztocích amoniaku za přítomnosti amonných solí vznikají rozpustné amosoli $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$, které se však již zředěním roztoků rozpadají za vylučování precipitátu $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{X}$.

U kyslíkatých solí rtuťnatých jsou rozpustné amosoli trochu stálejší než u halogenidů, rozpadají se však rovněž na nerozpustné oxoamidosloučeniny $[\text{OHg}_2\text{NH}_2]^+$.

Hydroxyd draselný sráží žlutý kysličník HgO , snadno rozpustný v kyselinách. Odfiltrovaný kysličník zahříváním hnědne a potom se rozkládá na rtuť, jejíž kapičky vytvoří proužek na chladnějším místě zkumavky.

Chroman draselný sráží červenohnědou sraženinu HgCrO_4 . Snadno se také tvoří zásadité soli. Přidáním rtuťnaté soli k amoniakálnímu roztoku chromanu draselného vzniká sraženina složení $(\text{Hg}_2\text{N})_2\text{CrO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, která po odfiltrování a promytí uvolňuje z roztoku thiosíranu sodného hydroxyd sodný, takže roztok reaguje alkalicky:



Na každý atom rtuti se uvolní 2 OH^- , takže reakce je vhodná i pro acidimetrické stanovení rtuti.

Rhodanid draselný dává bílou sraženinu $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, rozpustnou v nadbytku srážedla na bezbarvé ionty $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$, které tvoří nerozpustnou sůl zinečnatou $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$. Tato sůl se za přítomnosti stop iontů Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} charakteristicky zbarvuje (směsné krystalky).

2-Isatoxim (α -oxim isatinu) dává se solemi rtuťnatými červenou až červenofialovou sraženinu [567]. Filtrační papír se nasýtí 0,1% roztokem činidla, vysuší a přidá se kapka vzorku. Za přítomnosti solí rtuťnatých červená až červenofialová skvrna o $\text{pD} = 5,5$. Se stoupající kyselostí roztoku se citlivost snižuje, proto přidáváme octan sodný nebo okouříme parami amoniaku. Ruší Bi^{3+} , UO_2^{2+} , které však lze maskovat kapkou roztoku Seignettovy soli.

Fenylhydrazon kyseliny pyrohroznové dává se solemi rtuťnatými modrofialovou sraženinu, vytěpatelnou do organických rozpouštědel. Reakce je velmi selektivní, ruší pouze soli zlata. Při značné citlivosti ($\text{pD} = 6,4$) lze dokazovat Hg^{2+} i za přítomnosti Cl^- , Br^- , SCN^- [568].

Alkalický roztok trypaflavinu dává s Hg^{2+} červenou sraženinu o $\text{pD} = 4,5$ při kapkové reakci [569].

Společné reakce Hg_2^{2+} a Hg^{2+}

Redukce na kov jsou společnými reakcemi Hg_2^{2+} i Hg^{2+} . Při redukci Hg_2^{2+} chloridem cínatým se vylučuje nejprve bílá sraženina kalomelu, která zvolna šedne až

černá vyloučenou rtuť. Zahřátím nebo octanem sodným se přeměna urychluje, zahřátím s konc. kyselinou chlorovodíkovou se sraženina vyjasní, rozptýlená rtuť se přemění v kuličky kovu.



Tato reakce je pro přítomnost solí rtuť v roztoku velmi charakteristická a důležitá. Při kapkování na papíře se používá anilinu, který vytváří vhodné pH reakčního prostředí, takže neruší přítomnost Sb^{3+} . Na papír se dá nejprve kapka vzorku, potom kapka 5% SnCl_2 v 10N-HCl a kapka čerstvě předestilovaného anilinu. Temně hnědá skvrna je pozitivní reakcí na rtuť o $pD = 3,4$ [570]. Ruší soli zlata a stříbra, které dávají rovněž temné skvrny.

Alkalické roztoky jodortuňatanu lze redukovat cínatanem [571]. Překážkou reakce jsou hydroxydy kovů, které nutno předem odfiltrovat, což je spojeno se ztrátami strhováním. Proto byla reakce upravena zamaskováním hydroxydů a redukcí formaldehydem v tomto provedení [572]:

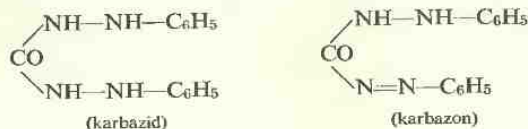
K roztoku okyselenému kyselinou chlorovodíkovou na porcelánové misce se přidá několik krystalků chlorečnanu draselného a zahřívá 2 minuty na vodní lázni. Bez ohledu na sraženinu se přidají 1–2 ml za studena nasyceného roztoku kyseliny vinné, přebytek 10% jodidu draselného a 20% hydroxydu sodného až do zřetelně alkalické reakce. Zakalený roztok se potom vyjasní několika kapkami 5% kyanidu draselného a ke studenému roztoku se přidá několik kapek 40% formaldehydu. Za přítomnosti solí rtuť vznikne šedočerná sraženina.

Oxydace chlorečnanem odstraňuje jiná redukční činidla, která rovněž vedou k redukci na rtuť (AsO_3^{3-} , Fe^{2+} , a jv.).

Při redukci *proučkem mědi* se vyloučí ze slabě kyselých a zředěných roztoků solí rtuť světlý povlak kovu, který při zahřátí zmizí.



Na vyleštěný měděný plíšek dáme kapku slabě kyselého roztoku vzorku a po chvíli omyjeme proudem vody. Za přítomnosti sloučenin rtuť zůstane na plíšku lesklá bílá skvrna amalgamu, která nahřátím mizí. Podobná skvrna stříbra je vůči teplotě stálá, ostatní drahé kovy se vylučují v podobě černého prášku. K redukci lze použít také *zinku, železa* a jiných méně ušlechtilých kovů. Mědi dáváme přednost pro viditelnost povlaku rtuť na červeném podkladě. Při *elektrolyse* s měděnou katodou a platinovou anodou zachytíme na katodě i stopy rtuť, které učiníme viditelnými tak, že katodu vložíme do zkumavky se zrnkem jodu a mírně zahříváme. Na stěnách zkumavky dostaneme dobře viditelný nálet červeného sublimátu HgI_2 .

Difenylkarbazid nebo difenylkarbazon

představují velmi selektivní činidla pro ionty rtuti (Hg^{2+} a Hg_2^{2+}) v kyselém prostředí. Protože karbazon je oxidačním produktem karbázidu a ionty rtuťné jsou redukčním produktem rtuťnatých a obráceně, nelze v tomto redoxním systému rozhodnout, které formy vzájemně reagují za vzniku modrých roztoků. Jako činidla můžeme použít buď karbázidu nebo karbazonu. Modré zbarvení při reakci vznikající (o $pD = 5$) je stále i v prostředí 0,2N- HNO_3 , z vodného roztoku lze je vytřepat etherem, chloroformem nebo sirouhlíkem. Nedisociované sloučeniny rtuti (halogenidy, kyanid, rhodanid) s činidlem nereagují, čehož bylo využito při merkurimetrických titracích [573]. Barevnou reakci dávají s činidlem CrO_4^{2-} , které nutno redukovat kyselinou siřičitou na Cr^{3+} , a MoO_4^{2-} , které třeba maskovat kyselinou šfavelovou. Ruší také soli zlata a vanadu.

Katalytická oxydace hliníku vzdušným kyslíkem za přítomnosti Hg_2^{2+} nebo Hg^{2+} . Na čistém hliníkovém plíšku*) uděláme čárky roztokem vzorku a zvolna vysušíme. Za přítomnosti rtuti se zvolna tvoří na čárkách bílý povlak $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, který roste až do výšky 1 cm. Když povlak setřeme, utvoří se po chvíli znovu. $pD = 8$. Ruší soli arsenu, které vylučují povlak kovu [574].

Přímý důkaz: K roztoku vzorku přidáme chlorid cínatý, aciditu otupíme octanem sodným a mírně zahřejeme. Za přítomnosti solí rtuti vznikne bílá sraženina kalomelu, která zvolna šedne až zčerná vyloučenou rtutí.

Ionty Hg^{2+} vedle Hg_2^{2+} zjistíme, když vysrážíme roztokem chloridu sodného Hg_2Cl_2 a zkusíme reakci chloridu cínatého ve filtrátě po sraženině.

62. Skupina B, Al, Ga, In, Tl

Bor a hliník bývají zařazovány jednak k podskupině Sc, Y, La, Ac, jednak k podskupině Ga, In, Tl. Obě podskupiny tvoří nejstálější trojmocné sloučeniny a bývají označovány jako prvky trojmocných alkalických zemin.

Ve skupině B, Al, Ga, In, Tl je hydroxyd boritý již vyslovenou, i když velmi slabou kyselinou, hydroxyd thalitý vyslovenou zásadou. Hydroxydy ostatních prvků této skupiny jsou amfoterní.

$\text{B}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Ga}(\text{OH})_3$	$\text{In}(\text{OH})_3$	$\text{Tl}(\text{OH})_3$
slabá kyselina	amfoter	amfoter	slabý amfoter	zásada

*) Hliníkový plíšek čistíme alkoholem, etherem a potom skelným papírem.

Bor a hliník jsou nejobecnější prvky této skupiny. Bor připomíná svými kovalentními vazbami sousední uhlík a křemík, borany tvoří řetězce s trojmocným borem (B_2H_6 , B_4H_{10}) blízké silanům. Snadná tvorba kovalentních vazeb vede k odlišným reakcím boru od reakcí ostatních prvků III. skupiny. Reakce sloučenin hliníku jsou blízké reakcím podskupiny Sc, Y, La, Ac a byly již popsány v rámci této podskupiny (kap. V. 16).

Ostatní prvky této skupiny jsou poměrně velmi vzácné, jejich reakce se podobají reakcím hliníku. Podstatně se odlišují od sloučenin hliníku charakteristickým *barvením plamene*. Pouze thalium tvoří stálé sloučeniny jednomocné s kationtem Tl^+ , jehož reakce se podobají reakcím Pb^{2+} . Tím se thalium liší od ostatních prvků této skupiny, které tvoří jen trojmocné sloučeniny.

V kovovém stavu jsou Ga, In a Tl lesklé a měkké, mají nízké b. t. a stálé jsou en v suché atmosféře. I v tom jsou podstatně rozdílné od hliníku a boru.

63. Bor

Krystalický bor je černošedý, velmi tvrdý, $h = 2,33$, vysokého b. t. $2300^\circ C$. Vzhledem i chemickými vlastnostmi se nejvíce podobá křemíku. Vařením s konc. kyselinou dusičnou přechází na kyselinu boritou, tavením s peroxydem sodným na boritany.

Rozkladem boridů kovů kyselinami vznikají borany (B_2H_6 , B_4H_{10}), které jeví příbuznost se silany. Halogenidy boru ve vodě okamžitě hydrolysuji na kyselinu boritou, z nich pouze fluorid boritý může tvořit s kyselinou fluorovodíkovou poměrně stálou kyselinu fluoroboritou, HF_4 , jejíž soli s aniontem BF_4^- jsou stálé i ve vodném prostředí. Slouží k odmaskování $[FeF_6]^{3-}$, $[AlF_6]^{3-}$. Fluoroboritany KBF_4 , $RbBF_4$, $CsBF_4$ jsou málo rozpustné a jejich krystalky jsou vhodné pro mikroskopické reakce.

Nekovové vlastnosti boru vedou k tomu, že se v přírodě i ve vodných roztocích setkáváme hlavně s kyselinou boritou a solemi od ní odvozenými. Kyselina boritá tvoří šupinkovité, lesklé krystalky, poněkud rozpustné ve vodě, lépe za tepla. Ve vodných roztocích je velmi slabou kyselinou o $pK \doteq 10$:



Sušením při $100^\circ C$ přechází v bílý prášek kyseliny metaborité HBO_2 , při vyšších teplotách v kyseliny polyborité, z nichž je důležitější kyselina tetraboritá $H_2B_4O_7$, jejíž sodnou solí je známý borax. Při vysokých teplotách přecházejí polyborité kyseliny ve sklovinu vysokomolekulárního kyslíčnicku boritého, který má podobné vlastnosti jako křemenné sklo. Ve vodě se kyslíčnick boritý i polyborité kyseliny rozpouštějí za vzniku kyseliny borité, jejíž reakce jsou pro nás nejdůležitější.

Při odpařování kyselých roztoků téká kyselina boritá s vodní parou. Proto při zahušňování roztoků nutno vždycky přejít do alkalického prostředí.

Vodné roztoky alkalických boritanů mají silně zásaditou reakci. Tavenina alkalických boritanů představuje boraxové sklo, které se čtenými kysličníky kovů snadno vybarvuje (boraxové perličky).

Peroxyboritany (MeBO_3) reagují ve vodném roztoku jako boritany a současně jako peroxyd vodíku:



Nerozpustné jsou peroxyboritany hořčíku a zinku.

Reakce kyseliny borité

Fluorid boritý BF_3 , který snadno vzniká působením kyseliny fluorovodíkové na bezvodé boritany, je bezbarvý dusivě páchnoucí plyn, ve vodě okamžitě se rozkládající na kyselinu boritou (analogie s SiF_4). Reakce slouží k oddělení kyseliny borité ze vzorku i k jejímu důkazu. Odparek vzorku smícháme s pevným fluoridem vápenatým a po přidání konc. kyseliny sírové zachytíme uvolněný BF_3 ve visuté kapce vody jako H_3BO_3 , jejíž reakce potom zkoušíme. Křemičitany reagují zcela analogicky, ale zákal kyseliny křemičité v kapce vody není rozpustný v teplé vodě jako zákal kyseliny borité.

Kyselina boritá barví plamen zeleně. Tato vlastnost přísluší volné kyselině borité, a proto musíme boritany před zkoušením v plameni ovlhčit kapkou kyseliny sírové. Ve spektru plamene pozorujeme dvě intenzivní čáry 548,1 a 519,3 m μ . U špatně rozložitelných vzorků smícháme trochu pevné látky s fluoridem draselným a několika kapkami konc. kyseliny sírové na kaši, kterou zkoušíme na barvení plamene.

Tvorba těkavých esterů kyseliny borité je důležitou reakcí kvalitativní a užívá se jí často pro oddělení kyseliny borité od ostatních minerálních látek. Methylester je bezbarvá kapalina o b. v. 66°C; má podobně jako ethylester ovocnou vůni a barví plamen intenzivně zeleně.



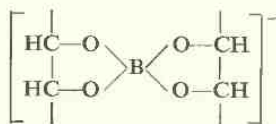
Hlavní podmínkou esterifikace je podle hořejšího schématu odstranění vody, aby byl rovnovážný stav posunut směrem k tvorbě esteru. Reakce se provede takto:

Zalkalisovaný vzorek se odpaří na porcelánové misce do sucha, odparek se dokonale vysuší, přidá se 5–10 ml alkoholu a po stěně misky několik kapek konc. kyseliny sírové. Směs se opatrně promíchá, a potom zapálí. Za přítomnosti boritanů pozorujeme zelené zbarvení plamene. Často převládá z počátku sodíkové zbarvení a zelené zbarvení těkavého esteru zjistíme teprve před koncem spalování, když opatrným máváním ruky plamen ohýbáme. (Pozor na přítomnost ClO_3^- !).

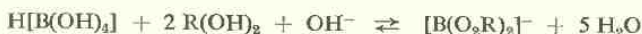
Přítomnost fluoridů ztěžuje reakci tvorbou kyseliny fluoroborité. V tom případě použijeme methylalkoholu a provedeme esterifikaci podle Böttgera ve zkumavce

uzavřené zátkou a opatřené dvěma trubičkami (na způsob stříčky), kterými vyfukujeme páry alkoholu a esteru do plamene.

Mannit nebo *glycerin* i jiné organické sloučeniny se skupinami $-\text{CH}(\text{OH})-$ $-\text{CH}(\text{OH})-$ zvyšují aciditu roztoku boritanů tvorbou komplexního aniontu typu:



Při vzniku těchto aniontů se spotřebují OH^- ionty roztoku, takže se jeho acidita zvětšuje [815]:



Roztok vzorku zneutralisujeme na fenolftalein tak, aby se indikátor právě zbarvil červeně. Potom přidáme konc. roztok mannitu nebo glycerinu podobně neutralisovaný na fenolftalein. Za přítomnosti boritanu se roztok odbarví. Podobně indikuje změnu pH roztoku bromthymolová modř, jejíž zelená forma přejde za přítomnosti boritanu ve žlutou. $\text{pD} = 5,5$ [748]. Podobně reagují GeO_3^{2-} a IO_4^- . Reakce mannitu je výraznější než reakce glycerinu.

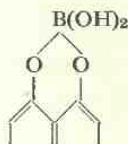
Kurkumový papírek ovlhčený kyselinou boritou (boritanem + HCl) se zbarví po vysušení červenohnědě, alkáliemi zbarvení zezelená. Alkálie barví papírek také hnědě, ale toto zbarvení při okyselení zmizí. Zr^{IV} a Ti^{IV} reagují podobně jako kyselina boritá, hnědé zbarvení se však alkáliemi nemění, nezelená. Reakci kyseliny borité ruší oxidační činidla. $\text{pD} = 6,4$ [749].

Při *dokazování kyseliny borité ve vodách* pomocí kurkumového papírku odpaříme vzorek okyselený zřed. roztokem kyseliny fosforečné a několika kapkami konc. kyseliny chlorovodíkové na vodní lázni až do sucha. Odparek se zkouší v roztoku kyseliny fosforečné kurkumovým papírkem a vznikají velmi pěkná zbarvení i za přítomnosti $0,3 \mu\text{g H}_3\text{BO}_3$. Kyselina fosforečná dovoluje odpařování i na vodní lázni, a tím zlepšuje metodiku zdlouhavého odpařování při mírné teplotě, kterou připouští samotná kyselina chlorovodíková. Kyselinu fosforečnou nutno předem zkoušet na přítomnost kyseliny borité [747].

Hydroxyanthrachinony dávají s kyselinou boritou v konc. kyselině sírové barevné změny, jejichž podkladem je pravděpodobně tvorba cyklických esterů.

Alkalický vzorek se odpaří v kelímku nebo na porcelánové misce do sucha a odparek se pokápně 0,05% roztokem *1-hydroxyanthrachinonu* v konc. kyselině sírové. Žluté zbarvení činidla přejde za přítomnosti kyseliny borité v červené. Podobně oranžové zbarvení *purpurinu* přejde ve vínově červené, fialové zbarvení *chinalizarinu* v modré [180, 184], červené roztoky *karmínu* nebo *kyseliny karmínové* v modro-

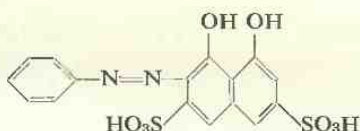
fialové [750] apod. Reakci dávají všechny anthrachinony, u nichž jsou předpoklady pro vznik sloučenin obecného typu:



Citlivosti těchto reakcí jsou řádově $pD \pm 6$. Ruší přítomnost oxidačních činidel, fluoridů a dusičnanů.

Barevné změny dávají *1-aminoanthrachinony* (1,4-diamino a 2-nitro-1-aminoderiváty [182]). Také *1,1'-dianthrind* (1,1'-dianthrachinoylamin) mění v konc. kyselině sírové zelenožluté zbarvení do modrého [751].

o-Difenoly a *peri-difenoly* splňují rovněž předpoklady pro tvorbu cyklických esterů kyseliny borité. Prakticky se používá barevných změn jejich azosloučenin, např. *chromotropu 2B* (kyselina *p*-nitrobenzenazochromotropová), který dává barevný přechod z modrofialového do modrozeleného zbarvení [184], *chromotropu 2R* (kyselina benzenazochromotropová),



jehož slabě červené zbarvení přechází do modrého až modrofialového o $pD \pm 4,1$ [143]. Ruší oxidační činidla, thiosirany, nadbytek jodidů a barevné ionty.

Barevné reakce dávají také *flavony* (morin [754], pentamethylkvercetin [755]) v prostředí bezvodého acetonu.

Z *fluorescenčních reakcí* kyseliny borité je výrazná reakce *benzoinu* [753]. Ke kapce vzorku v mikrokelímku se přidá kapka 0,6N-NaOH a opatrně odpaří do sucha. Po zchladnutí se odparek ovlhčí kapkou vody, přidá se kapka alkoholu a 2 kapky 0,5% roztoku benzoinu v alkoholu. V u. f. světle pozorujeme intenzivní zelenavě bílou fluorescenci [892]. Tato selektivní reakce dovoluje dokazovat stopy boru v uranu, který zamaskujeme kapkou komplexanu. Z aniontů ruší F^- , $C_2O_4^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ a CrO_4^{2-} . Poslední dva možno redukovat siřičitanem. Rušící kationty lze odstranit srážením kyslíčnickem zinečnatým, k filtrátu přidáme EDTA a KCN, čímž zamaskujeme všechny rušící kationty s výjimkou Cu^{2+} .

Fluorescenční reakci s kyselinou boritou dává také *resacetofenon* (2,4-dihydroxyacetofenon) v prostředí bezvodé kyseliny octové a sirupovité kyseliny fosforečné [756].

Stopy boru lze v některých případech oddělit extrakcí *tetrafenylarsoniumfluoroboritanu* $[(C_6H_5)_4AsBF_4]$ chloroformem [1004].

64. Gallium

Gallium, které bylo předpověděno Mendělejevem jako ekaaluminium, je velmi vzácný prvek. Ve stopách je v blejnech zinkových a v technickém hliníku, kam se dostává z bauxitu. Stopy galia byly zjištěny také v kaolinech a v železných rudách.

Jako kov je nesnadno přístupné, podobá se hliníku, ale je měkké, b. t. 30°C, b. v. 1700°C. Použití našlo při plnění speciálních teploměrů.

Ve sloučeninách je trojmocné s bezbarvými ionty Ga^{3+} , které reagují podobně jako Al^{3+} (tvoří kamence, hydroxyd je amfoterní), při některých reakcích také jako Zn^{2+} . Sloučeniny Ga^{II} (GaCl_2) nejsou dosud spolehlivě prostudovány, velmi snadno se oxydují na Ga^{III} a zdá se, že představují smíšené soli galno-galitě v souhlase se známými solemi thalia v téže podskupině periodické soustavy.

Kvalitativně se zjišťuje hlavně jiskrovými spektry, která vykazují dvě intenzivní fialové čáry: 294,4 a 287,4 m μ . Těkávé soli *barví plamen světla fialově*, ve spektru je čára 417,2 m μ .

Chemické reakce Ga^{3+} jsou vesměs podobné reakcím Al^{3+} . Rozdíl je pouze v tom, že hydroxyd $\text{Ga}(\text{OH})_3$ se rozpouští již v konc. amoniaku a vařením roztoků se opět vylučuje. Chlorid galitý lze extrahovat z prostředí 6N-HCl etherem a tak jej oddělit společně s chloridem železitým od hliníku. S vínany, šťavelany vznikají při pH = 9–11 stabilní komplexy $[\text{Ga}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3]^{3-}$ nebo $[\text{Ga}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, které dovolují katexem v NH_4 -cyklu oddělit gallium od zinku, který zůstává ve stavu amokationtu zinečnatého [872].

Hexakynoželeznanat draselný sráží i v silně kyselém prostředí (33% HCl) bílou sraženinu $\text{Ga}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, pD = 5,4. Podobně reaguje indium, dávající sraženinu $\text{KIn}_5[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4$ [575].

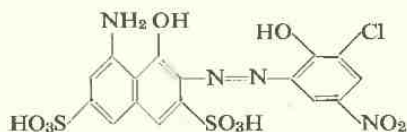
Kupferron (6% roztok) sráží Ga^{III} z prostředí 10–20% H_2SO_4 podobně jako Fe^{III} , Nb^{III} , Ta^{III} , Ti^{IV} , Zr^{IV} , Ge^{IV} , a VV. Lze však touto reakcí dělit Ga^{III} od Al^{III} a Zn^{II} , sraženinu vyžít na kysličník, který určíme spektrálně.

Morin dává s galiem i indiem podobnou fluorescenci jako se solemi hliníty. Rozdíl je v tom, že fluorescence galia nemizí přidáním fluoroboritanu a fluorescence india nemizí přidáním fluoridu sodného, což dovoluje rozpoznat přítomnost těchto sloučenin za přítomnosti hliníku, jehož fluorescence těmito činidly zhasí [576]. *Chromové modře* dávají s Ga^{3+} podobnou fluorescenci jako s Al^{3+} (viz reakce Al^{3+}).

Formylhydrazon resorcyldaldehydu dává modrou fluorescenci [1044].

Stopy galia v bauxitech byly určovány podle žluté fluorescence *hydroxychinolátu* galitého, extrahovaného do chloroformu [577]. *Rhodamin B* dává s Ga^{3+} v prostředí 6N-HCl červené roztoky, které po vytřepání do benzenu mají oranžovou až červenofialovou fluorescenci, pD = 6. Rušící ionty lze odstranit redukcí chloridem titanitým. Důležité je, že při reakci neruší Al^{3+} [781].

„Gallion IREA“



je *o,o'*-dihydroxyazobarvivo, vznikající kopulací H-kyseliny s diazoniovou solí 2-amino-4-nitro-6-chlorfenolu. Dává s Ga^{3+} při $\text{pH} = 2,4\text{--}3,4$ změnu zbarvení z malinově červeného do blankytně modrého [896]. Barevné reakce dávají při různém pH i jiné ionty. Reakce se stává selektivní pro určování Ga^{3+} v minerálech, když z roztoku vzorku ve zřed. kyselině chlorovodíkové (1 : 1) odstraníme rušící Fe^{3+} a Cu^{2+} přidáním chloridu hydroxylamonu a thiosíranu sodného, potom okyselíme konc. kyselinou chlorovodíkovou a Ga^{III} vytřepeme do amylalkoholu (dělení od Al^{3+}). Extrakt zalkalisujeme amoniakem, vytřepeme do vody a po úpravě pH na 3,2 přidáme 0,1% roztok činidla ve vodě.

Novějším činidlem této skupiny je „*lumigallion IREA*“ ((2,2',4'-trihydroxy-5-chlor-)-1-azo-1-benzen-3-sulfonová kyselina), dávající s Ga^{3+} při $\text{pH} = 2,0\text{--}2,4$ oranžově červenou luminiscenci, vytřepatelnou do *iso*amylalkoholu [942]. Užívá se 0,01% roztoku činidla ve vodě.

Také jiná *o,o'*-dihydroxyazobarviva dávají s Ga^{3+} barevné reakce [1005]. *Sulfonaftolazoresorcin* dává červenou fluorescenci o značné citlivosti [1006], vhodnou pro určování stop galia v bauxitech.

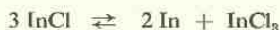
Přímý důkaz: Spektrálně, hlavně srovnáváním plamenného a jiskrového spektra.

65. Indium

Indium je rovněž vzácný prvek, vyskytující se ve stopách v rudách zinkových, wolframových i v pyritech. Odtud se dostává do technického zinku, který obsahuje až 0,1% In. Vlastnostmi připomíná hliník, je však měkké (píše na papír), b. t. 156°C a méně těkávé.

Ve sloučeninách je indium hlavně trojmocné, v roztocích tvoří bezbarvý kation In^{3+} , dávající bílý gelovitý hydroxyd $\text{In}(\text{OH})_3$ amfoterní povahy, ale rozpustný teprve v konc. roztocích alkalických hydroxydů. Málo rozpustné soli tvoří komplexní ionty $[\text{InF}_6]^{3-}$ a $[\text{In}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$.

V nižších mocnostvích je indium v roztocích velmi nestálé, rychle se oxyduje na In^{III} . Zdá se, že i soli indnaté, připravené v pevném stavu (InCl_2), představují smíšené soli In^{I} a In^{III} . Chlorid indný je zbarvený červeně a ve vodě se okamžitě rozkládá na indium a chlorid inditý:



Podobný rozklad byl pozorován u bezbarvého InCl_2 :



Ve vodných roztocích se proto setkáváme se sloučeninami In^{III} .

Velmi charakteristickou vlastností sloučenin india je *barvení plamene modrofialově*. Ve spektru pozorujeme *intenzivní indigově modrou čáru 451,1 m μ* (odtud název) a slabší fialovou čáru 410,2 m μ . Jiskrové spektrum je již bohaté čarami a hlavní čáry 325,6 a 303,9 m μ se snadno zaměňují s některými čarami Al, Cr, Mn, což může vést k omylům. Spolehlivě lze prokázat přítomnost In v zinku a v solích zinečnatých polarograficky, ba dokonce i v preparátech velmi příbuzného galia, které má půlvlnový potenciál značně negativnější než In [578].

Reakce In^{3+} se nejvíce podobají reakcím Al^{3+} .

Sirovodík však sráží z neutrálních nebo slabě kyselých roztoků (pH 3–4) žlutý siřník In_2S_3 , snadno rozpustný ve zřed. kyselině chlorovodíkové, připomínající svým zbarvením i vlastnostmi siřník kadmia. *Siřník amonný* sráží amorfni bezbarvý hydroxyd $\text{In}(\text{OH})_3$ jako u hliníku.

Kyanoželeznatan draselný dává bílou sraženinu $\text{KIn}_5[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4$, která je v kyselině chlorovodíkové rozpustnější než odpovídající sůl galia.

Rhodanid amonný za přítomnosti *urotropinu* dává charakteristické růžové krystalky tvaru křížků až hvězdiček, vhodné pro mikroskopii. Ruší Co^{2+} [579].

Mikroskopicky můžeme dokázat In^{3+} vedle Al^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , které je často provázejí, redukcí neutrálních roztoků chloridů čistým zinkem. Po přidání úlomku předestilovaného čistého zinku se indium okamžitě vylučuje v jehlicích kvadratické soustavy o konstantních úhlech 90° . Podobné krystalky dávají cín a olovo. Když promyté jehlice pokápneme kyselinou dusičnou, utvoří cín bílou sraženinu SnO_2 , indium a olovo se rozpustí [769].

Alizarin, *chinalizarin*, „*stilbazo*“, *morin* a jiná organická činidla reagují s In^{3+} podobně jako s Al^{3+} . Fluorescence inditě soli morinu však nezháší přidáním fluoridu sodného [576].

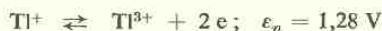
Přímý důkaz In^{3+} : Spektrálně nebo polarograficky.

66. Thalium

Thalium je měkký kov podobný olovu, lze je krájet. Na řezné ploše je silně lesklé, rychle se však pokrývá ochrannou vrstvičkou kysličníků. Při ohýbání vrže jako cín. Má $h = 11,8$, b. t. $302,5^\circ\text{C}$, b. v. 1460°C . Používá se v pájkách pro vyšší teploty. Je jedovaté jako olovo a způsobuje vypadávání vlasů. Snadno se rozpouští v kyselině dusičné, nesnadno v kyselině chlorovodíkové (nerozpustný chlorid).

Ve sloučeninách je thalium jednomocné a trojmocné. Soli thalné se podobají solím olovnatým, v roztocích tvoří bezbarvý kation Tl^+ . *Hydroxyd thalný* $\text{Tl}(\text{OH})$ je rozpustný ve vodě a představuje silnou zásadu. Soli silných kyselin vykazují v roztoku neutrální reakci, jsou většinou rozpustné, s výjimkou halogenidů (rozpustný je pouze TlF), azidu TlN_3 , siřníku Tl_2S a chromanu Tl_2CrO_4 .

Soli thalitě tvoří roztoky s bezbarvými ionty Tl^{3+} jen v silně kyselém prostředí, snadno hydrolysuji. Hydroxyd $\text{Tl}(\text{OH})_3$ je červenohnědá amorfni sraženina *neamfoterní* povahy, obdoba hydroxydu železitého. Snadno se tvoří také komplexy obecného typu $[\text{TlX}_4]^-$ a $[\text{TlX}_6]^{3-}$. Soli thalitě mají silně oxydační vlastnosti, snadno se redukují na soli thalné:



Velmi charakteristickou vlastností sloučenin thalia je *barvení plamene smaragdově zeleně*. Hlavní široká zelená čára viditelného spektra $535,0 \text{ m}\mu$ je velmi blízká čáře

barya 534,7 m μ , je však mnohem intenzivnější. Reakce je velmi citlivá a *spektroskopický důkaz* thalia patří k nejspolehlivějším.

V roztocích dokazujeme hlavně ionty Tl^+ .

Reakce Tl^+

Zředěná kyselina chlorovodíková dává bílou sraženinu $TlCl$, málo rozpustnou ve vodě a ve zředěných kyselinách, lépe rozpustnou v horké vodě. Podobá se sraženině chloridu olovnatého a vylouží se s ní společně horkou vodou ze sraženiny nerozpustných chloridů (při 100°C se rozpouští 0,12 g $TlCl$ ve 100 ml H_2O). V roztoku se oddělí olovo vysrážením síranu olovnatého zřed. kyselinou sírovou a ve filtrátu zůstane rozpustnější síran thalný, který dokážeme jodidem draselným. Ochlazením horkých nasycených roztoků $TlCl$ se vylučují bílé krystalky, pod mikroskopem tvaru krychlíček. $pD = 4,9$.

Jodid draselný sráží žlutý jodid thalný, velmi nerozpustný. Reakce je citlivá, $pD = 5,6$. Sraženina se nerozpouští v roztocích thiosíranu (*rozdíl od AgI a PbI_2*). Za přítomnosti Hg^{2+} se použije přebytku jodidu draselného, který přemění Hg^{2+} na $[HgI_4]^{2-}$, za přítomnosti Pb^{2+} a Ag^+ se sraženina digeruje s thiosíranem a nerozpustný zbytek (TII) oddělí.

Když k roztoku vzorku přidáme EDTA, sráží se jodidem pouze TII a AgI [59]. Rovněž vlnanem a kyanidem lze maskovat rušící ionty a reakce se stává selektivní pro Tl^+ . Jodid thalný lze překrystalovat z horké vody v podobě žlutých hvězdovitých krystalků, vhodných pro mikroskopický důkaz.

Sirovodík dává černou sraženinu Tl_2S jen v neutrálních roztocích.

Sírník amonný dává rovněž černou sraženinu Tl_2S , v nadbytku činidla nerozpustnou.

Chroman draselný dává žlutou sraženinu Tl_2CrO_4 , špatně rozpustnou ve zředěných kyselinách (za studena). Z kyselých roztoků se sráží oranžový dvojchroman $Tl_2Cr_2O_7$. Srážení $Tl_2Cr_2O_7$ ze zřed. kyseliny sírové je kvantitativní a dovoluje čtená dělení [1007]. Vařením s konc. kyselinou chlorovodíkovou se dvojchroman thalný rozpouští a při chladnutí roztoku se vylučují rumělkově červené krystalky.

Kyselina chloroplaticitá dává bledě oranžovou sraženinu Tl_2PtCl_6 , nerozpustnou ve studené vodě. Z horkých a kyselých roztoků se vylučují žlutavé oktaedrické krystalky, vhodné pro mikroskopii.

Chlorovou vodou v kyselém prostředí se oxydují soli thalné na světle žluté soli thalité, které dávají s alkalickým hydroxydem hnědou sraženinu $Tl(OH)_3$. Soli thalité jsou v roztocích nestálé, snadno hydrolysuji a redukuji se na stálější soli thalné. Halogenidy thalité se samovolně rozpadají na thalné za uvolnění halogenů.

Kyanoželezitan draselný oxyduje v alkalickém roztoku soli thalné a vylučuje se hnědá sraženina $Tl(OH)_3$.

Kyselina molybdátosforečná $H_8[P(Mo_8O_{10})_4]$ dává s Tl^+ žlutou sraženinu, která po přidání kyseliny bromovodíkové přechází v modrý roztok. Při oxydaci na Tl^{3+} vzniká redukcí molybdenová modř. Reakční mechanismus je složitější, ale provedení je jednoduché. Na filtračním papíře se ke kapce slabě kyselého roztoku vzorku přidá kapka nasyceného roztoku kyseliny molybdátosforečné a kapka 50% kyseliny bromovodíkové. Za přítomnosti thalia vznikne modrá skvrna o $pD = 5$ [580]. Ruší Hg_2^{2+} , Fe^{2+} , Sb^{3+} , které reagují podobně.

Alkalické jodovizmutitany dávají s Tl^+ červenou sraženinu. Reakce se stává selektivní pro Tl^+ , když rušivý vliv Fe^{3+} , Ce^{4+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pt^{IV} , As^V , Sb^V odstraníme přidáním nasyceného roztoku thiosíranu sodného: Ke kapce vzorku přidáme kapku 0,4% roztoku dusičnanu vizmutitého v 20% kyselině dusičné, kapku 10% jodidu draselného a potom kapku nasyceného roztoku thiosíranu sodného. Za přítomnosti Tl^+ červená sraženina o $pD = 4,7$ [581]. Ruší sloučeniny selenu a teluru, které dávají černou sraženinu.

Dipikrylamin je selektivním činidlem pro Tl^+ ve skupině nerozpustných chloridů. Dává červenou sraženinku, nerozpustnou po vyloučení ve zřed. kyselině dusičné. Podobně reagují K^+ , NH_4^+ , Rb^+ a Cs^+ , nereagují však Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} . Vzorek se za studena vysráží zřed. kyselinou chlorovodíkovou, sraženinka chloridů se filtruje přes papír, promyje alkoholem a pokápně činidlem. Po vysušení a pokropení 0,1N- HNO_3 vznikne za přítomnosti $TlCl$ červená skvrna [582].

Při mikroskopické reakci pozorujeme oranžové čtyřúhelníčky se zaokrouhlenými rohy a příčnými pruhy [583].

V nasyceném roztoku chloridu sodného jeví Tl^+ při ozáření intenzivním světlem rtuťové lampy o $\lambda 257,3 \text{ m}\mu$ modrou fluorescenci o $pD = 7,7$ [584].

Thiomočovina dává v roztocích okyselených 2N- $HClO_4$ bílou krystalickou sraženinu; reakce je velmi selektivní [585].

Mikroskopicky dávají soli thalné s jodidem sodným a chloridem cesným charakteristickou sraženinu [586], s kyselinou pikrolonovou žluté krystalky [587].

Zinek redukuje roztoky solí thalných až na kov.

Soli thalné jsou ve vodném roztoku nestálé. Vznikají při odpaření solí thalných s lučavkou nebo při oxydaci kyselých roztoků Tl^+ chlorovou vodou. Elektrolysou kyselých roztoků solí thalných se vylučuje na anodě hnědý kyslíčnfk Tl_2O_3 , který vzniká také energickými oxydacemi solí thalných v alkalickém prostředí. Sloučeniny thalné oxydují *benzidin* na benzidinovou modř. S roztokem *methylvioleti* dávají fialově modrou krystalickou sraženinu [897, 931], vytřepatelnou do benzenu: Ke kapce roztoku solí thalné v mikrozkuhavce se přidá kapka bromové vody, její přebytek se odstraní několika krystalky kyseliny sulfosalicylové, roztok se okyslí 2 kapkami konc. kyseliny chlorovodíkové a přidají se 2 kapky 0,2% vodného roztoku činidla. Vytřepáním do 0,2 ml benzenu dostaneme za přítomnosti thalia fialově modrý roztok, $pD = 6$. Podobně reagují pouze Hg^{II} , Au^{III} , Sb^{III} , Mo^V . Jde pravděpodobně o vznik solí typu $BH[TlCl_4]$. *Rhodamin B* (0,05% roztok) dává se solemi thalitými v prostředí konc. kyseliny chlorovodíkové fialově červené zbarvení, jevíci po vytřepání do benzenu intenzivní fluorescenci [909]. Jde o reakci podobného typu jako předešle. Podobně reagují soli galité. Rušící ionty (Ag^+ , Sb^{3+} , Hg^{2+}) lze odstranit redukcí měděným drátkem při zahřátí a oddělením vyloučených kovů.

Přímý důkaz Ti^+ : Spektroskopicky a reakcí s jodidem draselným, který dává sraženinu TiI , nerozpustnou v thiosíranu sodném a vylučující se i za přítomnosti EDTA.

67. Skupina C, Si, Ge, Sn, Pb

Typické prvky *uhlík* a *křemík* se liší od ostatních prvků skupiny schopností utvářet elektronovou strukturu vzácných plynů jak ztrátou, tak příbráním 4 elektronů. Velké množství sloučenin, které tvoří uhlík, a jejich zvláštní vlastnosti vedou k samostatnému odvětví chemie sloučenin uhlíku a v menší míře i chemie sloučenin křemíku. V elementárním stavu jsou velmi vzdorné vůči kyselinám, grafitický uhlík se nemění při rozpouštění slitin železa v kyselinách a zůstává jako nerozpustný zbytek. Špaluje se na kysličník uhličitý teprve žháním při vysoké teplotě a v proudu kyslíku.

Ve skupině Ge, Sn, Pb vzrůstá pozitivnost od germania k olovu a v obrácené řadě vzrůstá stabilita hydridů MeH_4 , které jsou nejlabilnější u olova.

Ve sloučeninách jsou čtyřmocné a dvojmocné. U uhlíku a křemíku převládá čtyřmocenství s kovalentními vazbami. Chloridy MeCl_4 jsou kapaliny molekulární struktury. Germanium tvoří nejstálější germaničitany, podobné křemičitanům. Sloučeniny germanaté jsou nestálé. U cínu možno mluvit o rovnovážných stavech mezi sloučeninami cínatými a cíničitými, u olova převládají v roztoku iontové sloučeniny Pb^{2+} . Kysličníky CO_2 , SiO_2 , GeO_2 , SnO_2 jsou kyselé povahy, hydroxydy $\text{Sn}(\text{OH})_2$ a $\text{Pb}(\text{OH})_2$ jsou amfoterní.

Při odpařování křemičitanů s konc. kyselinou chlorovodíkovou se vylučuje nerozpustný kysličník SiO_2 , při rozpouštění germania, cínu nebo jejich slitin v kyselině dusičné se vylučují nerozpustné kysličníky GeO_2 a SnO_2 , kdežto při rozpouštění olova v kyselině dusičné dostaneme roztok dusičnanu olovnatého. Olovo se podstatně liší od ostatních prvků skupiny také nerozpustností síranu a malou rozpustností chloridu olovnatého ve vodě.

68. Uhlík

Uhlík je ve svých modifikacích grafitu nebo démantu prvek za obyčejné teploty velmi nereaktivní a také nerozpustný ve vodě i v kyselinách. Reaktivním se stává teprve při vysokých teplotách a spaluje se v atmosféře kyslíku až na kysličník uhličitý, při nedokonalém přístupu kyslíku na kysličník uhelnatý.

Grafit se spaluje i v silně oxydačním plameni jen nesnadno a vyžaduje energické žhání v proudu kyslíku. Také uhlíkatá paliva, antracit a koks, se spalují jen pomalu a po vyjmutí z plamene dále nehoří, kdežto černé a hnědé uhlí hoří po zapálení samovolně dále. Při žhání v baničce dávají antracit a koks jen nepatrný destilát, kdežto uhlí značný.

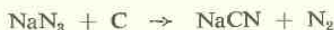
Zásadně lze však uhlík ve všech formách i sloučeninách za vhodných podmínek zoxydovat až na kysličník uhličitý.

Za vysokých teplot se slučuje uhlík i s kovy a vznikají karbidy. Jedna skupina karbidů se rozkládá již vodou na hydroxydy a uhlovodíky:



Druhá skupina karbidů těžkých kovů představuje velmi tvrdé a nerozpustné sloučeniny, které musíme rozkládat tavením s uhličitánem sodným.

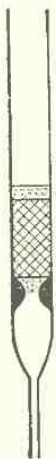
Uhlík ve všech jeho formách i sloučeninách (včetně karbidů a organických sloučenin) dokážeme tavením s *azidem sodným* na kyanid sodný, který je vůči teplotě v tavenině velmi stálý a snadno se převede v berlínskou modř [735].



Stopu vzorku (méně než 1 mg) promícháme s 10násobným množstvím azidu sodného a v mikrozkuhavce opatrně zahříváme až do protavení směsi. Po zchladnutí přidáme kapku vody, kapku roztoku síranu železnatého a po chvíli okyselíme zřed. kyselinou sírovou. Jde-li o látku s obsahem uhlíku, dostaneme berlínskou modř. Obtíže působí pouze těkavé sloučeniny uhlíku a explosivnost azidu.

Místo azidu sodného můžeme k tavení použít směsi kovového *sodíku* a pevného *síranu amonného*. Sodík však musí být pro tento účel přechováván pod nízkovroucím petroletherem, který při sušení rychle a kvantitativně vyprchá [867].

V *organických sloučeninách* poznáváme přítomnost uhlíku již podle jejich hoření při zapálení plamenem. Pouze v ojedinělých případech musíme dokazovat *kysličník uhličitý*, vznikající při jejich spalování. Látku smícháme s desetinasobným množstvím vyžíhaného práškovitého *kysličníku měďnatého* a směs žiháme v malé, těžkotavitelné zkuhavce. Spalné plyny vedeme trubičkou do roztoku hydroxydu barnatého, chráněného před působením vzdušného kysličníku uhličitého vrstvičkou parafinového oleje. Kysličník uhličitý vyvolává bílý zákal BaCO_3 . Ruší přítomnost síry, která se spaluje na kysličník siřičitý, dávající zákal BaSO_3 . Rušení lze odstranit vedením spalných plynů roztokem jodu nebo peroxydu vodíku, které oxydují kysličník siřičitý.



Obr. 41. Trubička pro katalytické spalování organických látek podle Körbla.

Körblova-Přibílova metoda katalytického spalování organických sloučenin dovoluje současné dokazování všech složek včetně uhlíku a vystačí s 0,1–1 mg vzorku [806]. Katalysátor se připraví zahřátím pevného manganistanu stříbrného ve zkuhavce až do rozkladu, který potom postupuje samovolně a vznikne objemná, pórovitá černá hmota katalysátoru, představující pravděpodobně kysličník manganický aktivovaný stříbrem [807].

Stopa zkoušené látky se rozetře s asi 50 mg katalysátoru a směs se vsype do filtrační trubičky s malou vložkou vyžíhaného asbestu a shora upevní malou vrstvičkou asbestu (obr. 41). Mírným zahřátím směsi malým plamenem při vodorovné poloze trubičky se organická sloučenina zoxidyje. Vzniklý kysličník uhličitý se potom z trubičky ve svislé poloze vytlačí stisknutím shora nasazené hadičky nebo balónku do roztoku hydroxydu barnatého, který se zakalí.

Dokonalého spálení všech organických sloučenin se dosáhne s *aktivovaným kysličníkem* Co_2O_3 , který se připraví protřepáním 15 g asbestu a 10 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ v 50 ml vody, přidá se několik kapek amoniaku a odpaří. Odparek se vyžihá při 500–600°C [1008]. Postupuje se podobně jako při spalování s CuO . Nový Večeřův katalysátor je však universálnější než CuO a dovoluje dokonalou oxydaci skoro všech organických sloučenin i v kvantitativní analýse, kde se dobře osvědčuje.

Také tavením 1–2 g vzorku s *práškovitým hořčíkem* lze dokazovat uhlík v organických i minerálních sloučeninách. Vzniká karbid hořčíku, který se potom rozkládá zřed. kyselinou chlorovodíkovou na allylen; ten dává s Ilosvayovým činidlem ($\text{CuCl} + \text{HCl}$) červenavé až žluté zbarvení nebo s amoniakálním roztokem CuCl fialové zbarvení [808]. Sirovodík nutno předem odstranit alkalickým roztokem peroxydu vodíku, arsenovodík roztokem chloridu rtuťnatého.

Za zmínku stojí ještě metoda tavení vzorku s *amidochloridem rtuťnatým* nebo se směsí $\text{HgO} + \text{NH}_4\text{Cl}$ (1:5), při níž přechází uhlík ve snadno dokazatelný kyanovodík [1009].

69. Kysličník uhelnatý

Kysličník uhelnatý vzniká všude tam, kde jde o nedokonalé spalování uhlíku. Je to velmi jedovatý, bezbarvý a nepáchnoucí plyn, lehčí než vzduch ($h = 0,967$). takžc plní místnosti shora. Nesnadno se kondensuje, nerozpouští se ve vodě ani v roztoku alkalických hydroxydů, neadsorbuje se aktivním uhlím. Při zapálení hoří modravým plamenem na kysličník uhličitý (modravé plaménky v topeništích). Snadno difunduje rozžhavenou litinou.

Kysličník uhelnatý je důležitou výhřevnou složkou svítiplynu, generátorového a vodního plynu. Nejvíce neštěstí způsobuje svou jedovatostí ve svítiplynu a při nesprávném topení, zvláště ve starším typu litinových kamen.

Amoniakální roztok chloridu měďného absorbuje kysličník uhelnatý, dokonaleji při nižších teplotách a vyšším tlaku. Vzniká adiční sloučenina o poměru 1 Cu : 1 CO, zahřátím roztoku nebo evakuací lze získat zpět kysličník uhelnatý. Ruší přítomnost kyslíku. *Roztoky chloridu měďného v kyselině chlorovodíkové* absorbují rovněž kysličník uhelnatý, absorpční schopnost je poněkud menší než v amoniakálních roztocích, ale nepřekáží kyslík. V kyselém prostředí se předpokládá vznik karbonylu $\text{CuCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, který je méně rozpustný v kyselině chlorovodíkové než chlorid měďný (vznik $\text{H}[\text{CuCl}_2]$), a proto se karbonyl sráží při nasycení roztoku kysličníkem uhelnatým.

Kysličník uhelnatý redukuje roztok *chloridu paladnatého* až na kov. Roztok se barví nejprve žlutě, potom hnědě a nakonec zčerná. Pro detekci ve vzduchu se užívá

papírků nasycených chloridem paladnatým, které v atmosféře s kyslíčkem uhelnatým žloutnou až zčernají. Citlivost papírkové reakce není dostatečná. I malá množství kyslíčku uhelnatého jsou při delším vdechování velmi škodlivá organismu a reagenční papírek nám nepatrné koncentrace neindikuje. Podobně reagují jiné redukující plyny, vodík, sirovodík, některé uhlovodíky, redukující rovněž chlorid paladnatý.

Amoniakální roztoky *dusičnanu stříbrného* se zaváděním kyslíčku uhelnatého redukují na černé stříbro. Ruší redukční činidla.

Roztok MnO_4^- se odbarvuje kyslíčkem uhelnatým za přítomnosti Ag^+ iontů jako katalysátoru. Činidlo se musí čerstvě připravit smícháním 1 ml roztoku A a 20 ml roztoku B:

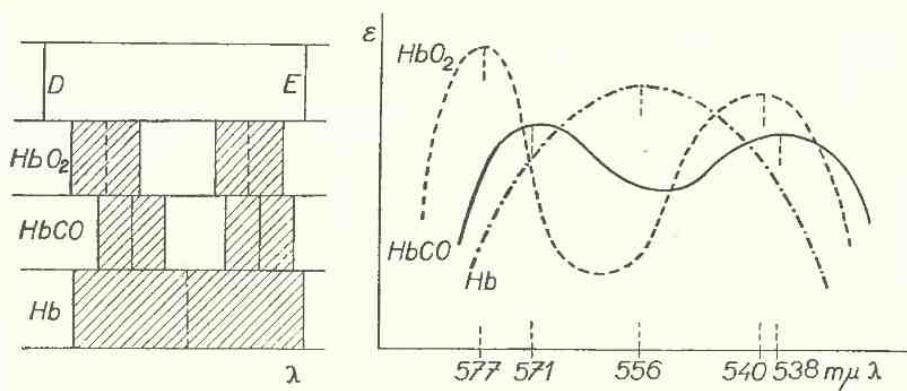
Roztok A: 1 g $KMnO_4$ a 50 ml konc. HNO_3 v 950 ml vody.

B: 3 g $AgNO_3$ ve 100 ml vody.

Ke směsi se před použitím přidá ještě 1 ml konc. HNO_3 a 50 ml vody a provádí se zkoušený vzduch. Za těchto podmínek je reakce velmi citlivá, podobně však reagují všechny redukující plyny.

Shora popsané reakce mohou úpravou a prováděním dostatečného množství zkoušeného plynu dosáhnout značné citlivosti, nejsou však selektivní pro kyslíček uhelnatý. Proto stále mají význam starší *reakce hemoglobinová a oxydace kyslíčkem jodičným*, i když nemohou být chloubou analytické chemie.

Hemoglobinová zkouška. Defibrinovaná čerstvá krev se zředí vodou 1 : 100, zfiltruje a roztokem se provádí zkoušený plyn. Kyslíček uhelnatý se váže jako karboxyhemoglobin ($HbCO$), který je stabilnější sloučeninou než oxyhemoglobin



Obr. 42. Absorpční spektra hemoglobinu (Hb), karboxyhemoglobinu ($HbCO$) a oxyhemoglobinu (HbO_2).

(HbO_2). V absorpčním spektru pozorujeme dva absorpční pruhy mezi Fraunhoferovými D a E čarami (λ_{max} 569 a 538 $m\mu$). Svou polohou se podstatně nerozlišují od podobných pruhů oxyhemoglobinu (λ_{max} 577 a 540 $m\mu$), který je ve vzorku vždycky přítomen. Rozdíl je ve stálosti obou sloučenin vůči redukčním činidlům. Když k 1 ml

roztoku přidáme 1–2 kapky 1% roztoku dithioničitanu sodného ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) v 1% amoniaku nebo 1–2 kapky sirníku amonného, zredukuje se během 10–15 minut stání oxyhemoglobin, jeho pruhy ze spektra zmizí a na jejich místě se objeví široký Stockesův pruh (Hb). Karboxyhemoglobin je k redukčním činidlům stálější, a zůstane-li dřívejší pruhy znatelné, můžeme soudit na přítomnost karboxyhemoglobinu.

Protože oxyhemoglobin je vždycky přítomen, ztemní pole mezi oběma pruhy redukcí ve všech případech. Obsahuje-li zředěný roztok aspoň 10–20% karboxyhemoglobinu, zůstává pole mezi oběma pruhy znatelně jasnější a zkušený pracovník dovede podle něho hrubě odhadnout i obsah karboxyhemoglobinu.

Pro správné provedení této zkoušky je třeba:

1. Pokud možno nasytit zředěný roztok krve kyslíčnickem uhelnatým.
2. Redukční roztok musí být čerstvě připraven a po jeho přidání nesmí se roztokem krve míchat, aby nenastala vzduchem zpětná oxydace hemoglobinu na oxyhemoglobin.
3. Roztok krve musí být čerstvý, částečně rozložená krev obsahuje hematin, který po redukcí vykazuje rovněž dva pruhy, i když jiné polohy a tvaru.

U roztoků krve nasycených kyslíčnickem uhelnatým můžeme zkoušet stálost jejího jasné červeného zbarvení přidáním 2,5% roztoku tanninu nebo 0,1% CuSO_4 , nebo 20% $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ a kyseliny octové, nebo 10% SnCl_2 . Při všech těchto zkouškách se jasné červené zbarvení karboxylované krve podstatně nemění, kdežto krev bez karboxyhemoglobinu zhnědne. Stabilita karboxyhemoglobinu se projevuje i při zahřívání roztoku krve na 55°C; po 5 minutách se vysráží pouze oxyhemoglobin, kdežto karboxyhemoglobin zůstává v roztoku a filtrát je po oddělení sraženiny zbarven červeně, bez karboxyhemoglobinu jen žlutavě. Tyto zkoušky nemají velkou citlivost a nemohou nahradit zkoušku spektroskopickou.

Oxydace kysličníku uhelnatého kyslíčnickem jodičným probíhá v prostředí dýmavé kyseliny sírové a při reakci se uvolňuje značné množství tepla:



Směs dýmavé kyseliny sírové a kysličníku jodičného se zachytí na zrněném silikagelu ve skleněné trubičce a provádí se zkoušený plyn. Při malých koncentracích CO se směs barví zeleně, při větších koncentracích pozorujeme uvolněný jod a směs se silně zahřívá. Reakce je selektivní pro CO, když zkoušený plyn zbavíme organických redukcujících sloučenin vedením přes aktivní uhlí.

Pro odstranění kysličníku uhelnatého ze vzduchu se užívá filtrů ze směsi aktivních kysličníků, např. 50% MnO_2 , 30% CuO , 15% Co_2O_3 , 5% Ag_2O , nebo 60% MnO_2 a 40% CuO o vhodné zrnitosti, kterou se oxyduje na CO_2 .

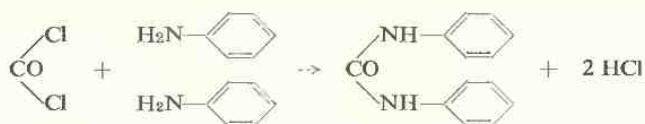
V analýze plynů absorbujeme kysličník uhelnatý v roztocích chloridu měďného v amoniaku nebo v kyselině chlorovodíkové. Jeho vazba v roztoku je volná, takže zahřátím roztoků jej opět regenerujeme v nezměněném stavu. Touto cestou lze oddělit kysličník uhelnatý z plyných směsí. Spalujeme ho vedením se vzduchem přes

žhavenou platinovou houbu v křemenné kapiláře na kysličník uhličitý, který absorbujeme hydroxydem sodným, a z objemové kontrakce soudíme na množství kysličníku uhelnatého.

70. Fosgen

Karbonylchlorid, nazývaný fosgen, je bezbarvý, těžký plyn ($h = 3,46$) mdlého zápachu (jako hniající seno), velmi toxický a zákeřný. Při b. v. 8°C se snadno zkapalňuje. Užívá se ho při organických syntesách. Obchodní preparáty jsou 20% roztoky fosgenu v toluenu.

Spolehlivou reakcí k jeho dokazování je tvorba málo rozpustné *difenylmočoviny* při zavádění do roztoku předestilovaného anilinu:



Uvolněná kyselina chlorovodíková se váže přebytečným anilinem. Činidlem je nasycený roztok anilinu ve vodě, který pro zcitlivění reakce nasatíme difenylmočovinou. Zkoušený plyn vedeme nejprve trubicí s vatou napojenou jodidem draselným a vysušenou, která váže volné halogeny a uvolněný jod zadrží v zadní části náplně trubice, potom malou promývačkou s roztokem činidla, které se za přítomnosti fosgenu kalí bílou sraženinou.

Difenylmočovina tvoří bílé jehličkovité krystalky o b. t. 235°C . Lze ji také charakterisovat spektrofotometricky v u. f. oblasti [774].

Fenylhydrazin reaguje s fosgenem za přítomnosti Cu^{2+} a vznikají červenofialové roztoky [736]; tvoří se pravděpodobně difenylkarbazid, reagující s Cu^{2+} .

71. Kysličník uhličitý

je bezbarvý plyn těžší než vzduch ($h = 1,529$), snadno se ztužuje v bílou, sněhu podobnou hmotu, která se za běžné teploty přímo vypařuje v plyn bez přechodu přes kapalně skupenství.

Ve vodě se rozpouští a vznikají roztoky kyseliny uhličitě. Při 14°C a tlaku 1 atm se rozpouští 1 objem kysličníku v 1 objemu vody. Z vody nasycené pod tlakem kysličníkem uhličitým perlí bublinky kysličníku při přechodu k nižšímu tlaku nebo k vyšší teplotě.

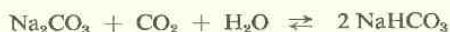
Kysličník uhličitý se kvantitativně absorbuje v alkalických roztocích, vznikají uhličitany.

Zaváděn do roztoku *hydroxydu barnatého* vylučuje bílou sraženinu uhličitanu barnatého:



V alkalickém roztoku *methylalkoholátu sodného* vylučuje objemnou bílou sraženinu (methyluhličitanu sodného) [767]. Činidlo se připraví rozpuštěním 1 g Na v 50 ml CH_3OH .

V roztoku *uhličitanu sodného* se kysličník uhličitý absorbuje a vzniká kyselý uhličitan sodný:



Když použijeme velmi zředěného roztoku uhličitanu, zbarveného kapkou fenolftaleinu červeně, odbarví se při zavádění kysličníku uhličitého. Podobně však reagují jiné plyny kyselé povahy.

Velmi zředěné červenohnědé koloidní *roztoky* $(\text{UO}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ se odbarvují zaváděním kysličníku uhličitého, vzniká karbonátokomplex uranylu. Tato reakce je selektivní i citlivá, lze dokazovat až $4 \mu\text{g CO}_2$.

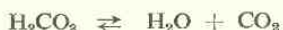
Všechny tyto reakce jsou proveditelné buď při zavádění zkoušeného plynu do roztoku činidel, nebo v kapičkách činidel na tyčince vsunuté do atmosféry kysličníku uhličitého při rozkladu uhličitanů.

Reakce CO_3^{2-}

Kyselina uhličitá je předpokládána ve vodných roztocích kysličníku uhličitého, které vykazují slabě kyselou reakci. Ionisuje do dvou stupňů:

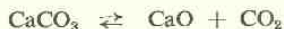


Z roztoku není isolovatelná, snadno se rozkládá na vodu a kysličník uhličitý:



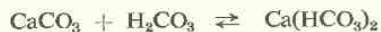
Známe soli obou stupňů, normální Me_2CO_3 i kyselé MeHCO_3 . Normální uhličitaný jsou nerozpustné ve vodě, s výjimkou alkalických. Všechny uhličitaný se snadno rozkládají minerálními kyselinami za prchání kysličníku uhličitého.

Alkalické uhličitaný (s výjimkou Li_2CO_3) jsou stále i v žáru, ostatní se žháním rozkládají na kysličníky za prchání kysličníku uhličitého:



Uhličitan vápenatý krystaluje v drobných rhomboedrech, *uhličitan strontnatý* tvoří sféroidní krystalky, při vylučování z horkých roztoků krátké jehličky.

Z kyselých uhličitanů jsou ve vodě rozpustné také soli alkalických zemin, vznikají působením kyseliny uhličitě na normální uhličitaný:



Jejich roztoky jsou velmi nestálé, snadno vylučují normální uhličitany za prchání kyslíčnicku uhličitého (krasové zjevy).

Kyselé uhličitany alkalických kovů jsou stále v pevném stavu. Jsou snadno rozpustné ve vodě, v roztoku se však zvolna rozkládají na normální uhličitany. Proto jen čerstvé roztoky neobsahují normální uhličitany a mají slabě zásaditou reakci o $\text{pH} \approx 8,4$.

Při zvýšené teplotě se kyselé uhličitany i jejich roztoky snadno rozkládají na normální alkalické uhličitany a reakce roztoku se stane silně alkalická. Na tom můžeme založit rozpoznávání kyselého uhličitany sodného a kontrolu jeho čistoty. Preparát rozpustíme ve vodě a přidáme kapku fenolftaleinu, který zůstane bezbarvý. Považením roztok zčervená utvořeným uhličitánem sodným. Barví-li fenolftalein roztok červeně již za studena, je preparát částečně rozložen.

Kyseliny rozkládají snadno uhličitany a při tom prchá kyslíčník uhličitý, roztok šumí. Rozklad uhličitánů postupuje snadno již zředěnými kyselinami. Unikající kyslíčník uhličitý zachytíme na tyčince s visutou kapkou $\text{Ba}(\text{OH})_2$, která se zakalí, nebo jej zavádíme trubičkou do roztoku hydroxydu barnatého. Bublínky plynu se obalují za přítomnosti kyslíčnicku uhličitého bílou vrstvičkou uhličitany barnatého; brzy se utvoří bílá pěna a sraženina, snadno rozpustná ve zřed. kyselinách.

Některé jiné anionty (SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , CN^-) uvolňují kyselinami plyny, které rovněž kalí roztok hydroxydu barnatého, a tím ztěžují poznávání uhličitánů. Přítomnost těchto plynů se nejčastěji prozrazuje jejich charakteristickým zápachem. V tom případě se rozkládá vzorek kyselinou octovou a unikající plyny se promývají roztokem jodu, který absorbuje SO_2 , H_2S , HCN , a potom se teprve zavádějí do roztoku $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Sirovodík a kyanovodík lze také zachytit kyselým roztokem dusičnanu stříbrného. Jsou-li kromě uhličitánů přítomny pouze kyanidy, postačí přidat ke vzorku dvojnásobné množství roztoku chloridu rtuťnatého, který utvoří nedisociovaný $\text{Hg}(\text{CN})_2$, nerozkládající se kyselinou octovou. Za přítomnosti CN^- , NO_2^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ a S^{2-} můžeme maskovat CN^- solí rtuťnatou a ostatní rušící ionty oxidovat manganistanem draselným. Ke vzorku přidáme nejprve Hg^{2+} a MnO_4^- až do trvalého zružovění roztoku. Potom okyslíme zřed. kyselinou sírovou a unikající CO_2 zkoušíme visutou kapkou roztoku $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Nejjednodušeji odstraníme rušící ionty oxidací, když k 1 ml vzorku přidáme několik kapek *kyseliny chromsírové*, která oxyduje rušivé ionty na netěkavé sloučeniny, a z roztoku prchá pouze kyslíčník uhličitý. Chromsírová kyselina pro tento účel se připravuje rozpuštěním 10 g K_2CrO_4 ve 100 ml $2\text{N-H}_2\text{SO}_4$.

Kyslíčník uhličitý můžeme také dokazovat odbarvováním roztoku uhličitany sodného, zbarveného fenolftaleinem, nebo odbarvováním roztoku hexakynoželesnatanu uranly (viz reakce CO_2).

Chlorid rtuťnatý sráží v roztoku normálních uhličitánů červenohnědou sraženinu zásadité soli ($\text{HgCO}_3 \cdot 3\text{HgO}$). Kyselé uhličitany dají z počátku jen bílý zákal, a teprve po delší době, nebo rychleji považením roztoku, se vylučuje červenohnědá sraženina.

Ionty CO_3^{2-} *vedle* HCO_3^- *dokazujeme tak, že nejprve vysrážíme chloridem vápenatým nerozpustnou sraženinu* CaCO_3 , *kterou odstrádíme, a v roztoku se nalézající* $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ *vysrážíme amoniakem také jako* CaCO_3 .

72. Organické kyseliny

Z organických karbonových kyselin se v kvalitativní analýse minerálních látek často užívá kyseliny octové, šťavelové, vinné a jejich soli, jednak pro úpravu pH roztoků, jednak jako maskovacích činidel. Je proto nutné znát základní reakce těchto kyselin.

Reakce CH_3COO^-

Kyselina octová patří mezi slabé kyseliny, alkalické octany reagují ve vodném roztoku zásaditě. Z roztoku octanů okyseleného kyselinou sírovou lze vydestilovat charakteristicky páchnoucí kyselinu octovou. Rovněž při roztírání odparku s konc. kyselinou sírovou nebo s pevným kyselým síranem alkalickým (NaHSO_4) se prozrazuje přítomnost octanů zápachem kyseliny octové. Zápach se stává zřetelnější při ovlhčení odparku kapkou vody a novém roztírání v třence. Za přítomnosti SO_3^{2-} přidáme několik zrněk KMnO_4 , za přítomnosti S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SCN^- , CN^- , Cl^- , ClO^- přidáme ještě trochu síranu stříbrného a promísíme, čímž vážeme rušivé plyny, zastírající poznání zápachu kyseliny octové.

Dusičnan stříbrný sráží jen koncentrované roztoky octanů. Bílá sraženina octanu stříbrného se při zahřátí rozpouští a při chladnutí krystaluje v lesklých jehličkách. Je snadno rozpustná ve zřed. kyselině dusičné.

Soli železité dávají s roztokem octanů červené zbarvení, stálé v neutrálním nebo v alkalickém prostředí. Vznikají komplexní acetátosoli železité. Okyselením se červené roztoky odbarvují. Zahřátím se roztoky acetátosolí rozkládají za vylučování hnědé sraženiny hydroxydu železitého, po zchladnutí se sraženina znovu rozpouští a roztok zčervená.

Dusičnan lanthanitý dává za přítomnosti octanu s jodem v amoniakálním prostředí modré zbarvení [758]. Zdá se, že jde o adsorpci jodu na zásaditý octan lanthanu nebo o povrchovou reakci jodu.

Ke kapce vzorku přidáme kapku 5% roztoku dusičnanu lanthanitého, kapku 0,01N roztoku jodu a kapku 1N amoniaku. Za přítomnosti octanu pozorujeme po několika minutách vznik modrého až modrohnědého zbarvení o $pD = 3,4$. Ruší SO_4^{2-} a PO_4^{3-} , které nutno předem odstranit jako soli barnaté, halogenidy pouze zeslabují zbarvení.

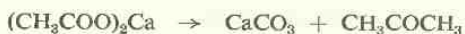
Kysličník arsenitý dává tavením s pevným octanem odporně páchnoucí kakodyl. Asi 1 ml vzorku odpaříme na porcelánové misce do sucha, odparek promícháme se stejným množstvím kysličníku arsenitého a zvolna zahříváme na síťce. Za přítomnosti octanu je před zuhelnatěním vzorku cítit pronikavý zápach kakodylu.

Alkohol v prostředí konc. kyseliny sírové tvoří s kyselinou octovou ester ovocné vůně:



Poněvadž jde o esterifikaci, při níž voda podporuje reakci opačného směru, musí být octan vysušen a použito konc. kyseliny sírové.

Suchou destilací octanu vápenatého vzniká aceton, který v alkalickém roztoku *o*-nitrobenzaldehydu vyvolá modré zbarvení indiga [759]. (Bayerova synthesa indiga).



Pevný vzorek se promíchá s trochou uhličitanu vápenatého nebo roztok se odpaří s uhličitanem vápenatým do sucha. V rozkladné baničce se mírným žiháním uvolní aceton, který na filtračním papíře, ovlhčeném roztokem *o*-nitrobenzaldehydu v 2N-NaOH, způsobí modré zbarvení. Při malé koncentraci acetonu vzniká směsné zbarvení zelené (žluté činidlo + indigo), které přejde v čistě modré po okyselení kapkou zřed. kyseliny chlorovodíkové. Jde v podstatě o reakci methylketonické skupiny acetonu $\text{CH}_3\text{CO}-$.

Reakce je vhodná pro rozlišování kyseliny octové od vyšších karbonových kyselin, jejichž vápenaté soli dávají vyšší ketony, které netvoří s alkalickým roztokem činidla indigo.

Reakce $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

Kyselina šťavelová tvoří vápenatou sůl, nerozpustnou ve vodě i ve zřed. kyselině octové. Na této reakci je založeno dělení a dokazování šťavelanů. Sraženina vzniká i sádrovou vodou (*rozdíl od vlnanů*).

Roztok vzorku okyselený kyselinou octovou vysrážíme chloridem vápenatým, sraženinu, která z běžných aniontů může obsahovat hlavně $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ a F^- , odstředíme, promyjeme horkou vodou a rozpustíme ve zřed. kyselině sírové. Za přítomnosti šťavelanu odbarvuje roztok za tepla MnO_4^- , kdežto fluoridy manganistan neobarvují.

Když sraženinu šťavelanu vápenatého vysušíme, promícháme v kelímku s malým množstvím *difenylaminu* a sirupovitého kyslíčnicku fosforečného, který uvolňuje kyselinu šťavelovou, dostaneme po mírném zahřívání malým plamenem taveninu, z níž po zchladnutí vyloužíme alkoholem modrý roztok *difenylaminové modři* [760]. Reakce je vlastní kyselině šťavelové. Jde-li o její identifikaci, postačí k utvoření difenylaminové modři mírné tavení odparku s pevným difenylaminem (bez P_2O_5). Kyselina mravenčí, octová, vinná, citronová aj. tuto reakci nedávají, takže můžeme dokazovat kyselinu šťavelovou i za jejich přítomnosti.

Redukčních schopností kyseliny šťavelové můžeme využít při této reakci: Na filtrační papír dáme kapku zředěného roztoku manganistanu, která vytvoří hnědou skvrnu jemně rozptýleného kyslíčnicku MnO_2 . Když skvrnu pokápneme kapkou benzidinu v kyselině octové, dostaneme intenzivně modrou skvrnu benzidinové

modři, která se okamžitě odbarvuje kapkou vzorku obsahujícího šfavelan nebo jiné redukovadlo. Jde o obecnou redukční reakci, která odlišuje kyselinu šfavelovou od jiných karbonových kyselin s menší redukční schopností.

Roztok *benzidinu* v kyselině octové dává ve slabě kyselém prostředí ($\text{pH} = 4-5$) bílou sraženinu šfavelanu, která po přidání *octanu měďnatého* zhnědne utvořením nerozpustného komplexu $[\text{Cu}(\text{benzidin})_n]\text{C}_2\text{O}_4$. Podobně reagují siřičitany za vzniku $[\text{Cu}(\text{benzidin})_n]\text{SO}_3$, neruší však anionty jiných organických kyselin [776]:

K 1 ml 0,5% roztoku benzidinu v 5% kyselině octové se přidá 1 ml neutrálního nebo slabě kyselého roztoku vzorku, potom 1 ml 0,2N octanu měďnatého a zahřívá na vodní lázni. Za přítomnosti $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ vznikne hnědá sraženina, $\text{pD} = 3,8$. Podobná sraženina siřičitanu se odbarvuje peroxidem vodíku (oxydace na SO_4^{2-}), kdežto sraženina šfavelanu se nemění.

Při kapkování dáme na papír kapku 1% roztoku benzidinu v 5% kyselině octové, kapku vzorku, kapku 0,2N octanu měďnatého a pozorujeme vývoj hnědé skvrny. Reakci dává i sraženina šfavelanu vápenatého.

Reakce $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$

Kyselina vinná je středně silná dvojsytná dihydroxykyselina, často používaná k maskování iontů těžkých kovů.

Když odparek vzorku obsahujícího vinany zahříváme s *konc. kyselinou sírovou*, pozorujeme hnědnutí a vývoj kyslíčnicku uhelnatého (hoří modravým plamenem) a kyslíčnicku siřičitého, který vzniká redukcí kyseliny sírové.

Vínan barnatý je špatně rozpustný ve vodě, snadno v kyselině octové.

Vínan stříbrný tvoří bílou sraženinu, rozpustnou v amoniaku. Amoniakální roztoky se zahřátím rozkládají za vylučování stříbra. Pěkné stříbrné zrcátko dostaneme několikaminutovým zahříváním roztoků na vodní lázni, když nepoužijeme velkých přebytků amoniaku. Podobně reagující arsenitany nutno předem odstranit sirovodíkem.

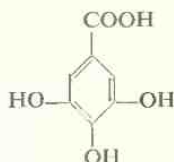
Soli draselné dávají v prostředí kyseliny octové bílou krystalickou sraženinu kyselého vínanu draselného $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Vylučování sraženiny je pomalé a podpoří se třením stěn zkumavky skleněnou tyčinkou.

Hydroxyd měďnatý se v alkalickém roztoku vínanů rozpouští na fialově modré roztoky (Fehlingovo činidlo). K roztoku vzorku přidáme stejný objem 2N-alkalického hydroxydu, několik kapek zřed. roztoku síranu měďnatého, protřepeme a po 5 minutách filtrujeme. Za přítomnosti vínanů obsahuje filtrát sloučeninu měďnatou a je zbarven fialově modře. Při malých koncentracích vínanu je zbarvení málo zřetelné, dokážeme však přítomnost mědi okyselením filtrátu a reakcí s hexakynoželeznatým.

Podobnou reakci dávají i jiné organické hydroxykyseliny (jablečná, citronová), rozpouštění hydroxydu měďnatého způsobují také soli amonné.

Hydroxyd železitý se rozpouští v roztoku vínanů podobně jako hydroxyd měďnatý, tvoří se komplexní ionty, maskující ionty Fe^{3+} . K alkalickému roztoku vzorku přidáme několik kapek zřed. roztoku chloridu železitého, protřepeme, krátce povaříme a ihned filtrujeme hustým filtrem. Filtrát je za přítomnosti vínanů (a jiných hydroxykyselin) zbarven žlutohnědě a po okyselení kyselinou chlorovodíkovou dává s hexakynoželeznatanem berlínskou modř. Podobně reagují ostatní hydroxykarbonové kyseliny i kyselina šťavelová.

Kyselina gallová se barví povařením s vínanem vápenatým v prostředí konc. kyseliny sírové modře až zelenavě, podle koncentrace vínanu. Podkladem zbarvení



jsou kondenzační produkty kyseliny gallové s glykolaldehydem (HOCH_2CHO), který vzniká za těchto podmínek z kyseliny vinné ztrátou vody [761].

Sraženina vápenaté soli se promyje vodou, vysuší na tvrzeném filtru a povaří ve zkumavce i s filtrem v 1 ml činidla, které se připraví rozpuštěním 1 g kyseliny gallové ve 100 ml konc. kyseliny sírové. Podobnou reakci dává 0,4% roztok β -naftolu v konc. kyselině sírové, vznikající zbarvení je modrozelené.

Reakce dovoluje rozlišování kyseliny vinné od šťavelové, citronové, jablečné, jantarové, mléčné, skořicové a salicylové, podobně však reagují cukry a formaldehyd.

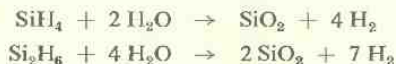
Resorcin v prostředí konc. kyseliny sírové dává za tepla s vínanem temně červené zbarvení. Reakce se používá pro dokazování kyseliny vinné v ovocných šťávách.

73. Křemík

Křemík je prvek velmi rozšířený ve svých sloučeninách. Elementární křemík je krystalická nebo práškovitá látka hnědá až černá, velmi tvrdá, ale křehká, b. t. 1420°C , b. v. 3500°C . Vůči kyselinám je velmi vzdorný, konc. kyselina fluorovodíková, dýmavá kyselina dusičná ani konc. kyselina sírová jej nerozpouštějí ani za varu. Rozpouští se však ve směsi kyseliny dusičné a fluorovodíkové za vzniku plynného fluoridu SiF_4 . Křemík se snadno rozpouští za tepla v alkalických hydroxydech za vzniku křemičitanů a vývoje vodíku.

Silany, odpovídající svým složením uhlovodíkům (SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 , Si_4H_{10}), jsou páchnoucí plyny až bezbarvé kapaliny. Tvoří homologickou řadu jako alifatické nasycené uhlovodíky, jsou však reaktivnější. Se vzrůstajícím počtem atomů křemíku stabilita silanů klesá, poslední známý člen řady je hexasilan, který se roz-

kládá při běžné teplotě. Alkálie katalysují jejich rozklad vodou na kysličník křemičitý a vodík a postačí k tomu již stopy alkálií ze skla nádob:



Syntheticky lze připravit četné sloučeniny, které odpovídají různým typům organických sloučenin, jejich počet je však ve srovnání se sloučeninami uhlíku jen malý. Některé polymery se uplatňují jako hydrofobní povlaky, silikonové oleje, laky aj. [778].

Silikony se spalují na kysličník křemičitý. Při spalování pozorujeme bílý dým kysličníku křemičitého, který se usazuje na chladnějších místech. Alkalickým oxydačním tavením se snadno rozkládají na alkalické křemičitany. Těkavé sloučeniny rozkládáme v bombičce.

Kysličník křemičitý, který je základní sloučeninou křemíku, představuje ve všech modifikacích vysokomolekulární sloučeninu, velmi resistantní vůči kyselinám s výjimkou kyseliny fluorovodíkové. Jeho kyselá povaha se projevuje vznikem křemičitanů při tavení s alkáliemi nebo kysličníky kovů, takže výraz „kyselina křemičitá“ má pro roztoky význam jen symbolický.

V koloidních roztocích alkalických křemičitanů, které vznikají *tavením kysličníku křemičitého* nebo *křemičitanů s alkalickým uhličitánem*, předpokládáme existenci iontů SiO_3^{2-} , i když ve skutečnosti jde o složitější útvary polykřemičitanů. Velmi často rozkládáme křemičitany touto cestou a z koloidních roztoků alkalických křemičitanů „koagulujeme“ kyselinu křemičitou *odpařováním s konc. kyselinou chlorovodíkovou*. Toto oddělení kyseliny křemičité není dokonalé, část zůstává stále v koloidním roztoku a přechází do filtrátu. Proto odpařování s kyselinou chlorovodíkovou a vysušování odparku několikrát opakujeme, aby oddělení kyseliny křemičité bylo dokonalejší.

Gelovitá sraženina vyloučené kyseliny křemičité má velké adsorpční schopnosti, vybarvuje se roztokem *malachitové zeleně* i jinými barvivy. Oddělenou kyselinu křemičitou můžeme identifikovat ve fosforečné perličce, kde tvoří „skelet“ kysličníku křemičitého. Při přímých zkouškách křemičitanů není „skelet“ spolehlivým vodítkem, protože špatně rozpustné fosforečnany některých kovů dávají také skelet v perličce a některé křemičitany jsou v tavenině metafosforečnanu rozpustné do té míry, že skelet nevznikne.

Druhou cestou pro rozklad kysličníku křemičitého a křemičitanů je *odpařování s kyselinou fluorovodíkovou*. Kysličník křemičitý se přemění na plynný fluorid SiF_4 :



Fluorid křemičitý můžeme zachytit ve vodě, kde se rozkládá zpět na kysličník a kyselinu fluorovodíkovou (zpětná hořejší reakce) a vedle toho se váže ve vzniklé kyselině fluorovodíkové jako kyselina fluorokřemičitá:



Tímto způsobem oddělíme kyselinu křemičitou ze vzorku křemičitanů, abychom mohli určovat ostatní složky, a současně dokazovat přítomnost kyseliny křemičité:

Pevný, vysušený křemičitan nebo odparek vzorku rozmělníme na prášek a promísíme se stejným množstvím fluoridu draselného nebo vápenatého. V olověném nebo platinovém kelímku pokropíme směs konc. kyselinou sírovou a mírným zahřátím uvolňujeme SiF_4 , který dokazujeme hydrolysou v kapce vody na černém papíře nad otvorem pokličky nebo při větším množství křemičitanu ve visuté kapce vody na skleněné tyčince.

Boritany uvolňují při reakci těkavý fluorid BF_3 , který se v kapce vody rozkládá na kyselinu boritou, jež dává po vyschnutí kapky bílý nálet, lišící se od SiO_2 rozpustností v kapce teplé vody. Lze je předem odstranit jako těkavé estery.

K zachycení SiF_4 můžeme použít také visuté kapky 0,1N-NaOH a křemičitan dokazovat reakcí s molybdenanem nebo visuté kapky roztoku chloridu sodného na celofánu pro mikroskopické zjišťování rosetovitých krystalků Na_2SiF_6 .

Další reakce křemičitanů

Zřed. kyseliny, dokonce i kyselina uhličitá, vylučují z roztoků alkalických křemičitanů gel kyseliny křemičité. Starší roztoky alkalických křemičitanů jsou zakaleny gelovitou kyselinou křemičitou, která se vylučuje působením kyslíčnicku uhličitého ze vzduchu.

Molybdenan amonný dává s kyselinou křemičitou v prostředí kyseliny chlorovodíkové žluté roztoky kyseliny molybdátokřemičité $\text{H}_4[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Reakce se v různých metodických obměnách používá pro kolorimetrická stanovení křemičitanů [745], např. při stanovení křemičitanů vyloučených ze skla nádob.

Roztoku molybdenanu amonného (20%) můžeme použít místo kapky vody k zachycení SiF_4 při rozkladu křemičitanů a dostaneme žlutou skvrnu kyseliny molybdátokřemičité. V tomto provedení je reakce selektivní.

Podobné žluté heteropolysloučeniny, ale nerozpustné ve vodě a v kyselinách, dávají fosforečnany a arseničnany. Amonná sůl kyseliny molybdátokřemičité je rovněž rozpustná ve vodě. Málo rozpustné jsou soli organických zásad. Pro srážení kyseliny molybdátokřemičité se používá hlavně 8-hydroxychinolinu, který dává žlutou sraženinu $(\text{C}_9\text{H}_7\text{ONH})_4[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$. Podobně reagují PO_4^{3-} a AsO_4^{3-} , za jejichž přítomnosti je reakce použitelná jen po oddělení kyseliny křemičité ze vzorku.

Podobně jako molybdátosfosforečnany lze také molybdátokřemičitanu redukovat chloridem cínatým, cínatanem, hydroxylaminem, kyselinou askorbovou a jinými redukovadly na molybdenovou modř (viz reakce PO_4^{3-}). Rovněž reakce s benzidinem probíhá jako u molybdátosfosforečnanů oxydací na benzidinovou modř za současné redukce na molybdenovou modř o $\text{pD} = 5,7$. Při hodnocení výsledků těchto reakcí je třeba značné opatrnosti, protože křemičitanu mohou být vyloučeny ze skla nádob. Při kapkování na papíře jsou reakce pravidelně pozitivní obsahem SiO_2 v papíře. Pro kapkování je vhodnou podložkou destička z umělé hmoty místo skleněné [746].

Přímý důkaz křemičitanů. K alkalickému roztoku vzorku (k roztoku alkalické taveniny) se přidá nasycený roztok uhličitanu amonného. Vyloučí-li se za studena v 5–15 minutách gelovitá sraženina, lze soudit na přítomnost většího množství křemičitanu.

Opětovným odpařováním roztoku s kyselinou chlorovodíkovou do sucha vyloučíme kyselinu křemičitou, kterou rozpustíme v hydroxydu sodném, a zkoušíme její reakce, nebo odpařujeme s $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ těkavý fluorid křemičitý, který rozložíme vodou na SiO_2 .

Důkaz křemičitanů v pitné vodě podle Tananajeva: K 2–3 ml zkoumané vody se přidá 5 kapek zřed. kyseliny chlorovodíkové a 5 kapek roztoku molybdenanu amonného, který se připraví z nasyceného roztoku zředěním vodou 1 : 1 (bez HNO_3 !). Za přítomnosti křemičitanů pozorujeme žlutavé zbarvení, které zmodrá po přidání octanu benzidinu a nasyceného roztoku octanu sodného. Octan benzidinu se přidává po kapkách a směs se po každé kapce důkladně protřepe [203].

Reakce SiF_6^{2-}

Kyselina fluorokřemičitá je silná kyselina, ale málo stálá. Snadno se rozkládá již při zahřívání na fluorovodík a fluorid křemičitý, zvláště při zahřívání s konc. kyselinou sírovou, která rozkládá i fluorokřemičitany.



Fluorokřemičitany jsou většinou ve vodě rozpustné, málo rozpustná je draselná sůl a *fluorokřemičitan barnatý*, který je dokonce nerozpustný i ve zřed. minerálních kyselinách, takže se z kyselých roztoků sráží společně se síranem barnatým.

Konc. roztok *chloridu draselného* sráží kyselinu fluorokřemičitou jako K_2SiF_6 . Sraženina bývá obtížně rozeznatelná, má stejný index lomu světla jako voda. Pod mikroskopem pozorujeme drobné bezbarvé krychličky.

Fluorokřemičitan sodný je vhodný pro mikroskopickou reakci, tvoří rozplývavé šestistranné hvězdice a tabulky, v silnější vrstvě růžově prosvítající. Jejich viditelnost se zvyšuje přidáním kapky benzenu (obr. 37).

Pro rozlišování BaSO_4 a BaSiF_6 je velmi vhodná mikroskopická reakce: Kapka roztoku vzorku se okyselí kapkou kyseliny octové a přidá se nepatrná kapička roztoku BaCl_2 . Při mírném zahuštění na vodní lázni se vylučují čočkovité až doutníkovité krystalky BaSiF_6 , často křížkovité až růžicovitě seskupené, dobře rozeznatelné i za přítomnosti práškovité sraženiny BaSO_4 .

74. Germanium

Germanium, předpověděné Mendělejevem jako ekasilicium, je velmi vzácný prvek, provádějící ve stopách tantal a niob v minerálech. V popelu některých druhů uhlí jsou malá množství germania.

Kovové germanium je šedobílý lesklý kov, křehký, b. t. 958°C . Vlastnostmi připomíná křemík a cín. Na vzduchu je za obvyčejné teploty stálé, zahříváním se oxyduje na bílý kysličník GeO_2 . Při rozpouštění germania v kyselině dusičné nebo při odpařování jeho sloučenin s kyselinou dusičnou vzniká bílý práškovitý kysličník GeO_2 , nerozpustný ve vodě, velmi nesnadno rozpustný v kyselinách. Je stálý vůči žáru, rozpouští se v alkalických hydroxydech nebo alkalickým tavením na germaničitany.

V konc. kyselině chlorovodíkové se germanium nerozpouští, v konc. kyselině sírové se rozpouští za tepla. Snadno se rozpouští v lučavce za vzniku těkavého chloridu germaničitého.

Ve sloučeninách je germanium dvojmocné a čtyřmocné, soli germanaté jsou však nestálé a snadno přecházejí oxydaci na sloučeniny germaničitě. Přibuzenství Ge s Si a C připomíná existence germanovodíků GeH_4 , Ge_2H_6 , Ge_3H_8 (b. v. -88°C , $+31^{\circ}$ a 110°C). Jejich příprava je obtížná a při teplotách nad 200°C se rozkládají. Známe také germanochloroform GeHCl_3 , germanošfavelovou kyselinu $(\text{GeOOH})_2$, tetraethyl- a tetrafenylgermanium $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, které svými vlastnostmi připomínají příslušné uhlovodíky. Chlorid germaničitý GeCl_4 je bezbarvá těkavá kapalina b. v. 86°C . Všechny tyto sloučeniny jsou velmi blízké odpovídajícím sloučeninám křemíku; dosud se nepodařilo připravit delší řetězce.

V roztocích se setkáváme nejvíce s germaničitany, odvozenými od velmi slabé kyseliny germaničitě a s komplexními ionty, např. $[\text{GeF}_6]^{2-}$.

Při dokazování *stop germania* vydestilujeme z prostředí kyseliny chlorovodíkové v proudě chloru chlorid germaničitý, který lze v destilátě vysrážet sirovodíkem jako siřník a dokazovat spektrálně podle hlavních čar 303,9; 275,5; 270,9; 265,1 a 259,3 m μ . Z reakcí uvedeme jen základní:

Sirovodík sráží ze silně kyselých roztoků bílý siřník GeS_2 , málo rozpustný v kyselině chlorovodíkové, snadno rozpustný v alkalických siřnicích na GeS_3^{2-} i v amoniaku nebo v alkalickém hydroxydu. Vysušený siřník páchne při zahřívání v proudě vodíku jako akrolein (připálený tuk).

Fluoridem draselným lze maskovat germanium jako $[\text{GeF}_6]^{2-}$, který se sirovodíkem nesráží. Této cesty se používá pro oddělení od As_2S_3 , který se za přítomnosti fluoridu sráží.

Hydroxyd germaničitý představuje slabou kyselinu, rozpouští se již při $\text{pH} = 7,5$ na germaničitany, takže se alkalickými hydroxydy nemůže srážet.

Molybdenan amonný reaguje v prostředí kyseliny dusičné s kyselinou germaničitou podobně jako s kyselinou křemičitou, během 5 minut se vyvine žlutý roztok kyseliny molybdátogermaničitě $\text{H}_4[\text{Ge}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$. Při zkumavkové reakci je $\text{pD} = 6$ [589], při kapkování na desce $\text{pD} = 5,3$.

Reakci lze kombinovat s oxydaci benzidinu na benzidinovou modř za současně redukce molybdátokomplexu na molybdenovou modř o $\text{pD} = 5,6$ [590]. Při redukci kyseliny molybdátogermaničitě cinatanem bylo dosaženo $\text{pD} = 6$ [591].

Při těchto reakcích ruší přítomnost SiO_3^{2-} , AsO_4^{3-} , PO_4^{3-} , které reagují podobně.

Mannit zesiluje aciditu roztoku germaničitanů podobně jako u boritanů vznikem komplexního aniontu, který váže OH^- ionty roztoku. Podobně reaguje glycerin a jiné polyhydroxysloučeniny (viz reakce kyseliny borité).

Ke kapce slabě kyselého roztoku vzorku se přidá kapka fenolftaleinu a potom právě potřebné množství 0,1N-NaOH do zčervenání indikátoru. K roztoku se přidá několik zrněk pevného mannitu. Za přítomnosti germaničitanů nebo boritanů se zesílí acidita roztoku a indikátor se odbarví. $pD = 4,9$ [592].

Chinalizarin reaguje s germaničitany podobně jako s boritany. Kapka vzorku, která nesmí obsahovat Cl^- , Br^- , se odpaří v kelímku do sucha, po zchladnutí se odparek pokropí 3 kapkami 0,01% roztoku chinalizarinu v konc. kyselině sírové a mírně zahřeje. Za přítomnosti GeO_3^{2-} se změni purpurové zbarvení na jasně modré, $pD = 4$ [592]. Reakce je velmi selektivní pro GeO_3^{2-} . Podobně reagují i jiné hydroxyanthrachinony. Barevné reakce dávají také *o*-dihydroxyazobarviva [593].

Při kapkování na papíře možno použít *fenylfluoronu*, jehož alkoholickým roztokem se nasytí filtrační papír, a kapkuje se roztokem vzorku o $\text{pH} \approx 1$ (HCl); potom se přidá kapka konc. kyseliny dusičné. Za přítomnosti Ge^{IV} růžová skvrna o $pD = 4$. Ruší pouze silná oxydační činidla [594] a Sb^{3+} . Podobně reaguje *methyfluoron* a jiné deriváty fluoronu [1037]. Citlivost zkumavkové reakce lze zvýšit flotací sraženiny na mezifázi $\text{CCl}_3\text{H}-\text{H}_2\text{O}$ [862].

Reakce fenylfluoronu patří k důležitým reakcím germania. Po oddestilování GeCl_4 nebo po extrakci benzylalkoholem, chloridem uhličitým a jinými rozpouštědly lze fenylfluoronem dokazovat i stanovit stopy germania [1010]. Vznikající barevná sloučenina má pravděpodobné složení $\text{GeO}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5)_2$ [762].

Od arseničnanů lze dělit germanium destilací s chlorem v oxydačním prostředí MnO_4^- [595] nebo redukcí fosforanem na Ge^{II} a sraženinu arsenu [596]. Četná dělení lze provést také chromatograficky [1011].

75. Cín

Ve čtverečné modifikaci je cín bílý lesklý kov, $h = 7,28$, b. t. 232°C , kujný a tažný, při ohýbání praská. Lze jej vytepat v tenkou staniolovou fólii. Zahříváním nad 200°C přechází v křehkou modifikaci kosočtverečnou, přechlazením se rozpadá na temně šedý prášek (cínový mor).

Na vzduchu zvolna ztrácí lesk a povléká se jemnou vrstvičkou kysličníku, vodou se nemění. Hlavní použití má při přípravě slitin (pájky, bronzi, mosazi), při povrchové ochraně železných plechů cínováním a jako staniolová fólie pro balení potravin.

Cín se rozpouští v lučavce nebo v konc. kyselině chlorovodíkové. Zřed. kyselinou sírovou se nemění, v konc. kyselině sírové se za tepla rozpouští. Při rozpouštění cínu

nebo jeho slitin v konc. kyselině dusičné dostaneme bílou práškovitou sraženinu $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, nerozpustnou ve vodě a špatně rozpustnou v kyselinách. Táž sraženina vzniká při odpařování solí cínu s kyselinou dusičnou. Pro další zkoušení je nejvhodnější rozpustit sraženinu SnO_2 v sirníku amonném a kyselinou chlorovodíkovou vyloučit z roztoku sirník SnS_2 , který rozpustíme v kyselině chlorovodíkové a v roztoku zkoušíme reakce Sn^{IV} . Můžeme také kysličník SnO_2 rozpustit přímo v konc. kyselině chlorovodíkové, ale tato cesta je obtížnější.

Kovový cín se rozpouští také v alkalických hydroxydech, zvláště za tepla, za současné oxydace na cíničitan a vylučování vodíku:



Ve sloučeninách je cín dvojmocný a čtyřmocný.

Soli cínaté jsou stále v silně kyselých roztocích, kde vedle acidosloučenin $[\text{SnX}_4]^{2-}$ předpokládáme také bezbarvé ionty Sn^{2+} . Jsou silná redukovaďla. Vzdušnou oxydaci roztoků solí cínatých na cíničité zamezujeme přidáním zrnka kovového cínu.

Hydroxyd cínatý je amfoterní, v kyselinách dává roztoky solí cínatých, v alkalických hydroxydech roztoky cínatanů, které jsou velmi silnými redukovaďly.

Některé reakce iontů Sn^{2+} jsou blízké reakcím Pb^{2+} .

Soli cíničité se svými vlastnostmi podobají spíše křemičitanům, kationty Sn^{4+} předpokládáme jen v silně kyselých roztocích při rozpadu acidosloučenin typu $[\text{SnX}_6]^{2-}$. Chlorid cíničitý je těkáva kapalina o b. v. 114°C , cínovodík SnH_4 je plyn o b. v. -52°C a nepředstavují sloučeniny iontové. V roztocích chlorid cíničitý snadno hydrolysuje za vzniku kyseliny cíničité, jejíž různé modifikace, odvozené z rozdílných vlastností, lze vysvětlit na základě různých koloidních stavů. V konc. kyselině chlorovodíkové tvoří chlorid cíničitý anionty $[\text{SnCl}_6]^{2-}$. Kysličník SnO_2 má povahu více kyselou, snáze se rozpouští v alkáliích za vzniku cíničitanů, odvozených od velmi slabé kyseliny cíničité H_2SnO_3 . Prakticky se s kationty Sn^{4+} v roztocích nesetkáváme.

Reakce Sn^{2+}

1. Nejdůležitější skupinu tvoří *redukční reakce*, při nichž se soli cínaté oxydují na cíničité:



a) *Roztok HgCl_2* se redukuje roztokem cínatých solí nejprve na bílou sraženinu Hg_2Cl_2 a potom zvolna až na šedou sraženinu rtuti:



Reakce se urychlí mírným zahřátím. Pro správný průběh reakce přidáme jen několik kapek roztoku HgCl_2 .

Při kapkování na papíře se provádí redukce HgCl_2 v prostředí anilinu. Filtrační papír se nasytí konc. roztokem sublimátu a vysuší, přidá se kapka vzorku a kapka předestilovaného anilinu. Za přítomnosti Sn^{2+} černá skvrna. $pD = 4,9$ [570].

b) *Nerozpuslné molybdátokomplexy*, na př. molybdátosforečnan amonný, se redukuje roztokem SnCl_2 na molybdenovou modř (*rozdíl od Sb^{3+}*). Rozpuslná kyselina molybdátosforečná se redukuje již Sb^{3+} ionty, nerozpustné molybdátosforečnany potřebují silnější redukovadlo, jako je Sn^{2+} .

Při kapkování se filtrační papír nasytí 5% roztokem kyseliny molybdátosforečné a okouřením v parách amoniaku se přemění kyselina na amonnou sůl. Kapka vzorku, obsahující Sn^{2+} , vyvolá na papírku skvrnu molybdenové modři. $pD = 6,7$ [517].

c) *Železité soli* se redukují na železnaté, které dávají s *dimethylglyoximem* v amoniakálním prostředí červený roztok



Ke kapce kyselého roztoku vzorku na desce nebo na sklíčku se přidá kapka 1% roztoku FeCl_3 , po 1 minutě zrno kyseliny vinné, kapka 1% roztoku dimethylglyoximu a zřed. amoniaku. Červené zbarvení naznačuje přítomnost Sn^{2+} nebo jiného redukovadla. $pD = 5,8$ [597].

d) Další redukční reakce. *Methylenová modř* (0,01% roztok v 1N-HCl) je odbarvována roztokem Sn^{2+} iontů. Ke kapce činidla přidáme kapku vzorku a srovnáváme odbarvování roztoku se slepým vzorkem. Z kationtů reagují tímto způsobem pouze Sn^{2+} , VO^{2+} a Fe^{2+} , takže reakce tohoto redoxního indikátoru je ve skupině kationtů velmi selektivní [598].

Vodný roztok *kakothelinu* (0,25%) se zbarví kyselým roztokem soli cínaté fialově. Kakothelin se připravuje nitrováním brucinu a soli cínaté jej redukuje. Žlutým roztokem činidla se napustí filtrační papír, na kterém se kapkuje vzorkem. K redukci kakothelinu nestačí železnaté soli, proto můžeme i Sn^{IV} redukovat práškovitým železem na Sn^{2+} a dokazovat kakothelinem.

Redukci Sn^{IV} na Sn^{2+} můžeme provést kovovým *hliníkem* v prostředí zřed. kyseliny chlorovodíkové a filtrát zkoušet v mikrozkuhavce. Reakce je opět rázu obecně redukčního. Podobně reagují jiná silná redukovadla (Ti^{3+}). Reakce je rušena barevnými ionty [599]. Dovoluje však dokazování Sn^{2+} za přítomnosti As^{3+} , Sb^{3+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} .

Oxydovaný o-aminofenol tvoří ve zřed. kyselině chlorovodíkové hnědočervené roztoky, jejichž zbarvení přechází při protřepání s roztokem Sn^{2+} ve smaragdově zelené, vytřepatelné do etheru. $pD = 5$ [600]. Ruší oxydační činidla a Cu^{2+} , které možno maskovat kyselinou vinnou.

Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil) (viz reakce Ca^{2+}) dává s Sn^{2+} v prostředí 2N-HCl modré zbarvení, extrahovatelné do chloroformu. Reakce o $pD = 4$ je velmi selektivní [1052].

Červený roztok *7-amino-4-methylfenoxazonu* se redukcí chloridem cínatým odbarvuje, $pD = 4,7$ [1012]. Podobně reaguje Ti^{3+} .

Amonná sůl kyseliny 6-nitro-2-naftylamin-8-sulfonové se chloridem cínatým redukuje a vzniklý produkt vykazuje v u. f. světle intenzivní modrou fluorescenci [604].

Roztok jodu v jodidu draselném, zbarvený škrobovým mazem modře, se odbarvuje solemi cínatými v kyselém prostředí.

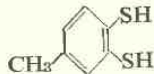
2. Zinek redukuje roztoky solí cínatých i cínčitých, okyselené kyselinou chlorovodíkovou, na šedou, houbovitou sraženinu kovového cínu, složenou z lesklých jehliček. Cín je rozpustný v kyselině chlorovodíkové, takže po odstranění zinku sraženina kovu zvolna mizí (*rozdíl od Sb*). Při provedení této redukce na platinovém plíšku vzniká černá skvrna, která po odstranění zinku zmizí. Kyselina dusičná přeměňuje kovový cín na bílou práškovitou sraženinu SnO_2 , nerozpustnou v kyselině dusičné (obdoba s Sb).

3. *Luminiscenční reakce* je pravděpodobně založena na vzniku těkavého chloridu cínčitého, který se redukuje na cínovodík a v plameni spaluje za modré luminiscence. Reakci dávají soli cínčité i cínaté, reaguje i vyžíhaný kyslíčník cínčitý a kovový cín po pokropení konc. kyselinou chlorovodíkovou. Prostředí konc. kyseliny chlorovodíkové je důležitou podmínkou reakce, podmiňuje vznik těkavých chloridů. Cínatany ani cínčitany nereagují, dusičnany nutno vyžíhat na kyslíčník a pokropit kyselinou chlorovodíkovou. Fosforečnany a sírany reakci zeslabují. Luminiscence je dobře pozorovatelná v zatemněném prostoru při těchto provedeních [601]:

a) Ke zkoumanému vzorku na porcelánové misce přidáme konc. kyselinu chlorovodíkovou a promícháme malou zkumavkou, naplněnou studenou vodou. Když vnější ovlhčenou část zkumavky vnoříme až do redukční oblasti nesvítivého plamene, pozorujeme po chvilce modravou luminiscenci na stěnách zkumavky. Ruší pouze přítomnost arsenu a solí zlata, které dávají zelenou luminiscenci.

b) Magnesitovou tyčinku ovlhčíme roztokem vzorku, vysušíme a pokropíme konc. kyselinou chlorovodíkovou. Při vnoření do vnitřního kužele plamene pozorujeme za přítomnosti cínu modravou luminiscenci, která je nejintenzivnější na rozmezí redukční a oxydační oblasti plamene. $pD = 3,7$.

4. *Dithiol* (4-methyl-1,2-dimerkaptobenzen) dává s Sn^{2+} v kyselém prostředí červenou sraženinu až červené roztoky [602]. Činidlo se snadno oxyduje. Pro stabilisování červené suspence se přidávají koloidní sulfonované pryskyřice [603].



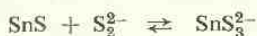
Jako stálější činidlo byla navržena bezbarvá *zinečnatá sůl dithiolu*, která se přidává ke kyselému roztoku vzorku v pevném stavu; povařením dává se solemi cínatými červené roztoky [937].

Reakce dithiolu je selektivní jen v kyselém prostředí. Barevné reakce dávají i jiné kationty (Cu^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+}). Ve slabě alkalickém prostředí reagují četné kationty za současné oxydace činidla.

Další reakce Sn^{2+}

Sirovodík sráží v mírně kyselém prostředí černohnědý siřník SnS . V konc. kyselině chlorovodíkové se siřník cínatý snadno rozpouští, proto jej nelze srážet z roztoků silně kyselých.

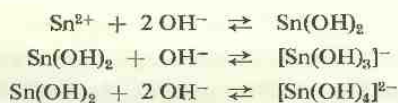
Siřník cínatý je nerozpustný v amoniaku a v uhličitanu amonném (*rozdíl od* As_2S_3). Nerozpouští se ani v čerstvě připraveném bílém siřníku amonném (*rozdíl od* As_2S_3 , Sb_2S_3 , SnS_2). Ve starších roztocích siřníku amonného, které obsahují polysiřník, se již znatelně rozpouští, velmi snadno v polysiřníku amonném, a vzniká thiocíničitan:



Okyselením těchto roztoků kyselinou chlorovodíkovou se ovšem nevylučuje hnědočerný SnS , nýbrž špinavě žlutý SnS_2 :



Hydroxyd draselný sráží bílý amorfnní hydroxyd Sn(OH)_2 amfoterní povahy. V nadbytku louhu vzniká rozpustný cínatan od $\text{pH} \approx 13$.



Hydroxyd cínatý dá žiháním nejprve černý kysličník SnO , který dalším žiháním přechází v bílý kysličník SnO_2 . Při vaření alkalických roztoků cínatanů se vylučuje šedočerná sraženina kovového cínu nebo kysličníku SnO , podle alkality roztoku.

Vnitřní elektrolysou lze dokazovat cín a antimon v tomto jednoduchém provedení [1013]: Na vyleštěný plíšek mědi dáme kapku vzorku ve zřed. kyselině chlorovodíkové a přitiskneme vyleštěný hliníkový drátek ($\varnothing 1-2$ mm). Cín se vyloučí jako bílý až šedý povlak, antimon jako hnědočerná skvrna. Za přítomnosti obou kovů promyjeme skvrnu bez přerušení proudu (při přitisknutém hliníkovém drátku), potom drátek odstraníme, čímž přerušíme proud, a přidáme kapku konc. kyseliny chlorovodíkové pro rozpuštění cínu; po 2 minutách přeneseme kapku na desku a zkusíme reakci Sn^{2+} chloridem rtuťnatým.

Přímý důkaz Sn^{2+} : Roztok musí vykazovat silně redukční schopnosti (redukce HgCl_2 aj.), zinkem se v prostředí zřed. kyseliny chlorovodíkové vylučuje houbovitá sraženina cínu, v temné místnosti sledujeme luminiscenční reakci.

Reakce solí cíničitých

Sloučeniny cíničité většinou *redukujeme v roztoku na ionty Sn^{2+}* a ty dokazujeme. Velmi vhodná je redukce kovovým *hliníkem* nebo povařením roztoků solí cíničitých s práškovitým *železem*.



Rovněž kovová měď při delším zahřívání redukuje soli cíničité pouze na cínaté. Vzniklý roztok vykazuje potom redukční vlastnosti a reakce Sn^{2+} .

Při energické redukci *kovovým zinkem* redukuje se soli cíničité až na houbovitou sraženinu kovového cínu.

Z vlastních reakcí solí cíničitých uvedeme:

Sirovodík sráží z mírně okyselených roztoků špinavě žlutý siřník SnS_2 , rozpustný za tepla v kyselině chlorovodíkové (1 : 1), špatně rozpustný v amoniaku a v uhličitanu amonném (*rozdíl od arsenu*). Konc. kyselina dusičná rozkládá SnS_2 a vylučuje se bílá sraženina $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. V siřníku amonném se SnS_2 snadno rozpouští, okyselením roztoků kyselinou chlorovodíkovou se vylučuje zpět:



Srážený SnS_2 se liší svými vlastnostmi velmi podstatně od siřníku získaného suchou cestou (musivního zlata). Poslední je nerozpustný v kyselinách a v siřníku amonném a rozpouští se teprve v lučavce.

Alkalické hydroxydy dávají bílou amorfni sraženinu Sn(OH)_4 , rozpustnou v nadbytku činidla za vzniku cíničitanů $[\text{Sn(OH)}_6]^{2-}$.

V konc. kyselině chlorovodíkové vzniká kyselina chlorocíničitá H_2SnCl_6 , jejíž soli pěkně krystalují. Pro mikroskopickou reakci se přidá ke kapce vzorku v kyselině chlorovodíkové zrno pevného chloridu cesného. Ze zředěných roztoků se vylučují oktaedrické krystalky Cs_2SnCl_6 , z koncentrovaných roztoků se tato sůl vylučuje ve tvaru hexagonálních krystalků. Amonná sůl $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ krystaluje z teplých roztoků v podobě krásných, průhledných oktaedrů [871].

Kyselina fenylarseničná sráží soli cíničité i ve slabě kyselém prostředí. Pro kvantitativní srážení solí cíničitých se užívá sodné soli kyseliny *p*-hydroxyfenylarseničné po předcházející oxydaci roztoku peroxidem vodíku [605].

Trihydroxyfenylfluoron (viz reakce Sb^{3+}) dává s chlorocíničitanem v prostředí 0,1N-HCl růžové roztoky. Hydrolysa chlorocíničitanu se potlačí přítomností 5% NaCl.

Flavonol dává s Sn^{IV} v roztoku kyseliny sírové světle modrou fluorescenci [1014]. Podobně reaguje Zr^{IV} , ruší F^- , PO_4^{3-} .

76. Olovo

Olovo je světle šedý, měkký kov, lze je krájet nožem. Na řezné ploše je lesklé, na vzduchu brzy ztrácí lesk a šedne vrstvičkou kysličníku. Je kujné i válcovatelné, $h = 11,34$, b. t. $327,4^\circ\text{C}$, b. v. 1750°C . Je velmi jedovaté.

Žiháním na vzduchu přechází olovo v kysličníky PbO až Pb_3O_4 . Temně hnědý kysličník PbO_2 vzniká teprve energickou oxydací např. chlornanem nebo při elektrolytické oxydaci.

V kyselině chlorovodíkové nebo ve zřed. kyselině sírové se olovo pokrývá ochrannou vrstvičkou chloridu nebo síranu a nerozpouští se. Snadno se rozpouští

ve zřed. kyselině dusičné, za tepla také v konc. kyselině sírové. Destilovanou vodou se koroduje, má-li přístup kyslík, v pitné vodě se pokrývá ochrannou vrstvičkou zásaditých uhličitanů a síranu, takže při trvalém ovlhčení se podstatně nerozpouští. Značné množství olova se však rozpouští i v pitné vodě při střídavém ovlhčování a vysoušení olověného potrubí, a to tím více, čím je voda měkčí.

Ve sloučeninách je olovo dvojmocné a čtyřmocné. Sloučeniny olovičité jsou daleko méně stálé než cíničité nebo germaničité. Olejovitý chlorid olovičité se samovolně rozkládá na chlorid olovnatý a chlor:



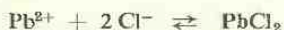
V roztocích soli olovičité okamžitě hydrolysuje a vylučuje se nerozpustný kysličník olovičité, který má silně oxydační vlastnosti, snadno přechází za přítomnosti redukovadel v nižší valenční stupně. Ve vodných roztocích se s ionty Pb^{4+} prakticky nesetkáváme.

Naproti tomu jsou v roztocích velmi stálé bezbarvé ionty Pb^{2+} . Stálejší komplexy vznikají pouze s kyslíkatými kyselinami, např. acetáto-, thiosulfátolovnatany a komplexy s organickými hydroxykyselinami.

Reakce Pb^{2+}

Analyticky důležitou vlastností je amfoternost hydroxydu olovnatého, jehož existenční oblast je za běžné teploty omezena hodnotami $\text{pH} = 7,2-13$. V kyslejších prostředích přechází v Pb^{3+} ionty, při větší alkalitě roztoků se rozpouští na olovnatany $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$ až $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$. Tato vlastnost vede k rozpustnosti všech sraženin solí olovnatých v 2N alkalických hydroxydech. Výjimkou je pouze velmi nerozpustný siřník PbS .

1. Zředěná kyselina chlorovodíková nebo alkalické chloridy dávají bílou krystalickou sraženinu chloridu olovnatého, rychle klesající ke dnu zkumavky:



Rozpustnost chloridu olovnatého je při 20°C již dosti značná a s teplotou vzrůstá.

Proto se sraženina PbCl_2

v horké vodě rozpouští

a při chladnutí roztoku

se vylučuje zpět v podobě

velkých lesklých jehliček

(pomalá krystalisace).

Chlorid olovnatý můžeme také

loužením horkou vodou oddělit

od ostatních nerozpustných chloridů

(AgCl , Hg_2Cl_2).

Chlorid olovnatý se snadno rozpouští v alkalických hydroxydech, nerozpouští se v amoniaku. Znatelně se rozpouští v konc. kyselině chlorovodíkové a v konc. roz-

Tabulka 41

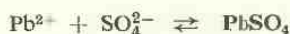
Rozpustnost PbCl_2

$t^\circ\text{C}$	0°	20°	60°	100°
g PbCl_2 /100 ml	0,67	0,99	1,98	3,34

tocích alkalických chloridů. Vznikající chloroolovnatan $[\text{PbCl}_4]^{2-}$ se zředěním roztoků rozpadá a vylučuje se opět chlorid olovnatý.

Nerozpustnost chloridu olovnatého v alkoholu dovoluje dělení od četných chloridů, např. SbCl_3 , SnCl_2 , BiCl_3 , ZnCl_2 , CdCl_2 aj.

2. Zředěná kyselina sírová nebo rozpustné slany dávají bílou krystalickou sraženinu síranu olovnatého:



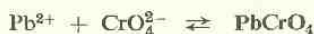
Síran olovnatý je špatně rozpustný ve vodě ($S \doteq 10^{-8}$), malým přebytkem SO_4^{2-} se rozpustnost ještě snižuje, takže srážení je kvantitativní. Ve zřed. kyselinách a v alkoholu je sraženina nerozpustná, v konc. kyselinách se již rozpouští. V konc. kyselině sírové se rozpouští již za studena a vzniká kyselý síran $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$, který se zředěním roztoku rozkládá zpět na $\text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$. V horké a konc. kyselině chlorovodíkové se síran olovnatý rovněž úplně rozpouští, při ochlazení roztoků se však vylučuje krystalický chlorid olovnatý. Je to příklad, kdy je podle zákona o působení hmoty vylučována z roztoku sloučenina rozpustnější.

Síran olovnatý se rozpouští v přebytku alkalického hydroxydu za vzniku olovnatanu, je rozpustný v roztoku thiosíranu sodného a znatelně také v konc. roztocích alkalických chloridů. Digerováním s konc. roztokem uhličitanu sodného lze jej převést na uhličitan, snadno při krátkém zahřívání s 2N roztokem uhličitanu sodného (*rozdíl od* BaSO_4). Charakteristickou vlastností síranu olovnatého, kterou se liší od podobných sraženin BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 , je rozpustnost v amonných solích organických kyselin za přítomnosti amoniaku. Používá se hlavně roztoku *vinanu* nebo *octanu amonného* za přidání několika kapek amoniaku.

Pro kapkování na papíře je vhodný tento postup: Na filtrační papír dáme kapku zřed. kyseliny sírové, potom kapku vzorku a vzniklou sraženinu PbSO_4 vymyjeme zřed. kyselinou sírovou a potom vodou. Při pokropení sírníkem sodným dostaneme za přítomnosti Pb^{2+} černou skvrnu PbS . Ostatní nerozpustné sírany nereagují.

Vymytou sraženinku PbSO_4 můžeme také pokropit konc. roztokem jodidu draselného a zřed. roztokem chloridu cínatého. Vznikne oranžově zbarvená skvrna $2 \text{PbI}_2 \cdot \text{SnI}_2$ o $pD = 3,8$ [606].

3. *Chroman draselný* sráží žlutý chroman olovnatý (chromovou žluť), nerozpustný ve vodě a v kyselině octové, rozpustný v kyselině dusičné a v alkalických hydroxydech.



Ve vodě je nerozpustnější než síran olovnatý, reakce chromanu je v neutrálním roztoku citlivější než reakce síranu.

Ve filtrátě po síranu olovnatém můžeme chromanem ještě dokázat Pb^{2+} jako slabý žlutý zákal, protože

$$S_{\text{PbSO}_4} \doteq 10^{-8}, \quad S_{\text{PbCrO}_4} \doteq 10^{-14}$$

Nerozpustnost chromanu olovnatého v amoniaku dovoluje dokazování Pb^{2+} vedle Ag^+ .

Dvojchroman draselný sráží rovněž chroman olovnatý za uvolňování kyseliny, která část vzniklé sraženiny rozpouští.

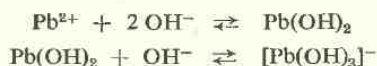


Proto je reakce s chromanem draselným citlivější než reakce s dvojchromanem.

Pro mikroskopickou reakci překrystalujeme část sraženiny z horké zředěné kyseliny dusičné. Tvoří se žlutooranžové prismatické a elipsoidní krystalky.

4. *Oxydace olovnatanů až na kysličník* PbO_2 a využití silně oxydačních vlastností tohoto kysličníku je důležitou analytickou reakcí.

K roztoku soli olovnaté se přidá 2N alkalický hydroxyd až do vzniku olovnatanu:



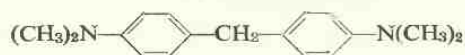
Roztok olovnatanu oxydujeme bromovou vodou nebo peroxydem vodíku a vzniká červenohnědá vločkovitá sraženina PbO_2 , která po oddělení a promytí oxyduje benzidin na benzidinovou modř.

Podobně reagují MnO_2 , Ti_2O_3 a vyšší kysličníky vizmutu. Mangan i vizmut lze oddělit jako neamfoterní hydroxydy a k reakci použít roztoku olovnatanu. Ruší oxydační činidla.

Při oxydaci olovnatanu peroxydem vodíku postačí, když přebytek peroxydu odstraníme zahřátím roztoku a po okyselení kyselinou octovou přidáme roztok benzidinu v kyselině octové.

Reakce je vhodná pro kapkování v tomto provedení: Na filtrační papír dáme kapku olovnatanu a kapku bromové vody, po chvílce přidáme 2 kapky amoniaku (1 : 1) a vysušíme nad malým plamenem. Kapkou benzidinu v kyselině octové vznikne za přítomnosti PbO_2 modrá skvrna o $pD = 5,8$ [608].

Místo benzidinu se používá také *p*-tetramethyldiaminodifenylmethan v 1% roztoku ve směsi 5 č. 96% alkoholu a 1 č. led. kyseliny octové, který dává podobnou reakci s PbO_2 o $pD = 4$ [609].



Další reakce Pb^{2+}

Sirovodík sráží ze slabě kyselého prostředí černý siřník olovnatý:



Ze silně kyselých roztoků sraženina nevzniká, převládá protireakce srážení. Siřník olovnatý se značně rozpouští již ve zředěných kyselinách. Při srážení zamezují uvolněné ionty H^+ dokonalé srážení a musíme jejich koncentraci snížit přidáním octanu

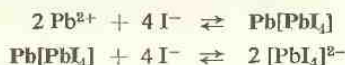
sodného. Dokonale se rozpouští v 5% kyselině chlorovodíkové za tepla, snadno ve zřed. kyselině dusičné, ale uvolněný sirovodík se částečně oxyduje až na SO_4^{2-} , takže současně vzniká bílý zákal síranu olovnatého. V sirníku a v polysirniku amonném je sirník olovnatý nerozpustný.

Při srážení solí olovnatých plynným sirovodíkem za tepla z roztoků slabě okyselených kyselinou chlorovodíkovou se často tvoří nejprve červená sraženina sulfidochloridů (Pb_2SCl_2 , $\text{Pb}_4\text{S}_3\text{Cl}_2$), které dalším zaváděním sirovodíku přecházejí v černý sirník.

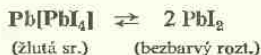
Reakce srážení sirníku olovnatého se stává pro Pb^{2+} selektivní, když 4N roztokem alkalického hydroxydu oddělíme olovnatan (zavařit), k roztoku přidáme přebytek kyanidu draselného a srážíme sirníkem sodným. I velmi zředěné roztoky solí olovnatých dávají hnědý koloidní roztok sirníku olovnatého. Reakce je vhodná pro dokazování stop Pb^{2+} ve vodách. Černou sraženinu sirníku dávají za těchto podmínek pouze Pb^{2+} a Tl^+ .

Sířičitan sodný dává bílou, velmi nerozpustnou sraženinu PbSO_3 . Reakce byla navržena pro zkoušení pitných vod na obsah olova [610]. Ke zkoušenému vzorku vody se přidá stejný objem 2% čerstvého roztoku Na_2SO_3 . Obsahuje-li voda toxické ionty Pb^{2+} , vzniká bílý zákal sířičitanu olovnatého, kdežto ve vodě přítomné ionty Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} za těchto podmínek sraženinu nedávají.

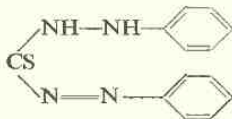
Jodid draselný dává žlutou sraženinu jodoolovnatanu olovnatého, která se rozpouští v konc. roztoku jodidu draselného za vzniku rozpustného alkalického jodoolovnatanu:



Ve vroucí vodě se žlutá sraženina rozpouští na bezbarvý roztok monomeru, z něhož při ochlazení krystalují zlatově žluté krásně třpytivé šupinky hexagonální soustavy, kterých se používá také při mikroskopické reakci, $pD = 6,3$ [611].



Dithizon (difenylthiokarbohydrazon) v 0,001% roztoku v chloridu uhličitém přeměňuje své temně zelené zbarvení na cihlově červené při protřepání s roztokem solí olovnaté. Vzniká vnitřně komplexní sůl rozpustná v CCl_4 , jejíž složení dosud nebylo přesně určeno [525].



Reakce má v jednoduchém provedení význam jen obecný, protože četné kationty reagují podobným způsobem. Selektivní pro olovo se stává teprve za přítomnosti

Seignettovy soli a kyanidu draselného, které maskují ostatní ionty (kromě Pb^{2+} a Zn^{2+}), a je ceněna pro svou velikou citlivost, $pD = 6,2$. Ruší přítomnost oxydačních činidel, Bi^{3+} , Sn^{2+} a Ti^{+} .

Karmínová kyselina dává se solemi olovnatými v amoniakálním prostředí fialovou sraženinu, které se používá při kapkovací reakci na papíře, $pD = 5,8$ [612].

Kapka 2% roztoku *octanu měďnatého* se zrnkem pevného *dusitanu draselného* dává za přítomnosti amonných solí s kapkou vzorku okyseleného kyselinou octovou hnědou sraženinu složení $(\text{NH}_4)_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$, jeví se pod mikroskopem jako neprůhledné černé kubické krystalky. Překážejí: Bi^{3+} , Sn^{2+} . $pD = 4,8$ [610].

Thiomočovina v prostředí $2N\text{-HNO}_3$ dává se solemi olovnatými bezbarvé jehličky $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 11\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ o velmi vysokém lomu světla, takže v mikroskopu se jeví až černými. Reakci dává i síran olovnatý, a tím lze dosáhnout značné selektivnosti při mikroskopickém provedení [613]. $pD = 4$.

Ruší pouze přítomnost Cu^{2+} , které dávají podobné krystalky o trochu větší. Reakce je vhodná pro dokazování Pb^{2+} za přítomnosti Bi^{3+} i pro jejich dělení. Olovnatá sůl je těžce rozpustná, kdežto vizmutitá sůl dává žluté roztoky.

Kovový zinek redukuje roztoky solí olovnatých; nejčastěji se vylučují *lesklé jehličky* olova, jenom zřídka černý prášek kovu.

Elektrolýsou roztoků Pb^{2+} iontů silně okyselených kyselinou dusičnou se vylučuje na platinové anodě červenohnědý povlak PbO_2 silně oxydačních vlastností (reakce benzidinové modři). Podobně se vylučují na anodě MnO_2 a Ti_2O_3 , od nichž nutno sraženinu rozlišovat reakcemi.

Stopy olova v pitných vodách strhneme na krystalický uhličitan vápenatý [614] a dokazujeme jako siřník nebo dithizonem. K 500 ml vody se přidají tři kapky fenolftaleinu a po kapkách $4N\text{-NaOH}$ až do zřetelně alkalické reakce, potom ještě 0,3 ml 10% KCN a 0,5 g kryst. uhličitanu vápenatého. Směs se důkladně protřepe, třepání se asi po jedné hodině opakuje. Druhý den se směs filtruje, promyje slabě alkalizovanou vodou a sraženina uhličitanu se strženou solí olovnatou se rozpustí v 10 ml $5N$ kyseliny octové. Roztok se zředí vodou na 20 ml, přidá se 1 kapka 10% roztoku KCN a 1 kapka 10% Na_2S v 60% glycerinu. Za přítomnosti olova se roztok zbarví hnědě. Všechny použité roztoky i destilovaná voda musí být speciálně čistěny a kontrolovány na obsah olova.

Přímý důkaz: 1. Ke 2–3 kapkám vzorku přidáme 5 kapek $4N\text{-NaOH}$, povaříme a sraženinu odstředíme. K roztoku olovnatanu přidáme stejný objem 20% roztoku KCN a kapku nasyceného roztoku Na_2S . Za přítomnosti Pb^{2+} černohnědé zbarvení až černá sraženina PbS . Podobnou reakci dávají ionty Ti^{+} .

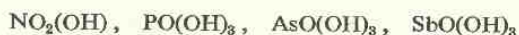
2. Z roztoku vysrážíme zřed. kyselinou sírovou PbSO_4 , promyjeme zřed. kyselinou sírovou a vodou. Působením Na_2S sraženina PbSO_4 zčerná, nerozpustné sírany alkalických zemin se nemění. Ruší pouze přítomnost Hg_2SO_4 a Ag_2SO_4 , které rozpoznáme kapkou konc. amoniaku. Prvý amoniakem zčerná, druhý se v amoniaku rozpouští, kdežto síran olovnatý se amoniakem nemění.

Při kapkování dáme na filtrační papír kapku $2N-H_2SO_4$, do středu skvrny postavíme dlouhou tenkou kapiláru s kapkou vzorku. Po nasátí kapky do papíru postavíme do středu skvrny další kapiláru s $2N-H_2SO_4$, která sraženinu promyje, a další kapilárou s roztokem sírníku sodného se sraženina síranu olovnatého ve středu skvrny zbarví hnědě přeměnou na sírník olovnatý.

77. Skupina N, P, As, Sb, Bi

Dusík a fosfor jsou v této skupině vyslovené nekovy, u arsenu již známe kovovou modifikaci, antimon a vizmut jsou křehké kovy. Ve sloučeninách jsou tyto prvky pětimocné a trojmocné, u dusíku a fosforu jsou stabilní sloučeniny hlavně pětimocné, u antimonu a vizmutu trojmocné.

Hydroxydy



jsou kyseliny, jejichž síla klesá v řadě



Z hydroxydů



jsou HNO_2 , H_3PO_3 , H_3AsO_3 slabé kyseliny, hydroxyd $Sb(OH)_3$ je amfoterní, hydroxyd $Bi(OH)_3$ neamfoterní a zásadité povahy.

S vodíkem tvoří sloučeniny



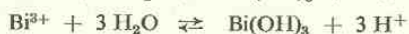
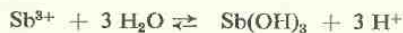
jejichž stabilita v řadě klesá. Amoniak a fosfin tvoří snadno ionty NH_4^+ , PH_4^+ , u dalších členů se analogické kationty tvoří již nesnadno, ale známe ještě některé odvozené alkylsloučeniny.

S ionty As^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} se setkáváme jen v kyselém prostředí, u arsenu v rovnovážném stavu s ionty AsO_3^{3-} :



Proto se sírník As_2S_3 sráží sirovodíkem jen ze silně kyselého prostředí (HCl).

Ionty Sb^{3+} a Bi^{3+} snadno ve vodném roztoku hydrolysuji za vylučování bílých sraženin zásaditých solí až hydroxydů:



Hydrolysu zamezujeme okyselením roztoků, tím posunujeme rovnovážné stavy hořejších reakcí vlevo.

Z nerozpustných siřníků se siřníky arsenu a antimonu rozpouštějí v siřníku amonném na thiosloučeniny, siřník Bi_2S_3 je v siřníku amonném nerozpustný.

78. Dusík

Vzduch obsahuje objemově 4/5 dusíku, který je za běžné teploty nereaktivní plyn o $h = 0,9672$, skoro nerozpustný ve vodě. Při 20°C se rozpouští jen 0,00208 g dusíku ve 100 g vody. Reaktivním se stává teprve při vysokých teplotách.

V analýse plynů zbývá dusík ve zbytku nereaktivních plynů po absorpci a spálení plynů reaktivnějších (CO_2 , O_2 , CO , H_2). Od netečných plynů lze ho oddělit absorpcí kovovým vápníkem ve slabě červeném žáru. Vznikne nitrid vápníku, který se vodou rozkládá na amoniak a hydroxyd vápenatý:



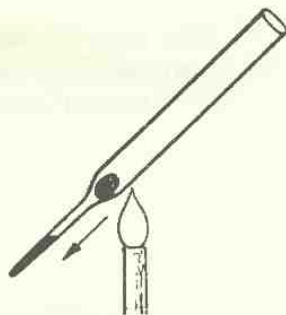
Elementární dusík dokazujeme jen ve zcela zvláštních případech. Využíváme k tomu jeho reaktivnosti s kovy alkalických zemin (Mg, Ca, Sr, Ba) při vyšších teplotách a utvořené nitridy rozkládáme vodou na amoniak.

Dusík vázaný v *organických sloučeninách* můžeme dokazovat několika způsoby:

Při *Lassaigeeově zkoušce* tavení vzorku s alkalickým kovem vzniká kyanid, který snadno převádíme na berlínskou modř [882]. Při této zkoušce můžeme současně dokazovat síru a halogeny.

Malé množství zkoušené látky dáme do kapiláry malé trubičky (obr. 43) a do její rozšířené části nad kapilárou vsuneme hrášek kovového sodíku, napíchnutý na skleněnou tyčinku. Sodík předem odkrájíme od povrchových znečištění a vysušíme filtračním papírem. Malým plamenem roztavíme v trubičce nejprve sodík, a potom zahříváme kapiláru s látkou tak, aby její páry zvolna přecházely přes tavený kov. Ještě horkou a zahříváním poněkud deformovanou kapiláru dáme horním otvorem exsikátoru do porcelánové misky s vodou (3–4 ml), položené v prázdném exsikátoru. Horká kapilára ve vodě praskne a obsah trubičky při naklánění exsikátoru proreaguje s vodou. Toto bezpečnostní opatření je potřebné pro prudkou reakci přebytečného sodíku s vodou a ještě více při použití draslíku místo sodíku, protože jeho reakce je ještě bouřlivější. Roztok potom odfiltrujeme a zkoušíme na obsah CN^- :

K několika kapkám roztoku přidáme zrnko síranu železnatého, promícháme a po 2–3 minutách okyselíme přidáváním kapiček konc. kyseliny chlorovodíkové. Za přítomnosti kyanidů vznikne berlínská modř. Při malých množstvích kyanidu



Obr. 43. Lassaigneova zkouška.

pozorujeme nejprve zelený roztok, z něhož se stáním usazuje modrá sraženina. V dalších kapkách roztoku zkoušíme na přítomnost siřníku a halogenidů.

Reakce selhává u těkavých pyrrolů a u azosloučenin, které se snadno rozkládají na dusík. Za přítomnosti siřníku je nutno odfiltrovat sraženinu siřníku železnatého a hydroxydu železitého a dokazovat kyanoželeznatan ve filtrátě přidáním kapky Fe^{3+} a okyselením. Citlivost reakce se tím podstatně zmenšuje, a proto je vhodnější převést kyanid za přítomnosti siřníku na rhodanid a dokazovat jako železitou sůl (viz reakce CN^-).

Tavením vzorku s *hořčíkem a uhličitánem sodným* převedeme dusík organických sloučenin také na kyanid. Prášek hořčíku však musíme zkoušet ve slepém vzorku na obsah nitridů, které dávají pozitivní reakci. Při této zkoušce odpadá nebezpečí úrazu, které zatěžuje zkoušku Lassaigneovu. Na achátové třence dokonale promícháme směs 1 č. práškového hořčíku a 2 č. bezvodého uhličitánu sodného a vsypeme do trubičky (\varnothing 2–3 mm, dole zatavené) nad podíl vzorku, smíchaný s trochou tavidla. Nejprve zahříváme vrstvu tavidla a potom vzorek, směs po rozdrčení trubičky vyloučíme vodou a po odfiltrování zkoušíme roztok na obsah CN^- (popř. S^{2-} , X^-) jako předešle.

Při *katalytickém spalování* organických látek podle Körblovy a Přibilovy metody (viz reakce uhlíku) se dusík oxyduje na NO_3^- , které se z katalysátoru vymyjí několika kapkami vody a dokazují reakcí s kyselinou fenolsulfonovou. Reakce s difenylaminem je méně vhodná pro oxydační schopnosti extraktu (viz reakce NO_3^-).

Tavením vzorku s práškovým *kysličníkem vápenatým* nebo natronovým vápnem uniká za přítomnosti dusíkatých sloučenin amoniak, prozrazující se již zápachem a snadno dokazatelný reakcemi.

Delépine [883] rozkládá 1–10 mg vzorku vařením s 0,3 ml konc. kyseliny sírové a oxyduje koloidní uhlík přidáním stopy práškového manganistanu draselného až do odbarvení roztoku. Po zchladnutí přidá 1 g KOH a trochu vody a zkouší unikající amoniak.

Při *pyrolytickém rozkladu* organických sloučenin se dusík přeměňuje na kysličníky, které v kapce vody vytvoří kyselinu dusitou, snadno dokazatelnou Griessovým činidlem (1% roztok kyseliny sulfanilové a 1% roztok α -naftylaminu v 30% kyselině octové). Při provedení podle Feigla [1015] se vzorek promíchá s 0,2 g MnO_2 , dá do mikrozkušavky, která se poklopí terčíkem filtračního papíru s Griessovým činidlem a vsune do perforované asbestové ploténky, chránící horní část před vysokou teplotou. Při zahřívání směsi mikrokahanem se za přítomnosti dusíkatých sloučenin zbarví papírek v 1–2 minutách růžově. Zkouška vyžaduje srovnávání se slepým vzorkem a borosilikátové sklo zkumavky.

Davidsonova zkouška [841] (viz reakce kyslíku) je u dusíkatých organických sloučenin pravidelně pozitivní, jde většinou o značnou polárnost organických molekul.

Z *anorganických dusíkatých sloučenin* jsou nejdůležitější reakce iontů N_3^- , NH_4^+ , NH_2NH_3^+ , HONH_3^+ , NO_2^- , NO_3^- , CN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, CNO^- a reakce kysličníků dusíku.

Reakce N_3^-

Azidy jsou odvozeny od azoimidu HN_3 (kyseliny dusíkovodíkové), explosivní, ostře páchnoucí kapaliny, která se snadno rozpouští ve vodě a tvoří roztoky kyseliny

s aniontem N_3^- . Má mnoho podobností s kyselinou chlorovodíkovou, je ovšem slabší kyselinou, ale silnější než kyselina octová.

Azidy alkálií jsou rozpustné ve vodě, a dávají podobné reakce jako roztoky chloridů. *Dusičnan stříbrný* sráží bílý azid stříbrný:

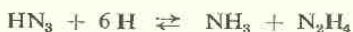


Azid stříbrný je nerozpustný ve zřed. kyselinách, ale rozpustný v amoniaku podobně jako chlorid stříbrný. Z amoniakálních roztoků krystalují tabulkovité krystalky, vhodné pro mikroskopii [536].

Soli rtuťné srážejí azid $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$, který amoniakem zčerná podobně jako chlorid rtuťný. *Soli olovnaté* dávají sraženinu azidu olovnatého $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, podobnou chloridu olovnatému. Všechny tyto reakce mají analogie v reakcích chloridů. Kovové azidy se však podstatně liší od chloridů svou *explosivností, při zahřívání prudce vybuchují*.

Soli železité dávají s roztokem azidů intenzivně červené roztoky podobně jako rhodanidy [711]. Reakce o $pD = 5$ má mnoho podobností s reakcí rhodanidu železitého.

Zinkem v kyselině chlorovodíkové se azidy redukuje až na amoniak a hydrazin:



Jodem se azidy oxydují na dusík; reakce je katalysována přítomností sloučenin dvojmocné síry (siričků, thiostranů):



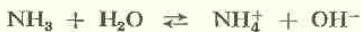
Bez katalysátoru probíhá oxydace velmi zvolna, katalysátor vede k okamžitému odbarvování jodu a perlení dusíku z roztoku [68].

79. Amoniak

je bezbarvý plyn ostrého zápachu, dráždivý pro sliznice, lehčí než vzduch ($h = 0,5971$). Zkapalňuje již směs ledu a chloridu vápenatého na bezbarvou kapalinu, vroucí při $-33,4^\circ\text{C}$.

Rozpouští se snadno ve vodě, při tlaku 760 mm Hg se v 1 litru vody rozpouští při 8°C 954,5 litrů NH_3 ; při 16°C 783,2 litrů NH_3 ; při 24°C 647,8 litrů NH_3 . Se vzrůstající koncentrací amoniaku ve vodě klesá hustota roztoků.

Vodné roztoky amoniaku představují slabou zásadu, jsou částečně ionisovány podle vztahu:



Ve zřed. kyselinách se amoniak kvantitativně zachycuje a vznikají rozpustné amonné soli:



Ion NH_4^+ je ve vodném roztoku kyselinou, roztoky solí mají kyselou reakci. Silnými zásadami (NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$) se rozkládá a uvolňuje se amoniak.

Reakce NH_4^+

Na přítomnost solí amonných musíme zkoušet *původní vzorek*. Četná činidla jsou soli amonné, které vnášíme do roztoku vzorku. Skupinově patří amonium mezi ionty alkalických kovů. *Ion NH_4^+ má mnoho reakcí společných s K^+ .*

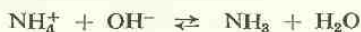
Amonné soli se liší od alkalických solí značnou *těkavostí* a snadnou sublimovatelností. To je základem jejich odstraňování ze vzorků tzv. „*odkuřováním*“. Je to mírné žihání odparku až do vyprchání dýmů amonných solí. Vhodné je zahřívání vzorku na vzdušné lázni, kterou pořídíme položením misky na šamotový trojhránek na asbestové síťce a zahříváním sítky. Nejlépe se amonné soli odkuřují infračervenou žárovkou.

Tabulka 42

Těkavost solí amonných

NH_4Cl	NH_4NO_3	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
350°C	200°C	170°C	160°C	60°C

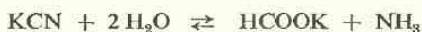
1. Silné zásady uvolňují z amonných solí *plynný*, charakteristicky páchnoucí amoniak, který můžeme zahříváním roztoku kvantitativně vypudit:



Amoniak poznáme již čichem, v pochybných případech použijeme některé z jeho reakcí.

Trochu pevné látky roztíráme na misce s pevným *alkalickým hydroxydem* a čichem zjišťujeme uvolněný amoniak. Roztok nebo trochu pevné látky dáme do malé zkumavky a opatrně přidáme teplý 2N alkalický hydroxyd tak, aby stěny zůstaly suché. Zkumavku poklopíme skleněnou zátkou s visutou kapkou činidla nebo použijeme zařízení na obr. 22. Kapka kurkumové tinktury amoniakem zčervená, kapka 0,1N- $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ zčerná, kapka Nesslerova činidla zhnědne. Červený lakmusový papírek ovlhčený vodou parami amoniaku zmodrá ($\text{pD} = 5,7$).

Pouze kyanidy se při zahřívání s alkalickým hydroxydem rozkládají za vzniku amoniaku a mohou vést k nesprávným závěrům:



Za přítomnosti kyanidů musíme přidat k roztoku sůl rtuťnatou, která váže kyanid v nedisociované sloučenině.

Těkávé organické aminy reagují podobně jako amoniak a uvolňují se také ze svých solí alkalickým hydroxydem. Za jejich přítomnosti použijeme k rozkladu solí

amonných kysličníků hořčičnatý, jehož alkalita stačí k uvolnění amoniaku, nestačí však pro uvolnění některých organických aminů.

2. *Nesslerova reakce* je založena na vzniku žlutého zbarvení až hnědé sraženiny s alkalickým roztokem jodortufnatanu. I nepatrné koncentrace solí amonných dávají žluté zbarvení. Amorfni hnědá sraženina o celkovém složení $\text{Hg}_2\text{I}_3\text{NH}_2$ má pravděpodobně polymerní strukturu:



Názory na složení a strukturu sraženiny nejsou dosud jednotné [217a].

Činidlo: 6 g HgCl_2 se rozpustí v 50 ml teplé vody (80°C) a vysráží roztokem 7,4 g KI v 50 ml vody. Sraženina HgI_2 se promyje čtyřnásobnou dekantací po 20 ml vody a přidá se k ní 5 g jodidu draselného. Směs se rozpustí přidáním malého množství vody a spláchne trochou vody do baňky objemu 100 ml, přidá se 65 ml 30% NaOH, doplní vodou do 100 ml a protřepe. Po 24 hodinách se roztok nad sraženinou sleje do hnědé lahvičky. Nutno jej chránit před parami amoniaku!

Provedení: Roztok vzorku se v destilační baňce zalkalísuje alkalickým hydroxydem, amoniak se vydestiluje a jímá ve zřed. kyselině chlorovodíkové. V roztoku se zkouší reakce Nesslerova činidla.

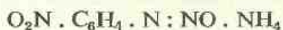
$$pD = 7,3.$$

Při kapkové reakci jímáme uvolněný amoniak přímo ve visuté kapce činidla, když zalkalisovaný vzorek v malé zkumavce zahříváme na vodní lázni 50°C teplé.

$$pD = 5,7.$$

V tomto provedení ruší dokazování NH_4^+ pouze organické aminy. Nesslerovy reakce se používá při dokazování NH_4^+ v závadných pitných vodách.

3. *p-Nitrobenzondiazoniumchlorid* dává s amoniakem intensivně červené zbarvení, jehož základem je vznik amonné soli *p*-nitrobenzenisonitrosoaminu [218].



Činidlo: 1 g *p*-nitranilinu se rozpustí za tepla v 20 ml vody a 2 ml kyseliny chlorovodíkové. Za energického třepání se roztok zředí 160 ml vody a za chlazení diazotuje po částech 20 ml 2,5% roztoku NaNO_2 . Činidlo se časem trochu kalí, je však po filtraci stále použitelné.

Provedení: K 1 ml zkoušeného roztoku přidáme asi 1 ml kyselého roztoku činidla a alkalisujeme po kapkách 10% hydroxydem sodným až do vzniku zbarvení.

Při kapkování na sklíčku přidáme ke kapce vzorku kapku činidla a alkalisujeme zrnkem pevného kysličníku vápenatého. Kolem zrnka se utvoří červený prstenec.

$$pD = 6.$$

Při dokazování stop amoniaku se doporučuje srovnávací slepý vzorek. Činidlo je vhodné pro dokazování par amoniaku ve vzduchu. Za nepřítomnosti organických aminů a fenolů je reakce specifická a velmi citlivá. Ruší oxydační a redukční činidla, která rozkládají vznikající zbarvení.

4. *Soli manganaté* se oxydují solemi stříbrnými jen v alkalickém prostředí a vzniká černá sraženina stříbra vedle temně hnědé sraženiny kysličníku manganičitého:



Alkalickou reakci dávají neutrálnímu roztoku činidla i malá množství amoniaku, uvolněného ze solí amonných [220]. Vyloučený kysličník MnO_2 oxyduje benzidin na benzidinovou modř a reakce se stává citlivější.

Činidlo: a) 2,87 g dusičnanu manganátého se rozpustí ve 40 ml vody, přidá se roztok 3,55 g dusičnanu stříbrného ve 40 ml vody, doplní vodou do 100 ml a neutralisuje po kapkách 0,1N-NaOH za stálého promíchávání až do vzniku černé sraženinky, která se odfiltruje.

b) 0,05 g benzidinu se rozpustí v 10 ml ledové kyseliny octové a zředí vodou do 100 ml.

Provedení: Ke kapce vzorku ve vyvíjecí zkumavce přidáme kapku 2N-NaOH, volně uzavřeme skleněnou zátkou s visutou kapkou činidla a) a několik minut zahříváme ve vodní lázni při 50°C. Kapku sejmeme na filtrační papír, kde za přítomnosti NH_4^+ ve vzorku pozorujeme černou skvrnu. Skvrnu vymyjeme několika kapkami vody a přidáme kapku činidla b). Modré zbarvení indikuje přítomnost vyloučeného kysličníku manganičitého i v těch případech, když je skvrna málo zřetelná. Reakce je velmi citlivá a vyžaduje srovnávání se slepým vzorkem.

$pD = 6$.

Podobnou reakci dávají pouze těkavé aminy.

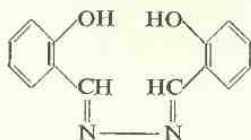
5. *Další reakce* NH_4^+ jsou vesměs společné s reakcemi K^+ , např. reakce *hexanitritokobaltitanu sodného*, *kyseliny chloroplatické* a jiné reakce uvedené při reakcích K^+ . Lze jich všech použít pro dokazování NH_4^+ , když ze vzorku uvolníme alkalickým hydroxydem amoniak, který zachytíme ve zřed. kyselině chlorovodíkové, a tento roztok zkoušíme.

Přímý důkaz NH_4^+ : Alkalickým hydroxydem uvolníme charakteristicky páchnoucí amoniak, který identifikujeme visutou kapkou Nesslerova činidla. Pevné vzorky pokápneme přímo teplým 33% roztokem hydroxydu sodného, velmi zředěné roztoky amonných solí po zalkalisoání zahřejeme.

Reakce $\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_3^+$

Ion hydraziniový má většinu reakcí společných s reakcemi NH_4^+ . Ve vodném roztoku je hydrazin slabší zásadou než amoniak. Od amoniaku se podstatně liší svými *redukčními schopnostmi*.

Selektivní reakcí hydrazinu je kondensace se *salicylaldehydem* na bílý a ve vodě nerozpustný salicylalazin, který je vytřepatelný do etheru a má b. t. 93°C.



[712]

Činidlo: K roztoku 20 ml 50% kyseliny octové v 600 ml vody se přidá 5 g salicylaldehydu a zahřeje až do zmizení olejovitých kapiček, po zchlazení se roztok zfiltruje [713].

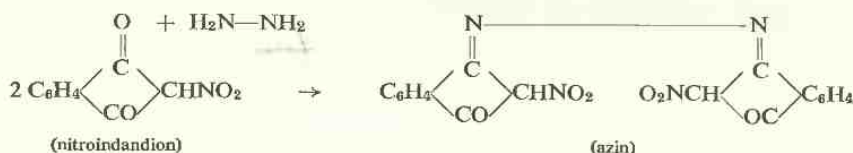
Provedení: K 1 ml slabě kyselého roztoku vzorku se přidá 1 ml činidla. Za přítomnosti NH_2NH_3^+ vzniká bílá krystalická sraženina o $pD = 5,5$. Po překrytlování z etheru b. t. 93°C.

Reakce je vhodná pro rozlišování hydrazinia od amonia, hydroxylamonia, močoviny, azidů aj. dusíkatých sloučenin.

Při kapkování na papíře pozorujeme v ultrafialovém světle žlutooranžovou až oranžovou fluorescenci skvrny produktu o $pD = 8$ [713a]. Reakce je specifická.

Benzaldehyd se kondensuje s hydrazinem podobně jako salicylaldehyd, ve slabě kyselém nebo slabě alkalickém prostředí vzniká žlutavý benzalazin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, který je nerozpustný ve vodě a rozpustný v etheru.

2-Nitroindandion-1,2 dává s hydrazinem barevnou reakci kondensací na oranžový azin nitroindandionu [894]:



Roztok vzorku se okyslí konc. kyselinou chlorovodíkovou a vaří několik minut s přebytkem pevného činidla. Za přítomnosti hydrazinu se vyvine oranžové zbarvení až oranžová sraženina o $pD = 5$. Samotné činidlo tvoří žluté roztoky. Hydroxylamin dává s činidlem žlutý nerozpustný oxim, který neruší reakci hydrazinu.

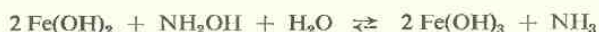
Redukční reakce jsou většinou společné hydrazinu a hydroxylaminu. *Amoniakální roztoky solí měďnatých* se hydrazinem redukují na bezbarvé roztoky solí měďných, které se vzdušnou oxydací znovu zbarvují fialově modře solemi měďnatými. *Fehlingův roztok* se redukuje hydrazinem až na kovovou měď, z amoniakálních roztoků *solí stříbrných* nebo *zlatitých* se rovněž redukují kovy. Roztok *jodu* nebo kyselý roztok *manganistanu* se hydrazinem odbarvují.

Reakce $\text{HO} \cdot \text{NH}_3^+$

Hydroxylamin je krystalická látka o b. t. 32°C, hygroskopická, snadno rozpustná ve vodě, v níž má reakci slabě zásaditou. Vodné roztoky jsou nestálé, rozkládají se

snadno na amoniak, dusík a kyslíčníky dusíku. Stálejší jsou roztoky solí hydroxylamonia s bezbarvým kationtem $\text{HO} \cdot \text{NH}_3^+$.

Na rozdíl od hydrazinu má hydroxylamin vedle vlastností redukčních také vlastnosti *oxidační*, oxidyje např. *hydroxyd železnatý* v alkalickém prostředí na rezatý hydroxyd železitý a redukuje se při tom na *amoniak*:



Při reakci vznikající amoniak snadno dokážeme. Ruší přítomnost solí amonných a dusitanů.

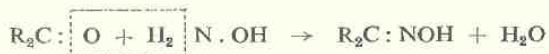
Roztokem jodu se hydroxylamin snadno oxidyje na dusitan, který dokazujeme diazotací aminů a kopulací na azobarviva.



K roztoku vzorku okyselenému kyselinou octovou přidáme roztok kyseliny sulfanilové, upravíme pH přidáním trochy pevného octanu sodného a oxidyjeme roztokem jodu v ledové kyselině octové až do trvalého hnědého zbarvení. Přebytkčný jod vážeme po kapkách roztokem thiosíranu sodného a přidáme několik krystalků chloridu α -naftylaminu. Za přítomnosti NO_2^- vznikne fialově červené až růžové zbarvení azobarviva o $\text{pD} = 6,7$ [714]. Podobně reagují také oximy.

S *nitroprussidem* sodným dává hydroxylamin v alkalickém prostředí červeno-fialové roztoky (*rozdíl od hydrazinu*).

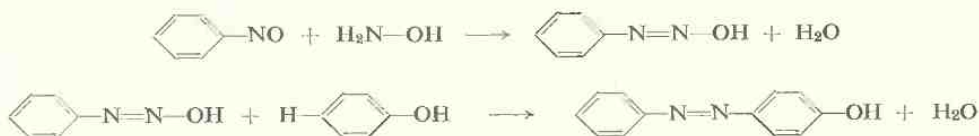
S *aldehydy* nebo *ketony* se kondensuje v alkalickém prostředí na pěkně krystalující *oximy*, rozpustné v alkoholu.



Oximy jsou z reakční směsi extrahovatelné do etheru.

Feigl oximuje při kapkování *diacetylmonoxim* za přítomnosti nikelnaté soli na filtračním papíře. Po přidání kapky roztoku hydroxylaminu vzniká červená skvrna Čugajevovy soli [71].

Nitrosobenzeny dávají s hydroxylaminem diazosloučeniny, které se s fenoly kopulují na azobarviva podle schematicky vyjádřených reakcí:



Reakce jsou specifické a použitelné v četných variacích. Např. při diazotaci *p*-brom-nitrosobenzenu a kopulaci s α -naftolem vznikají červenooranžové roztoky azobarviva [935].

80. Kysličníky dusíku

Jsou to plyny, s nimiž se v praxi často setkáváme. Lze je oxydovat peroxydem vodíku v kyselém prostředí až na kyselinu dusičnou. Ke zkoušenému plynu v uzavřené baňce přidáme asi 10 ml 0,05N-H₂SO₄, obsahující 0,5 ml 3% H₂O₂, občas protřepeme a druhý den zkusíme roztok na obsah kyseliny dusičné (viz reakce NO₃⁻!).

Kysličník dusný

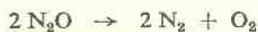
je bezbarvý plyn příjemného zápachu i chuti („rajský plyn“), $h = 1,5297$, poněkud rozpustný ve vodě i v alkoholu. Užívá se ho v lékařství.

Spalováním ve směsi s vodíkem dává dusík a vodu (směs stejných objemů obou plynů elektrickou jiskrou exploduje).



Po reakci pozorujeme objemovou kontrakci.

Termickým rozkladem kysličníku dusného na žhaveném platinovém drátku vzniká dusík a kyslík, který poznáme podle barvení čerstvě připraveného roztoku pyrogallolu.



Elektrickou jiskrou za přítomnosti vzduchu vznikají kysličníky NO a NO₂, které snadno dokazujeme.

Tyto reakce k identifikaci kysličníku dusného jsou snadno proveditelné v jednoduchých přístrojích pro analýzu plynů.

Kysličník dusnatý

je bezbarvý plyn, $h = 1,0387$, jenom nepatrně rozpustný ve vodě i v alkoholu. Ve styku se vzduchem se oxyduje na hnědé dýmy kysličníku dusičitého:



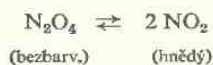
Kysličník dusnatý se absorbuje pevným *chloridem železitým* a vznikají adiční produkty 2 FeCl₃ · NO nebo 4 FeCl₃ · NO, které se rozkládají již vodou. Kysličník dusnatý se absorbuje také *roztokem soli železnaté*. Vznikají podobné adiční sloučeniny hnědě zbarvené, v nichž je kysličník dusnatý jen slabě vázán, takže povařením nebo prováděním netečného plynu lze jej z roztoků uvolnit.

Roztoky *síranu měďnatého* v konc. kyselině sírové absorbují kysličník dusnatý a barví se modrofialově.

Při dokazování kysličníku dusnatého v *plynné směsi* (vedle NO₂) absorbujeme nejprve kyselé plyny (NO₂, CO₂) v konc. roztoku alkalického hydroxydu, zásadité plyny (NH₃) ve zřed. kyselině sírové. Potom ke zbývajícimu plynu připustíme vzduch a po skončené oxydaci (za běžné teploty) dokazujeme NO₂.

Kysličník dusičitý

je při teplotách nad 22°C hnědočervený, dusivý a toxický plyn, při nižších teplotách těkavá kapalina oranžová, snižováním teploty se postupně odbarvuje až na bezbarvý pevný dimer (při teplotách pod -10°C):



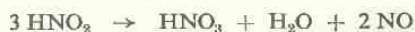
Za obvyčejné teploty představuje plyn směs monomeru a dimeru, při 150°C představuje již jenom hnědý monomer. Na poměru monomeru a dimeru při různých teplotách je také závislé jeho zbarvení od světle žlutého až do temně hnědého.

Kysličník dusičitý je silným oxydovadlem. Zaváděn do roztoku jodidu draselného vylučuje jod. Jodidoškrobových papírků se užívá pro indikaci kysličníku dusičitého ve vzduchu (nesmí být přítomny jiné oxydující plyny, zvláště halogeny).

Ve studené vodě se rozkládá na kyselinu dusitou a dusičnou:



Za obvyčejné teploty se vznikající kyselina dusitá rozkládá za unikání kysličníku dusnatého:



Zaváděním do roztoků alkalických hydroxydů se kvantitativně rozkládá na dusičnan a dusitan, poslední snadno dokazujeme.



Reakce NO_2^-

Kyselina dusitá je středně silná jednosytná kyselina, ale velmi nestálá, lze ji připravit jen za zvláštních podmínek. Předpokládáme její existenci v okyselených roztocích dusitanů, ale i ty se snadno rozkládají. Alkalické dusitany jsou rozpustné ve vodě, v pevném stavu hygroskopické. Málo rozpustný je žlutavý dusitan stříbrný.

Oxydačními činidly se v kyselém prostředí snadno oxydují na dusičnany, odtud plynou jejich redukční schopnosti. Jsou také oxydačním činidlem např. jodidů, difenylaminu a jiných sloučenin, při nichž kyselina dusitá se redukuje na kysličník dusnatý:



Redukcí cínem v prostředí kyseliny chlorovodíkové se tvoří hydroxylamin, redukci zinkem v alkalickém prostředí vzniká amoniak.

Manganistan draselný se dusitanem v prostředí zředěné kyseliny sírové odbarvuje. K roztoku vzorku přidáme jen kapku činidla a potom okyselíme.

Jodid draselný se oxyduje v kyselém prostředí dusitanem okamžitě na jod. K okyselení postačí několik kapek kyseliny octové a vylučování jodu pozorujeme hned při přidání činidla. Jiná oxydační činidla (ClO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) vylučují za těchto podmínek jod mnohem pomaleji. Ruší Fe^{3+} , které lze maskovat nadbytkem fosforečnanu sodného.

Rhodanid draselný dává v okyselených roztocích dusitanů červené roztoky ON.SCN , které se varem rozkládají za odbarvování.

Difenylamin v konc. kyselině sírové se barví již stopami dusitanů intensivně modře. Reakce je oxydačního typu.

Při rozkladu dusitanů zřed. kyselinou octovou se vyvíjejí „nitrosové plyny“ (směs $\text{NO} + \text{NO}_2$) silně oxydačních vlastností, které oxydují jodidoškrobový papírek nebo barví visutou kapku benzidinu nebo difenylaminu modře o $pD = 5$ [717].

Kyanoželeznatan draselný se barví v prostředí kyseliny octové nepatrným množstvím dusitanů intensivně žlutě. Dusičnany nemají na tuto reakci vlivu.

Solí amonné rozkládají za tepla dusitany za vývoje hojných bublinek dusíku:



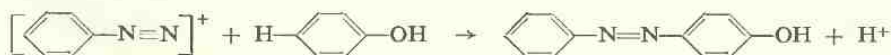
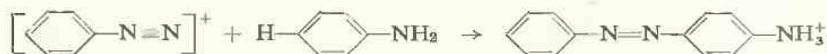
Reakce lze použít ke kvalitativnímu důkazu dusitanů, když se k horkému konc. roztoku chloridu amonného přidává horký roztok dusitanu. Je vhodná za přítomnosti BrO_3^- , IO_3^- , ruší však ClO_3^- .

Indol se snadno nitrosuje kyselinou dusitou na červený nitrosoderivát. Do malé zkumavky dáme kapku vzorku, 10 kapek 0,015% roztoku indolu v alkoholu a 5 kapek konc. kyseliny sírové. Za přítomnosti dusitanů dostaneme fialově červené zbarvení. Nepřekáží přítomnost NO_3^- . Reakce je rušena jen silnými oxydovadly, která rozkládají činidlo. $pD = 6$ [715].

Diazotační reakce kyseliny dusité a tvorba azobarviv jsou velmi citlivé a pro dusitany *specifické reakce* [716]. Aromatické aminy reagují ve slabě kyselém prostředí s dusitanem za vzniku diazoniových solí:



Roztoků těchto solí používáme přímo ke *kopulacím na azobarviva s aromatickým aminem v kyselém prostředí nebo s fenolem v alkaličném prostředí*. Kopulace není reakcí jednoduchou, její název vystihuje pouze konečný reakční výsledek, podle něhož vidíme, že azoskupina se nejsnáze přimyká (kopuluje) do *para*-polohy k NH_2 -nebo OH -skupině:



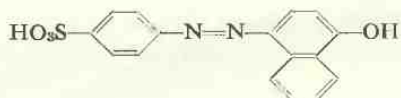
Není-li *para*-poloha volná, nastane pravidelně kopulace do *orto*-polohy; je-li i ta obsazena, kopulace nenastane. Obsahuje-li kopulovaná molekula současně NH_2 - a OH-skupinu, můžeme volbou kyselého nebo alkalického prostředí řídit kopulaci do určitých poloh. Teorie barviv a základní pravidla pro vznik azobarviv nám dávají takřka neomezené možnosti pro dosažení libovolných barevných odstínů při dokazování a kolorimetrickém stanovení kyseliny dusité. Obecný postup je tento:

K roztoku aromatického aminu ve zřed. kyselině octové nebo v 0,1N-HCl se přidá vodný roztok dusitanu a protřepe. Po několika minutách je diazotace ukončena a provede se kopulace buď s aminem, nebo s fenolem:

a) Přidá se roztok aromatického aminu ve zřed. kyselině chlorovodíkové nebo stopa pevného chloridu aminu. Vzniká ihned aminoazobarvivo.

Není-li ve vzorku dostatek dusitanu pro úplnou diazotaci aminu (je-li aminu přebytek), diazotuje se pouze jeho část, zatím co zbytek se přímo kopuluje, takže pozorujeme po přidání dusitanu pozvolný vznik zbarvení, jehož intenzita časem vzrůstá. Patří sem Griessova reakce α -naftylaminu, vyznačující se neobyčejnou citlivostí ($pD = 8$).

b) Přidá se stopa fenolu a roztok se alkalisuje. Např. k diazotovanému roztoku kyseliny sulfanilové se přidá zrnko pevného α -naftolu. Po zalkalisování zřed. roztokem alkalického hydroxydu vznikne červené zbarvení hydroxyazobarviva:



Základní diazotační reakce kyseliny dusité:

Diazotován:	Kopulován:	Zbarvení:
anilin	fenol	žluté
kyselina sulfanilová	α -naftol*)	červené
kyselina sulfanilová	α -naftylamin*)	červené
α -naftylamin	α -naftylamin	fial. červené

Citlivost diazotačních reakcí je řádově $pD = 6-8$.

Také barviva obsahující ještě volnou aminoskupinu můžeme diazotovat a dále kopulovat, čímž dostáváme složitější azobarviva (polyazobarviva) a změny zbarvení ze žlutého do červeného, z červeného do modrého apod. Světle žlutý roztok primulinu diazotací a kopulací s α -naftolem dává červené barvivo, červený safranin se diazotuje a přímo kopuluje na modré barvivo.

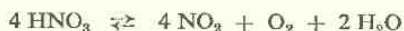
Přímý důkaz NO_2^- : Diazotací kyseliny sulfanilové ve slabě kyselém prostředí a kopulací s α -naftolem v alkalickém prostředí vznikne intenzivně červený roztok.

*) Analyticky jsou výhodnější kopulace α -naftolu a α -naftylaminu pro rychlejší průběh reakce a větší citlivost, kdežto technicky jsou více ceněny β -deriváty pro větší stálost a odolnost barviv.

Pro dokazování stop NO_2^- je nejcitlivější Griessova reakce: Ke slabě kyselému roztoku vzorku přidáme několik zrněk pevného chloridu α -naftylaminu a po promíchání pozorujeme zvolný vývoj (5–15 minut) fialově červeného zbarvení.

Reakce NO_3^-

Kyselina dusičná je silná kyselina oxydačních vlastností, často užívaná k rozpouštění látek. Tzv. dýmavá kyselina je skoro 100% o $h = 1,54$. Nejběžnější je azcotropní směs destilující při 171°C o $h = 1,42$ s obsahem 69,2% HNO_3 , kterou označujeme jako koncentrovanou kyselinu dusičnou. Nažloutlé zbarvení koncentrovanějších roztoků kyseliny dusičné je způsobeno rozpuštěným kysličníkem dusičitým, který vzniká jejím rozkladem:



Ve vodě se rozpouští kyselina dusičná ve všech poměrech. Dusičnany jsou vesměs rozpustné ve vodě, s výjimkou zásaditých solí a solí složitých organických zásad. Dusičnany mají oxydační vlastnosti. V roztocích dokazujeme bezbarvé ionty NO_3^- .

Konc. kyselina sírová rozkládá dusičnany i jejich roztoky za uvolňování kyseliny dusičné. Za tepla postupuje rozklad dále a přechází červenohnědé dýmy kysličníku dusičitého. Za přidání proužků mědi, která redukuje HNO_3 až na NO , stává se rozklad intenzivnější. Kysličník dusnatý se oxyduje vzdušným kyslíkem na hnědé dýmy kysličníku dusičitého.

Soli železnaté se oxydují kyselinou dusičnou a při tom se uvolňuje kysličník dusnatý, který dává s přebytkem soli železnaté nestálou, hnědou sloučeninu $\text{FeSO}_4 \cdot \text{NO}$ nebo se solí železitou červenavou sloučeninu $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4 \text{NO}$.



Zkoumaný dusičnan se rozpustí v malém množství vody, přidá se konc. roztok síranu železnatého a opatrně podvrství v nakloněné zkumavce konc. kyselinou sírovou. Za přítomnosti dusičnanů se utvoří mezi oběma vrstvami temně hnědý prstenec. Můžeme také dát na porcelánovou misku krystalek síranu železnatého, pokropit jej několika kapkami vzorku a se strany přikápnout pipetkou konc. kyselinu sírovou.

Při zahřátí roztoku hnědé zbarvení mizí, kysličník dusnatý vyprchá. *Podobně reagují dusitany* a nepotřebují k reakci ani konc. kyseliny sírové, postačí kyselina chlorovodíková. Zbarvení dávají při hořejším provedení také Br^- , I^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, SCN^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, BrO_3^- , které nutno předem odstranit jako soli stříbrné (sráží se síranem stříbrným!).

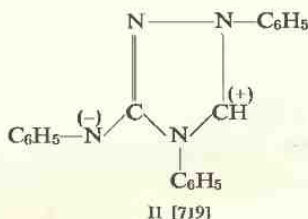
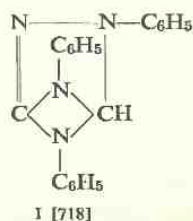
Difenylamin v konc. kyselině sírové se barví roztokem dusičnanů intenzivně modře. Několik zrněk pevného difenylaminu se čerstvě rozpustí v 1 ml konc. kyseliny sírové a roztokem se opatrně podvrství roztok vzorku. Modré zbarvení je výsledkem

oxydace difenylaminu, a proto podobně reagují také jiná energická oksylichovadla, NO_2^- , ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^- , Fe^{3+} , MnO_4^- , CrO_4^{2-} , peroxydy aj. Dokazujeme pouze přítomnost oxydačního činidla.

Reakce difenylaminu se stává selektivní pro NO_3^- , když ostatní oxydační činidla zredukujeme přidáním pevného siřičitanu sodného v prostředí $6\text{N-H}_2\text{SO}_4$. Za těchto podmínek se dusičnany nemění a dávají pozitivní reakci. Ruší pouze NO_2^- , které způsobují současnou redukci NO_3^- (indukovaná reakce) a musí být předem odstraněny azidem sodným:

Ke kapce zredukovaného vzorku přidáme několik mg NaN_3 a 2 kapky $6\text{N-H}_2\text{SO}_4$, promícháme a 5 kapkami činidla vyvoláme za přítomnosti NO_3^- modré zbarvení, $\text{pD} = 5$. Nejsou-li dusitany přítomny, odpadá jejich rozklad azidem [763]. Činidlo se připraví rozpuštěním 25 mg NH_4Cl v 9 ml vody, 25 mg difenylaminu v 10 ml konc. kyseliny sírové a po smíchání obou roztoků a zchladnutí se doplní vodou do 25 ml.

Nitron, složitější organická zásada, formulovaná jako „endo-iminotriazol“ (I) a nověji pro své dipolární vlastnosti jako vnitřně ionisovaná molekula (II),



dává s dusičnanem v prostředí zřed. kyseliny octové nebo mravenčí málo rozpustné bílé jehlice dusičnanu nitronu. Jako činidla se používá 10% roztoku nitronu ve vodě, okyseleného kyselinou octovou nebo mravenčí [718].

Činidlo vzbudilo pozornost pro možnost srážení dusičnanů. V kvalitativní analýze se používá pro mikroskopickou reakci, sraženina překrystalovaná z horké vody tvoří jemné, perličkovitě seskupené jehlice. Reakce však je málo selektivní, protože nitron tvoří málo rozpustné soli i jiných kyselin. Reakci ruší přítomnost Br^- , I^- , ClO_3^- , ClO_4^- , NO_2^- , SCN^- , CrO_4^{2-} a organické nitrosloučeniny, což zmenšuje její kvalitativní význam.

Skupina reakcí nitračních

Dusičnany v prostředí konc. kyseliny sírové jsou nitračním činidlem a vznikající nitrosloučeniny lze v četných případech snadno poznávat podle zbarvení nebo zápachu:

Benzen se nitruje již za studena na nitrobenzen, charakteristicky páchnoucí.

1 ml zkoušeného roztoku odpaříme ve zkumavce na vodní lázni do sucha, přidáme 1 ml konc. kyseliny sírové, 1 ml benzenu a důkladně protřepeme. Po usazení obou vrstev oddělíme vrstvu benzenu a odpaříme na filtračním papíru. Za přítomnosti dusičnanů cítíme z papíru charakteristický zápach nitrobenzenu o $\text{pD} = 4$ [720].

Dusitany nedávají při reakci nitrobenzen, ale barví vrstvu kyseliny sírové oranžově. Reakci ruší pouze jodidy, které možno předem vysrážet octanem olovnatým.

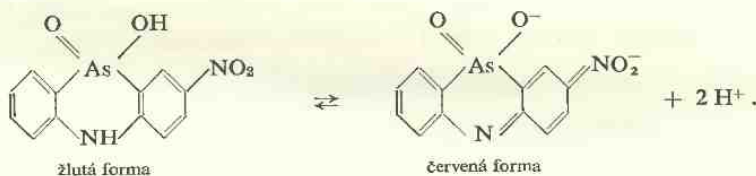
Kyselina fenolsulfonová se snadno nitruje a alkalické roztoky nitroderivátů jsou intensivně žlutě zbarveny. Při reakci vzniká převážně mononitroderivát.

Činidlo se připraví smícháním 2 g fenolu a 25 ml konc. kyseliny sírové. Vzorek obsahující dusičnan se odpaří do sucha, odparek se po zchladnutí pokropí činidlem, směs se promíchá, po zchladnutí zředí vodou a neutralisuje amoniakem až do slabě alkalické reakce. Vzniká intensivně žluté zbarvení roztoku a reakce je velmi citlivá. Dusitany musí být předem odstraněny močovinou, halogenidy síranem stříbrným. Reakce se osvědčila také při kolorimetrii [721].

Kyselina α -naftolsulfonová se rovněž snadno nitruje a dává v alkalickém prostředí stále žluté roztoky [722].

Xylenol (2,4-dimethylfenol) dává těžký nitroderivát, který lze z reakční směsi snadno vydestilovat. Destilát se jímá v 2N-NaOH, který se barví žlutě až oranžově [723].

Kyselina fenarsazinová se nitruje na žluté roztoky, které alkalisováním přecházejí na červené až červenofialové roztoky chinoidní formy:



K 1 ml vzorku se přidá 1 ml 0,3% roztoku kyseliny fenarsazinové ve zřed. hydroxydu sodném a protřepe, přidá se 1,5 ml konc. kyseliny sírové a znovu protřepe, popř. mírně zahřeje. Po zchladnutí se alkalisuje 30% NaOH [846].

Antipyrin se nitruje na červeně zbarvený derivát. K 10 kapkám roztoku vzorku se přidá stejný objem 5% roztoku antipyrinu a podvrství se konc. kyselinou sírovou. Nitroderivát utvoří růžově červený prstenec na rozhraní kapalin. Podobně reagují NO_2^- .

0,2% roztok *brucinu* v konc. kyselině sírové se barví dusičnanem červeně a zbarvení zvolna přechází v oranžový a žlutý odstín. Dusitany toto zbarvení nedávají, ale konc. kyselinou sírovou se oxyduje vždycky část dusitanů na dusičnany, takže reakce je i s dusitanem pozitivní a nelze jí použít pro rozlišení NO_3^- a NO_2^- . (Brucin je prudce jedovatý alkaloid!) [725].

Také aromatické aminy a polyfenoly dávají s dusičnany v prostředí konc. kyseliny sírové barevné roztoky, α -naftylamin červenofialové, β -naftylamin červené, benzidin žluté, pyrogallol červenohnědé, pyrokatechin zelené [724]. Z aromatických aminů se osvědčuje i pro kolorimetrii ve vodě rozpustný *m*-fenylendiamin, jehož 0,5% roztok vyvíjí zvolna žluté až červené zbarvení roztoků, závislé na koncentraci kyseliny sírové ($pD = 6$). Podobně reagují NO_2^- [76].

Všechny tyto reakce v konc. kyselině sírové vyžadují srovnávací zkoušky, kyselina sírová musí být prosta NO_3^- a nitrosových plynů.

Redukční reakce

Redukcí dusičnanů zinkem v roztocích okyselených kyselinou octovou vznikají dusitany, které dokazujeme reakcemi diazotačními (viz reakce NO_2^-). O přítomnosti dusitanů v původním vzorku se přesvědčíme kapkou jodidu draselného, který se ve slabě kyselém prostředí oxyduje dusitanem na jod. Jsou-li dusitany přítomny, musíme je předem rozložit.

Redukcí dusičnanů zinkem nebo Devardovou slitinou (Cu-Zn-Al) v alkalickém prostředí vzniká amoniak, který snadno identifikujeme. Dusitany a kyanidy se rovněž redukují až na amoniak. Kyanidy možno vázat soli rtuťnatou, dusitany nutno odstranit. Práškovitý hliník redukuje za varu dusičnany v alkalickém prostředí rovněž na amoniak.

Odstraňování dusitanů

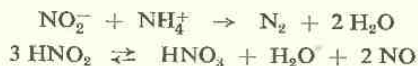
Poněvadž dusičnany mají mnoho společných reakcí s dusitany, je jejich dokazování bezpečné po odstranění dusitanů. Dusitany jsou obecně reaktivnější, a proto se také snáze rozkládají, čehož se používá pro jejich odstraňování.

1. *Močovina* rozkládá dusitany podle reakce:

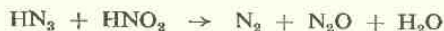


K 1 ml vzorku se přidá asi 0,5 g močoviny a utvořený roztok se po malých částech vnáší do 0,5 ml 2N- H_2SO_4 . Reakce probíhá rychle již za studena a rozklad dusitanů je úplný, když vzorek nevylučuje z roztoku jodidu draselného jod. Za tepla se snadno oxyduje menší část dusitanů na dusičnany, a proto nesmíme při rozkladu zahřívat.

2. *Soli amonné* rozkládají dusitany při povaření okyselených roztoků, ale při této reakci se vždycky utvoří stopy dusičnanů:



3. *Azid sodný* rozkládá dusitany v kyselém prostředí na dusík a kysličník dusný:



K roztoku vzorku se přidá azid sodný, okyselí kyselinou octovou a rozklad dusitanů se ukončí mírným zahřátím [726].

4. *Kyselina amidosulfonová* rozkládá dusitany na dusík, rozklad probíhá velmi rychle a roztok se při něm samovolně zahřeje:



K 2—3 ml vzorku se přidá několik zrněk pevné kyseliny amidosulfonové a okyslí kyselinou octovou. Po skončení vývoje dusíku se zkouší na NO_3^- [727].

5. K rozkladu dusitanů lze použít jodidu v prostředí kyseliny octové:



K 2 ml vzorku se přidá několik kapek 5% roztoku jodidu draselného a několik kapek 80% kyseliny octové a odpaří do sucha. Odparek se rozpustí v 1 ml vody, znovu se přidá jodid a kyselina octová a odpaří do sucha. Zbytek se rozpustí ve vodě a zkouší na NO_3^- [203].

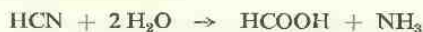
Prímý důkaz NO_3^- : Reakce dusičnanů jsou sice velmi citlivé, ale většinou málo selektivní, s výjimkou reakcí nitračních. Oxydační reakce jsou velmi neselektivní, a proto spolehlivě dokazujeme přítomnost NO_3^- tímto postupem:

- a) Reakce difenylaminu musí být pozitivní.
- b) Redukcí zinkem v alkalickém roztoku vývoj amoniaku (dokazujeme, že oxydant při reakci a) je dusíkatá sloučenina).
- c) Zkouška na NO_2^- jodidem draselným. V pozitivním případě nutno dusitany odstranit.
- d) Redukce zinkem v prostředí kyseliny octové a důkaz vzniklé kyseliny dusité diazotační reakcí.

81. Kyanovodík

Čistý kyanovodík je bezbarvá, velmi těkává kapalina o b. v. $26,5^\circ\text{C}$, takže prakticky se s ním setkáváme hlavně ve stavu plynném. Patří mezi nejprudší jedy. Jeho přítomnost se prozrazuje charakteristickým zápachem. *)

Vodné roztoky představují velmi slabou kyselinu kyanovodíkovou o $\text{pK} = 9,1$. Jsou málo stálé, za studena zvolna, za tepla rychleji se rozkládají na kyselinu mravenčí a amoniak:



Ze solí jsou ve vodě rozpustné alkalické kyanidy s reakcí roztoků silně alkalickou a kyanid rtuťnatý (nedisociovaný). Ion CN^- se v mnohém podobá iontům halogenidů, dává mnoho podobných reakcí, má však vyslovenější schopnost tvořit komplexní soli, z nichž některé jsou tak stálé, že je uvádíme jako samostatné anionty, např. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

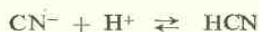
Plynný kyanovodík jímáme v roztoku alkalických hydroxydů a dokazujeme přítomnost CN^- , nebo přímo v roztoku činidel, s nimiž reaguje.

Dikyan, $(\text{CN})_2$, je bezbarvý jedovatý plyn silně oxydačních vlastností. Rozpouští se snadno ve vodě, v alkoholu, v etheru, ale roztoky nejsou stálé, brzy se rozkládají.

*) Zápach kyanovodíku bývá označován jako hořkomandlový a začátečníci jej často zaměňují se zápachem benzaldehydu, který vzniká současně s kyanovodíkem při štěpení amygdalinu a páchne zcela odlišně.

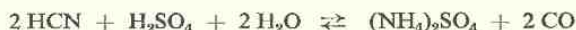
Reakce CN^-

Zředěné kyseliny vyvíjejí z roztoků kyanidů plyný kyanovodík, charakteristicky páchnoucí:



K uvolňování kyanovodíku z kyanidů postačí již velmi slabé kyseliny, jako je kyselina boritá nebo uhličitá. Roztoky alkalických kyanidů se částečně rozkládají již působením kyslíčnicku uhličitého ze vzduchu a cítíme z nich slabý zápach uvolněného kyanovodíku. Starší roztoky bývají do značné míry rozloženy na alkalické uhličitany. I pevný kyanid draselný se na vlhkém vzduchu karbonisuje a páchne kyanovodíkem. Je značně hygroskopický a při špatném uskladnění práškovitých preparátů může být po čase přeměna na uhličitán draselný úplná.

Konc. kyselina sírová rozkládá rozpustné i nerozpustné kyanidy za uvolňování kyanovodíku, který se v reakčním prostředí rozkládá dále, takže v rozkladných produktech lze zjistit přítomnost kyslíčnicku uhelnatého:



Dusičnan stříbrný sraží kyanidy jako bílou sraženinu. Když k roztoku kyanidu přidáváme zřed. dusičnan stříbrný po kapkách, utvořená sraženina z počátku mizí, tvoří se rozpustný kyanostříbrnan alkalický:



Teprve po přidání takového množství Ag^+ iontů, při němž překročíme poměr $1 \text{ Ag}^+ : 2 \text{ CN}^-$, vyloučí se sraženina kyanostříbrnanu stříbrného:



Kyanostříbrnan draselný je rozpustný ve vodě a tvoří velmi stálý anion $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, což nám vysvětluje rozpustnost všech solí stříbrných v kyanidu draselném. Minerálními kyselinami se však komplexní ionty $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ rozpadají, uvolňuje se kyanovodík a v roztoku se objeví sraženina. Je tedy stálost iontu $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ podmíněna neutrálním nebo alkalickým prostředím, které je dáno, když v roztoku je nadbytek kyanidu draselného.

Kyanostříbrnan stříbrný je nerozpustný ve zřed. kyselině dusičné podobně jako chlorid stříbrný. Od halogenidů stříbrných jej oddělíme přidáním nadbytku 5% roztoku $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ a mírným okyselením kyselinou dusičnou. Utvoří se ještě méně ionisovaný kyanid rtuťnatý, který je rozpustný, kdežto halogenidy stříbrné se nezmění.

Dusičnan rtuťnatý zdánlivě nemění roztok kyanidu. Z roztoků však při nadbytku iontů Hg^{2+} dokonale zmizí ionty CN^- . Utvoří se velmi málo disociovaný kyanid rtuťnatý ($\text{Hg}(\text{CN})_2$), který je jediný z kyanidů těžkých kovů ve vodě rozpustný. Vodné roztoky se však nesrážejí dusičnanem stříbrným, neuvolňují minerálními kyselinami kyanovodík. Jde o velmi pevnou vazbu, která v roztoku neuvolňuje ani Hg^{2+} , ani CN^- ionty v měřitelném množství.

Teprve zaalkalisováním roztoku $\text{Hg}(\text{CN})_2$ se v něm objeví ionty CN^- . Příčina tohoto zjevu není dosud objasněna. Také nadbytkem jodidu draselného lze uvolnit v roztoku kyanidu rtuťnatého ionty CN^- . Jde pravděpodobně o vázání Hg^{2+} na jodortuťnan $[\text{HgI}_4]^{2-}$, který je sice komplexně méně stálý, ale většími koncentracemi I^- zatlačíme rovnovážně stavy ve prospěch jeho vzniku do té míry, že se v roztoku uvolní částecně CN^- [737]:



Vznik berlínské modři. K roztoku kyanidů se přidá několik zrněk siranu železnatého, mírně zaalkalisuje roztokem uhlíčitanu sodného a důkladně protřepe. Po několika minutách se směs okyslí $2\text{N-H}_2\text{SO}_4$ nebo 2N-HCl , při čemž vznikne berlínská modř. Podle staršího způsobu se silněji alkalisovalo, zahřívalo, hydroxydy od-filtrovaly a zkoušel se filtrát přidáním Fe^{3+} a okyselením. Citlivost reakce byla však tímto provedením podstatně snížena. Přidávání iontů Fe^{3+} pro reakci s utvořenými $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ je zbytečné, protože v alkalickém prostředí se část Fe^{III} oxyduje na Fe^{III} . Pro dokazování kyanovodíku ve vzduchu se používá reagenčních papírků.

Filtrační papír se dá na 5 minut do 100 ml 10% FeSO_4 , vysuší a rozstříhá na proužky. Ty se ponoří na 15 vteřin do 20% NaOH prostého uhlíčitanu a vysuší v evakuovaném exsikatoru, kde se také přechovávali. Při zkoušení se reagenční papírek vloží do absorbční trubičky, kterou se aspirátorem provede 300–400 ml vzduchu, a papírek se ponoří do 30% H_2SO_4 . Za přítomnosti kyanovodíku ve vzduchu papírek zmodrá a podle intenzity zmodrání lze odhadnout i koncentraci kyanovodíku [1016].

Zlúy sirník amonný přeměňuje za tepla kyanidy na rhodanidy, jejichž roztok se barví železitými solmi intenzivně červeně [738].



K roztoku vzorku na porcelánové misce se přidá zlúty sirník amonný a odparuje se malým plaménkem až na malý objem. Potom se roztok okyslí zřed. kyselinou chlorovodíkovou, filtruje a filtrát se zkouší několika kapkami chloridu železitého na přítomnost SCN^- . Reakce je vhodná pro dokazování kyanidů za přítomnosti halogenidů. Obsahuje-li původní vzorek již rhodanid, oddělí se kyanidy jako $\text{Zn}(\text{CN})_2$ nebo se vydestiluje ze slabě kyselého prostředí HCN a jímá se přímo v roztoku polysirniku amonného. $pD = 5$.

Sírník měďnatý se rozpouští v alkalických kyanidech a jeho černé zbarvení zmizí. Schematicky můžeme reakci naznačit:



K velmi zředěnému roztoku siranu měďnatého se přidá kapka amoniaku a kapkou sirovodíkové vody se vyvolá černý zákal koloidního sirniku měďnatého. Přidáním roztoku kyanidu zákal rychle mizí, roztok se odbarví. Lze tak dokazovat CN^- vedle $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, I^- , Br^- , Cl^- . Reakce dobře probíhá při kapkování na papíře, hnědá skvrna CuS se při pokápnutí kyanidem rychle odbarví. Reagenční

papírky se připraví s 0,1% roztokem síranu měďnatého a expozicí nad parami amoniaku a potom nad sirovodíkovou vodou. $pD = 4,5$ [739].

Roztok jodu se kyanovodíkem odbarvuje a vzniká bezbarvý, stálý jodkyan:

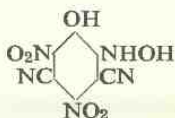


Ke vzorku se přidá kapka roztoku jodu v jodidu draselném a kapka škrobového mazu. Okyselením roztoku se uvolní kyanovodík a modrý roztok se odbarví. Nesmí být přítomna redukční činidla, která převádějí jod na jodid (SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} aj.) [740].

Octan měďnatý dává s kyanovodíkem sůl měďnou za současné oxydace benzidinu na benzidinovou modř [740a]. Činidlo se čerstvě připravuje smícháním stejných částí roztoku octanu měďnatého (0,3 g ve 100 ml) a roztoku octanu benzidinu (48 ml nasyc. roztoku octanu benzidinu doplněno na 100 ml vodou).

Vzorek se rozloží zřed. kyselinou sírovou a uvolněný kyanovodík dokazuje zmodráním reagenčního papírku, nasyceného činidlem. $pD = 5,3$. Ruší oxydační a redukční činidla.

Kyselina pikrová dává v alkoholickém prostředí s kyanidem červené až růžové zbarvení. Na filtrační papír se dá kapka nasyceného roztoku kyseliny pikrové, kapka 2N-NaOH, kapka roztoku vzorku a vysuší. Za přítomnosti CN^- vznikne růžová skvrna isopurpuranu.

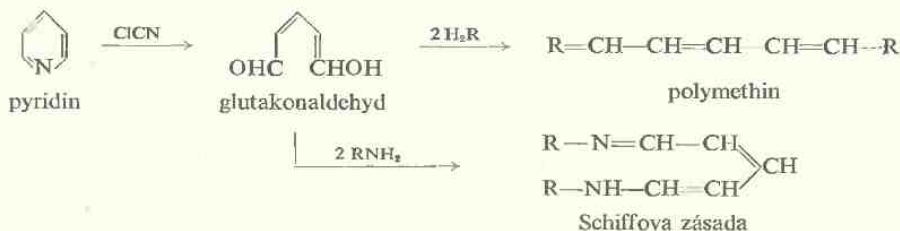


kyselina isopurpurová

Reagenční papírek pro plynný kyanovodík se nasýtí 1% roztokem kyseliny pikrové, vysuší a před použitím se ovlhčí 1% roztokem uhlíčitanu sodného. Při okyselení vzorku zřed. kyselinou sírovou se reagenční papírek barví uvolněným kyanovodíkem oranžově až hnědě.

Reakce je proveditelná i ve zkumavce a velmi citlivá, protože i stopy alkalických solí kyseliny isopurpurové dávají intenzivně červené roztoky. Při větších koncentracích se vylučují z roztoku hnědočervené šupinky zeleného lesku.

Velmi citlivá a selektivní reakce na ionty CN^- je založena na jejich převodu na chlorkyan, který štěpí pyridinové jádro na glutakonaldehyd, snadno se kondensující na polymethinové barvivo nebo na barevnou Schiffovu zásadu (Zinckeho a Königova reakce [1038,1039]):



Pro kvalitativní reakci je nejvhodnější kondensace s *dimedonem* (5,5-dimethyldihydroresorcin) [1040], s nímž vzniká oranžové zbarvení, postupně přecházející v červenofialové, modrofialové a modré, které zvolna slábnou. Zbarvení jsou velmi intenzivní a stálá 30 minut až 2 hodiny, podle koncentrace kyanidu. I když průběh reakce je složitý, je provedení jednoduché.

Činidlo: 3 g dimedonu se rozpustí v 30 ml 30% čistého pyridinu a doplní vodou do 100 ml.

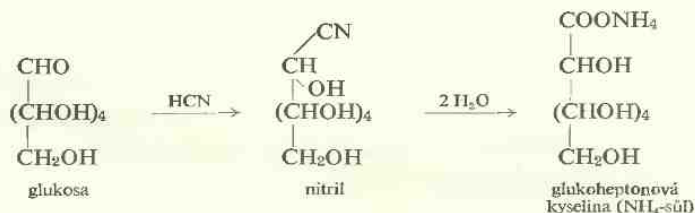
Provedení: Ke kapce vzorku na desce přidáme kapku 1% roztoku chloraminu T (oxydace na ClCN), po 1 minutě přidáme kapku 1N-HCl a 3 kapky činidla. Za přítomnosti CN^- pozorujeme zvolný vývoj popsaných zbarvení.

Reakce patří k nejcitlivějším reakcím kyanidů [1043] a je vhodná pro zkoušení vod na stopy kyanidů v tomto provedení [1041]: K 25 ml vody přidáme 10 kapek 1% roztoku chloraminu T, promícháme, po 1 minutě přidáme 1 ml 1N-HCl a 1 ml činidla. Podle oranžového zbarvení, přecházejícího v červenofialové dokážeme spolehlivě až 0,01 $\mu\text{g CN}^-$ v 25 ml vody.

Podobně reagují pouze rhodanidy, které se chloraminem oxydují rovněž na chlor- kyan a musí být předem odděleny. Reakce je vhodná také pro dokazování chloru ve vodách.

Podobně reagují *antipyrin* v roztoku pyridinu, který dává žluté zbarvení, zvolna přecházející v poměrně stále zbarvení růžově červené [1041] nebo *kyselina barbiturová*, dávající citronově žluté zbarvení, přecházející do oranžového odstínu [1042].

Glukosa dává s kyanidem draselným nitril, který rychle hydrolysuje na amonnou sůl kyseliny glukohexonové. Když k roztoku kyanidu draselného přidáme nadbytek glukosy a důkladně protřepeme, zmizí po krátké době ionty CN^- z roztoku a jejich reakce jsou negativní:



Za přítomnosti rhodanidu destilujeme roztok okyselený kyselinou boritou, která uvolňuje pouze HCN, nikoliv HSCN. Destilát jímáme v alkalickém hydroxydu a dokazujeme v něm CN^- , v destilačním zbytku najdeme SCN^- . Podobně dokážeme CN^- vedle $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Můžeme také destilovat v proudu CO_2 , při čemž do destilátu přechází pouze HCN. Tohoto způsobu se používá pro dělení kyanidů od halogenidů.

Přímý důkaz CN^- : K roztoku vzorku v kelímku přidáme trochu pevného kyselého uhličitanu sodného, poklopíme sklíčkem s reagenčním papírkem pro HCN a mírně zahříváme. Slabá kyselina uhličitá uvolňuje z roztoku pouze kyanovodík, který reaguje s činidlem (dobrý odtah!).

Činidlem může být čerstvá skvrna CuS , která se odbarví, modrý jodoškrobový papírek, který se také odbarví, nebo roztok octanu měďnatého s octanem benzidinu, který zmodrá. Kyanovodík můžeme zachytit na papíře v kapce 10% roztoku uhlíčitanu sodného. Na skvrnu potom dáme kapku zřed. roztoku síranu železnatého a po chvíli působení vyvoláme v parách chlorovodíku (nad lahví s konc. kyselinou chlorovodíkovou) berlínskou modř.

Reakce $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

Ionty $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ jsou velmi stálé. Soli alkálií jsou rozpustné ve vodě, ostatní většinou nerozpustné. Kyselinami se uvolňuje ze solí silná kyselina $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, která však není stálá a snadno se rozkládá. Stopy uvolněných iontů Fe^{3+} (při současné oxydaci) utvoří berlínskou modř. Proto kyselé roztoky hexakynoželeznatanu časem modrají, u starších roztoků pozorujeme nálet berlínské modři na stěnách láhve. Kyselina sírová rozkládá za tepla všechny kyanoželeznatany a vyvíjí se kyslík uhelnatý.

Soli železité dávají sraženinu berlínské modři, při větším zředění modré koloidní roztoky; reakce je pro kyanoželeznatany specifická.

Za přítomnosti rhodanidů, které dávají s Fe^{3+} intenzivně červené roztoky, můžeme dokazovat $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ a SCN^- vedle sebe *kapilárním dělením na papíře*. Na filtrační papír impregnovaný roztokem chloridu železitého se postaví kapilára se vzorkem. Sraženina berlínské modři se utvoří uprostřed, kdežto roztok rhodanidu železitého difunduje k obvodu skvrny a utvoří kolem ní červenou obrubu. Barevné skvrny se lépe oddělí, když potom postavíme do středu tenkou dlouhou kapiláru s 0,1N-HCl. Červená skvrna rhodanidu se posune do soustředného vnějšího kruhu. Při velkém přebytku rhodanidu může být zbarvení berlínské modři špatně rozeznatelné a vymýváním se příliš rozplývá. Když skvrnu pokápneme roztokem thiosíranu, zmizí červené zbarvení rhodanidu i hnědé zbarvení železité soli a vynikne skvrna berlínské modři na bílém podkladě. Tato obměna reakce je vhodná také za přítomnosti jodidů pro odbarvení vyloučeného jodu.

Síran železnatý, který neobsahuje ani stopu soli železité, sráží hexakynoželeznatany v inertní atmosféře jako bílou sraženinu $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Při běžném provedení dostaneme světle modrou sraženinu, která je směsí bílé a modré sraženiny; s postupující oxydaci vzdušným kyslíkem modré zbarvení zesiluje.

Dusičnan stříbrný dává bílou sraženinu $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, špatně rozpustnou v amoniaku (rozdíl od kyanoželezitanu). Když sraženinu po promytí pokápneme roztokem chloridu železitého, zmodrá. Touto reakcí se snadno rozlišuje od sraženiny chloridu stříbrného.

Síran měďnatý dává hnědou sraženinu $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, špatně rozpustnou ve zřed. kyselině octové. V konc. amoniaku se sraženina rozpouští na modrý roztok $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\{\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}$. Proto amoniakální prostředí reakci zeslabuje až ruší.

Octan uranylu dává hnědou sraženinu $(\text{UO}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, která se v alkalickém hydroxydu zbarví žlutě. Při reakci ve zkumavce lze takto rozlišit kyanoželeznatany od kyanoželezitanů, při kapkování na papíře se však část kyanoželezitanu redukuje a reakce je pro oba aniony pozitivní.

Dusičnan thoričitý dává bílou sraženinu $\text{Th}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Reakce se používá pro dělení od kyanoželezitanů, které se nesrážejí. Ve filtrátě lze potom srážet kyanoželezitany jako kademnatou sůl. K témuž účelu lze srážet kyanoželeznatany jako $\text{Zr}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. *Kyanoželeznatany zirkoničitý a thoričitý jsou nerozpustné ve zřed. kyselinách, kyanoželezitany jsou rozpustné ve vodě.*

Při mikroskopické reakci lze dokazovat kyanoželeznatany dusičnanem hexamokobaltitým, s nímž tvoří hexagonální krystalky zcela odlišné od sloučeniny kyanoželezitanu [741]. Krystalky mají složení $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ [742].

Nerozpustné kyanoželeznatany rozkládáme povařením s roztokem alkalického hydroxydu. Vyloučí se hydroxydy nebo kysličníky kovů a ve filtrátě dokazujeme $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Všechny kyanoželeznatany, rozpustné i nerozpustné, rozložíme povařením se suspenzí kysličníku rtuťnatého na rozpustný, ale nedisociovaný kyanid rtuťnatý. Ke vzorku se přidá 10 ml 2N- H_2SO_4 , asi 1 g kysličníku rtuťnatého a krátce povaří. Po zchlazení se sirovodíkem vysráží HgS , z filtrátu se vyvaří H_2S a HCN a můžeme dokazovat halogenidy nebo jiné ionty, jejichž důkazu překážela přítomnost kyanoželeznatanů.

Přímý důkaz $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$: Několik kapek vzorku přidáme k roztoku chloridu železitého, okyselenému zřed. kyselinou sírovou. Za přítomnosti $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ vznikne berlínská modř.

Reakce $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

Kyselina hexakyanoželezitá $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ je silnou kyselinou, poměrně stálou (rozdíl od $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). Anion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ je zbarven žlutě a má *oxydační vlastnosti*. Pevné soli jsou stálé, v roztoku se však snadno rozkládají. Ve vodě se rozpouštějí kyanoželezitany alkálií, alkalických zemin, železitý, olovnatý, zirkoničitý, thoričitý a titaničitý, ostatní jsou nerozpustné.

Soli železnaté dávají sraženinu *berlínské modře*. Kyanoželezitan oxyduje Fe^{2+} na Fe^{3+} a při tom se redukuje na kyanoželeznatan, který reaguje s Fe^{3+} za vzniku berlínské modře.

Chlorid železitý dává hnědočervené koloidní roztoky neznámého složení.

Dusičnan stříbrný dává červenohnědou sraženinu $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, *snadno rozpustnou v amoniaku (rozdíl od $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$)*. Protřepáním se chloridem sodným se sraženina přeměňuje na méně rozpustný chlorid stříbrný a v roztoku se uvolní ionty $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Síran měďnatý dává zelenavě žlutou sraženinu $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

Octan kademnatý sráží i z kyselého prostředí žlutou sraženinu $\text{Cd}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

Jodid draselný se oxyduje v okyselených roztocích (HCl) na jod, který se vytřepe sirouhlikiem nebo dokáže škrobovým mazem (*rozdíl od* $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$).

Octan benzidinu se oxyduje ve vodném roztoku na benzidinovou modř (*rozdíl od* $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$). Podobně reagují jiná oxydační činidla (CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , NO_2^- , MnO_4^- , ClO^-).

Kyanoželezitany vedle kyanoželeznatanů dokazujeme tak, že na filtračním papíře vysrážíme octanem olovnatým bílou nerozpustnou sraženinu $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ a pokápnutím skvrny roztokem octanu benzidinu dokážeme přítomnost $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Modré zbarvení benzidinové modři na bílé sraženině kyanoželeznatanu olovnatého je výrazné. $pD = 4,8$ [713].

Mikroskopicky pozorujeme krystalky, které dává dusičnan hexamokobaltitý a které se tvarově podstatně liší od soli kyanoželeznatanu [741].

Krystalky mají složení $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [742].

Reakce CNO^-

Kyanáty s bezbarvým aniontem CNO^- jsou odvozeny od kyseliny kyanaté, která při $pK = 3,8$ je slabou kyselinou, avšak daleko silnější než kyanovodíková. Ve vodě jsou rozpustné alkalické soli a reakce roztoků je zásaditá, ostatní kyanáty jsou většinou nerozpustné.

Dusičnan stříbrný dává bílou sraženinu AgCNO , na rozdíl od kyanidu stříbrného rozpustnou ve zřed. kyselině dusičné.

Soli kobaltnaté dávají modré roztoky, vytřepatelné do amylalkoholu, podobně jako u rhodanidů.

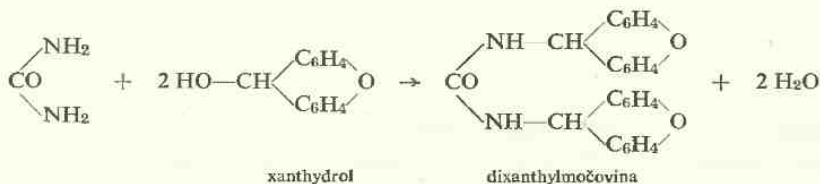
Zřed. roztoky *síranu měďnatého* dávají za přítomnosti pyridinu modré zbarvení, vytřepatelné do etheru. $pD = 4$. Ruší rhodanidy, jodidy.

Při všech těchto reakcích ruší přítomnost CN^- a SCN^- . Kyanidy lze odstranit proudem CO_2 jako HCN .

Přeměna na močovinu, kterou lze vysrážet xanthidolem, probíhá při vaření roztoku kyanátu se síranem amonným:



10% roztok xanthidolu v absolutním methylalkoholu sráží z prostředí okyseleného kyselinou octovou málo rozpustnou, krystalickou sraženinu dixanthylmočoviny:



82. Fosfor

Fosfor známe v několika modifikacích, lišících se barvou, hustotou i reaktivností. Nejreaktivnější „bílý fosfor“ o molekulách P_4 je nažloutlá a měkká látka, lze jej snadno krájet, $h = 1,82$ (při 20°C), b. t. $44,1^\circ\text{C}$, b. v. $280,5^\circ\text{C}$. Vypařuje se i za obyčejné teploty, je velmi jedovatý. Na vlhkém vzduchu světélkuje a ozonísuje vzduch. Snadno se oxyduje, zahřátím na 45°C nebo třením se *samovolně vznítí* a hoří jasným plamenem na kysličník fosforečný. Při práci s bílým fosforem je třeba krajní opatrnosti. Přechováváme jej pod vodou, v níž se prakticky nerozpouští.

Snadno se rozpouští v nepolárních rozpustidlech, zvláště v sirouhlíku, odpařením roztoku krystaluje.

Ostatní modifikace fosforu, hlavně červená, představují vysokomolekulární struktury méně reaktivní. Nesvětélkují ani se nerozpouštějí v sirouhlíku. Vznikají účinkem světla, tepla nebo tlaku na bílý fosfor. Červený fosfor má vysoký b. t. 590°C a vznícuje se při teplotách nad 250°C , takže je za běžných podmínek resistentní. Souvisí to s vysokomolekulární strukturou těchto modifikací. Různé preparáty červeného fosforu se liší odstínem zbarvení a nemají jednotné fyzikální konstanty, např. hustotu, takže jsou pokládány za směsi různých modifikací.

Bílého fosforu používáme při analýze plynů k absorpci kyslíku. V toxikologii se dokazuje volný fosfor *Mitscherlichovou zkouškou*, založenou na světélkování fosforu při destilaci s vodní parou. Vodná suspence rozmělněného vzorku se okyselí kyselinou vinnou a destiluje v zatemněné místnosti. Za přítomnosti fosforu pozorujeme světélkování par v chladiči i v destilátě, při větších koncentracích je světélkování rozeznatelné i v denním světle. Reakce je rušena přítomností alkoholu, který zamezuje fosforescenci. Roztoky bílého fosforu v organických rozpustidlech reagují zvolna s roztokem stříbrné soli 2-merkaptobenzimidazolu v pyridinu podobně jako fosforovodík, z čehož lze soudit na vznik fosforovodíku [816].

Již vzdušnou oxydaci se fosfor přeměňuje na kysličníky P_2O_3 a P_2O_5 . Při hoření fosforu za dostatečného přístupu vzduchu vzniká hlavně kysličník P_2O_5 , bílá, velmi hygroskopická látka, snadno rozpustná ve vodě na kyselinu fosforečnou.

Bílý i červený fosfor se snadno rozpouštějí v kyselině dusičné za tepla, vzniká kyselina fosforečná. Roztoky alkalických hydroxydů fosfor atakují a tvoří se, zvláště za tepla, směs fosforanu a nižších kyslíkatých sloučenin fosforu za unikání fosforovodíku. Alkalickým oxydačním tavením vznikají fosforečnany.

V organických sloučeninách převádíme fosfor alkalickým oxydačním tavením na fosforečnan. Látku protavíme na niklové lžičce se směsí 2 č. Na_2CO_3 a 1 č. Na_2O_2 , taveninu po zchladnutí rozpustíme ve vodě, roztok zfiltrujeme a zkusíme na přítomnost PO_4^{3-} . Arsen dává při tavení arseničnan, který nutno předem oddělit srážením sirovodíkem ze silně kyselého prostředí (HCl).

Při žhání organických látek s hořčíkem přechází vázaný fosfor na fosfid hořčíku, který se rozloží zřed. kyselinou sírovou, a uvolněný fosforovodík se převede proudem inertního plynu do bromové vody, kde se zoxyduje na kyselinu fosforečnou [219].

Fosfin PH_3 je jedovatý plyn česnekovitého zápachu. Vzniká při rozkladu fosfidů kyselinami, při redukci par fosforu nebo nižších sloučenin aktivním vodíkem (při Marshově-Liebigově zkoušce na arsen). Pouze fosforečnany se touto cestou neredukují až na fosfin, jsou stálější než arseničnany.

Fosforovodík je slabší zásadou než amoniak, soli fosfoniové jsou málo stálé. Ve směsi s kyslíkem je samozápalný a explosivní. Vyšší fosforovodíky jsou kapalné až pevné a obecně méně reaktivní než fosfin.

Fosfin *barví vodíkový plamen zeleně*. Papírek ovlhčený *dusičnanem stříbrným* fosfinem žloutne a rychle zčerná vyredukovaným stříbrem (podobně reagují AsH_3 , SbH_3). Zaváděn do 0,5% roztoku *diethylthiokarbaminanu stříbrného* v předestilovaném pyridinu mění žluté zbarvení činidla na žlutooranžové, při větších koncentracích na tmavočervené. Zbarvení se liší odstínem od červeného zbarvení antimonovodíku i od červenofialového zbarvení, které dává arsenovodík [816]. Bezbarvý roztok *stříbrné soli 2-merkaptobenzimidazolu* (0,5%) v předestilovaném pyridinu se barví fosforovodíkem intenzivně žlutooranžově až červenohnědě. AsH_3 a SbH_3 dávají s činidlem žlutohnědé zbarvení [816]. Ruší sirovodík, který nutno zachytit vatou ovlhčenou octanem olovnatým.

V roztocích se setkáváme hlavně s *anionty kyslíkatých kyselin fosforu*, z nichž nejběžnější jsou H_2PO_2^- , HPO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ a odvozené ionty jejich stupňovité ionisace. Známe také kyselinu fosforičitou a její soli, v kyselých roztocích se však snadno rozkládají na kyselinu fosforitou a fosforečnou:



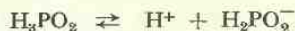
Četné jsou také *polyfosforečnany* a *polymetafosforečnany*, vznikající z tavenin fosforečnanů. Jsou stálé jen v alkalickém prostředí, kyselinami se rozkládají na kyselinu fosforečnou. Vedle poměrně jednoduchých dvojfosforečnanů ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) patří sem trimetafosforečnany a vysokomolekulární polymery, z nichž jsou nejznámější Grahamova sůl, tvořící sklovinu rozpustnou ve vodě (fosforečné perličky), Kurrolova sůl z destičkovitých krystalků, rozpadajících se ve vlákna a ve vodě bobtnající, Madrellova sůl, nerozpustná ve vodě. Jsou to polymetafosforečnany $(\text{NaPO}_3)_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$ o různém polymeračním stupni ($n = 2 - 100$) a o různé struktuře polymerních molekul. Liší se vzájemně fyzikálními vlastnostmi a chováním při chromatografii [752]. Z roztoku je lze srážet benzidinem. Vysokomolekulární fosfáty se srážejí anilinem nebo *p*-fenylendiaminem a lze je tak oddělit od nižších polymerů [765].

V kyselém roztoku dávají všechny polyfosforečnany reakce PO_4^{3-} .

Analyticky je důležité, že všechny minerální sloučeniny fosforu můžeme redukovat zinkem v prostředí zřed. kyseliny sírové až na fosfin, s výjimkou fosforečnanů (rozdíl od arseničnanů, které se snadno redukují až na arsenovodík). Oxydaci převedeme všechny sloučeniny fosforu na fosforečnany.

Reakce H_2PO_2^-

Kyselina fosforná je středně silná jednosytná kyselina, ionisovaná do prvního stupně:



Teplem se rozkládá na kyselinu fosforečnou a fosfin:



Fosfornany jsou většinou rozpustné ve vodě, také sůl barnatá, olovnatá a vápenatá; alkalické fosfornany jsou rozpustné také v alkoholu (*rozdíl od fosforitanů*). Vodné roztoky kyseliny fosforné i fosfornanů jsou nestálé, již vzdušným kyslíkem se oxydují na kyselinu fosforitou a fosforitany. S tím souvisí jejich velká redukční schopnost.

Konc. kyselinu sírovou redukuje za tepla na kyselinu siřičitou a síru. Pozorujeme zákal síry a prchání kyslíčniku siřičitého.

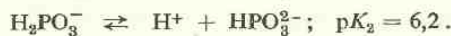
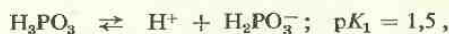
Roztoky solí Ag^+ , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Au^{III} , Pt^{IV} redukuje v kyselém prostředí na clementární kovy.

Roztoky arseničnanů jsou v silně kyselém prostředí kyseliny chlorovodíkové redukovány fosfornanem při zahřívání na vodní lázni až na hnědý, koloidní arsen. Touto silně redukční schopností při reakci s arseničnanem se odlišuje kyselina fosforná od ostatních kyslíkatých kyselin fosforu.

Při povaření s *kyselinou dusičnou* převedeme kyselinu fosfornou na fosforečnou, kterou dokazujeme (viz reakce PO_4^{3-} !).

Reakce HPO_3^{2-}

Kyselina fosforitá je bílá látka o b. t. $26,5^\circ\text{C}$, snadno rozpustná ve vodě, kde ionisuje do dvou stupňů:



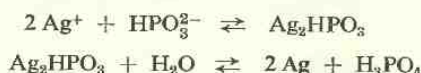
Je stálejší než kyselina fosforná, její roztoky se jen zvolna oxydují na kyselinu fosforečnou. Odtud slabší redukční schopnosti než u kyseliny fosforné.

Fosforitany jsou většinou nerozpustné ve vodě, s výjimkou alkalických solí, jejichž roztoky reagují slabě alkalicky.

Na konc. kyselinu sírovou fosforitany za studena nepůsobí, za tepla ji redukuje za prchání kyslíčniku siřičitého:



Dusičnan stříbrný dává za studena bílou sraženinu fosforitanu, která se zahřátím rozkládá za vyloučení černého stříbra:



Chlorid rtuťnatý se redukuje fosforitanem na bílou sraženinu chloridu rtuťného, snadno za tepla. Při nadbytku fosforitanu postupuje redukce dále až na rtuť, sraženina šedne.

Chlorid barnatý a chlorid vápenatý dávají bílé sraženiny fosforitanů, snadno rozpustné ve zřed. kyselinách, *octan olovnatý* sráží fosforitan olovnatý PbHPO_3 , nerozpustný ve zřed. kyselině octové.

Oxydaci fosforitanů dostaneme fosforečnany, které dokazujeme.

Reakce PO_4^{3-}

Kyselina fosforečná tvoří bezbarvé hranolky o b. t. 40°C , snadno rozpustné ve vodě. Ve vodném roztoku je ionisována převážně do prvního stupně a představuje středně silnou kyselinu, menší je ionisace do druhého a nepatrná do třetího stupně. Tvoří soli všech tří stupňů, z nichž alkalické soli jsou rozpustné ve vodě.

Primární alkalické fosforečnany (NaH_2PO_4) reagují ve vodě slabě kyselé, $\text{pH} \approx 4,6$, sekundární (Na_2HPO_4) slabě alkalicky, $\text{pH} \approx 9,6$, terciární předpokládáme v silně alkalických roztocích o $\text{pH} > 13$. V roztocích fosforečnanů jsou současně všechny tři druhy iontů H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} i PO_4^{3-} , jejich koncentrace závisí na pH.

Z alkalických fosforečnanů je málo rozpustný fosforečnan lithný. Fosforečnany ostatních kovů jsou ve vodě nerozpustné. Většinou se rozpouštějí v kyselinách přechodem na primární soli. Z málo rozpustných uvedeme: FePO_4 , AlPO_4 jsou nerozpustné ve zřed. kyselině octové, fosforečnany vizmutu, titanu, thoria a zirkonia jsou špatně rozpustné i ve zřed. kyselině dusičné.

Dusičnan stříbrný sráží žlutý fosforečnan stříbrný:



Srážení je kvantitativní při otupení vznikající acidity přidáním octanu sodného. Sraženina se snadno rozpouští v amoniaku i ve zřed. kyselině dusičné.

Chlorid železitý sráží slabě nažloutlý fosforečnan železitý:



Po otupení acidity roztoku octanem sodným je srážení kvantitativní. Sraženina je nerozpustná v kyselině octové, ve zřed. minerálních kyselinách se však snadno rozpouští.

Dusičnan vizmutitý dává bílou sraženinu BiPO_4 , nerozpustnou v $0,2\text{N-HNO}_3$, *dusičnan zirkoničitý* bílou sraženinu, nerozpustnou v 10N-HNO_3 (nejméně rozpustný fosforečnan).

Soluce hořečnatá dává bílou krystalickou sraženinu fosforečnanu hořečnatamonného $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Činidlo se připraví rozpuštěním 12 g chloridu hořečnatého v 25 ml vody, přidá se roztok 16,6 g chloridu amonného v 25 ml vody a zalkalisuje 26 ml konc. amoniaku. Po promíchání se doplní vodou do 100 ml.

K 1 ml vzorku přidáme několik kapek soluce a třením stěn skleněnou tyčinkou urychlíme vylučování krystalické sraženiny. Vyloučí-li se sraženina z koncentrovanějších roztoků překotně, je vločkovitá. Rozpustíme-li ji však kapkou zřed. kyseliny chlorovodíkové a opatrně zalkalisujeme zřed. amoniakem, vyloučí se v krystalickém stavu. Je vhodná i pro mikroskopii (obr. 23).

Podobně reagují AsO_4^{3-} .

Soluce molybdenová (7,5 g molybdenanu amonného se rozpustí za tepla v 50 ml vody a roztok se vleje do 50 ml kyseliny dusičné, $h = 1,2$) sráží žlutou sraženinu molybdátosfosforečnanu amonného $(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, nerozpustnou v kyselině dusičné.

K 1–2 ml činidla se přidá jen několik kapek zkoušeného roztoku. Koncentrované roztoky fosforečnanů dávají sraženinu již za studena, zředěnější při zahřátí na 40°C , velmi zředěné roztoky teprve po několika hodinách. *Positivní reakcí je vznik sraženiny*, nestačí pouhé žluté zbarvení roztoku, které dávají křemičitany (ze skla!). Podobně jako fosforečnany reagují arseničnany, jejich sraženina se však tvoří pomaleji. Arseničnany nutno předem odstranit vysrážením sirníku sirovočím. Křemičitany a germaničitany dávají žluté roztoky, nikoliv sraženiny. Za přítomnosti AsO_4^{3-} a SiO_3^{2-} lze dokazovat PO_4^{3-} přidáním 1,5 g kyseliny vinné k 10 ml molybdenové soluce, takže Mo^{VI} je částečně maskován a činidlo reaguje pouze s PO_4^{3-} po 5 minutách zahřívání na vodní lázni a nereaguje již s AsO_4^{3-} ani s SiO_3^{2-} .

Větší koncentrace F^- , Cl^- snižují citlivost reakce vznikem halogenomolybdenových komplexů.

Molybdátosfosforečnan amonný se rozpouští v amoniaku, v alkalických hydroxydech i v nadbytku alkalických fosforečnanů. Rozpustnost sraženiny je snižována nadbytkem molybdenanu. Proto přidáváme malé množství fosforečnanu k nadbytku molybdenanu a nikoliv obráceně.

Sraženinu lze extrahovat 20% roztokem butanolu v chloroformu [728]. *Iso-butylalkoholem* lze extrahovat z roztoků slabě okyselených kyselinou chlorovodíkovou (0,6 ml 2N-HCl na 50 ml) pouze kyselinu molybdátosfosforečnou, kdežto molybdátokřemičitá se extrahuje teprve při větší aciditě (10 ml konc. HCl na 50 ml). Tak lze kvantitativně oddělit fosforečnany od křemičitanů [813], což je pro analytickou praxi důležitý úkol.

Za přítomnosti vanadičnanu se fosforečnan molybdenanem nesráží, ale vzniká intensivně žlutohnědý roztok smíšeného komplexu vanadátomolybdátosfosforečnanu, kterého se používá v kolorimetrii [729].

Molybdátosfosforečnan oxyduje benzidin na benzidinovou modř a při tom se redukuje na molybdenovou modř. Dvojitě modré zbarvení činí reakci citlivou a hojně se jí používá při kapkování na papíře. Na papír se dá nejprve kapka kyselého roztoku vzorku, potom roztok molybdenanu amonného a octanu benzidinu a skvrna se okouří parami amoniaku. Modrá skvrna svědčí o přítomnosti PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} nebo SiO_3^{2-} , které nelze rozlišovat. Při reakci na hodinovém sklíčku nebo ve zkumavce možno reakce AsO_4^{3-} a SiO_3^{2-} potlačit přebytkem kyseliny sírové, kdežto PO_4^{3-} i v tomto prostředí reagují. $pD = 4,9$ [730].

Redukci molybdátosfosforečnanu na molybdenovou modř lze provést kyselým roztokem chloridu cínatého [599], hydrazinem [731], hydrochinonem [732] a jinými redukovadly.

Při všech těchto redukčních reakcích jsou nutné srovnávací slepé zkoušky!

Žlutá sraženina molybdátosfosforečnanu je objemnější přidáním *organických zásad* o velké molekulové váze, strychninu [733], antipyrinu [608], chininu [734] o-dianisidinu [1017] aj.

Při reakcích molybdenanu ruší nadbytek halogenidů a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Za jejich přítomnosti se doporučuje oddělit fosforečnany jako sůl barnatou a zkoušet její roztoky ve zřed. kyselině dusičné.

Metafosforečnany se liší ve svých vysokomolekulárních formách od fosforečnanů tím, že nedávají reakci se solucí hořečnatou. S molybdenanem v neutrálním prostředí rovněž nereagují, v kyselém prostředí se však štěpí na PO_4^{3-} a reakce s molybdenanem je pozitivní. Trimetafosforečnany lze srážet při $pH = 3,5$ s ionty $[\text{Co en}_3]^{3+}$ [1018]. Nejvhodnější je chromatografické dělení.

Přímý důkaz PO_4^{3-} : Nejsou-li přítomny ionty AsO_4^{3-} (reakce s H_2S), použijeme reakce soluce molybdenové.

Reakce $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$

Kyselina dvojfosforečná je v roztocích nestálá, snadno se rozkládá na kyselinu fosforečnou:



Její soli typu $\text{Me}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ nebo $\text{Me}_4\text{P}_2\text{O}_7$ jsou však velmi stálé, většinou ve vodě nerozpustné. Rozpustné jsou pouze soli alkalických kovů. V kyselých roztocích se dvojfosforečnany rozkládají na normální fosforečnany.

Dusičnan stříbrný dává bílou sraženinu $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (rozdíl od žluté sraženiny Ag_3PO_4). Za přítomnosti $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ a PO_4^{3-} vysrážíme stříbrné soli a konc. kyselinou octovou po kapkách rozpustíme žlutý fosforečnan Ag_3PO_4 , takže zbývá bílý dvojfosforečnan $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Chlorid barnatý dává bílou sraženinu $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$, nerozpustnou ve zřed. kyselině octové, síran měďnatý modrou sraženinu, rovněž nerozpustnou v kyselině octové.

Octan zinečnatý sráží při $pH = 3,8-3,9$ pouze dvojfosforečnan a ve filtrátě můžeme dokazovat solucí hořečnatou přítomnost fosforečnanů [766].

Chlorid hexamokobaltitý dává hnědou krystalickou sraženinu, vhodnou pro mikroskopii. Ruší MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} a četné anionty, tvořící podobné destičkovité krystalky.

Reakce dvojfosforečnanů jsou v četných případech podobné reakcím fosforečnanů. Sraženiny dvojfosforečnanů jsou často rozpustné v nadbytku dvojfosforečnanu za vzniku komplexů, které jsou stálejší jen v neutrálním prostředí, v kyselém prostředí se snadno rozpadají. K maskování jsou tyto komplexy málo vhodné.

Při identifikaci dvojfosforečnanů si všímáme hlavně stříbrné soli. Zjišťujeme, že nemají redukčních schopností a povařením se zřed. kyselinami se přeměňují na kyselinu fosforečnou. Soluce hořečnatá nedává sraženinu, soluce molybdenová nereaguje za studena, za tepla však vzniká v kyselém roztoku fosforečnan a reakce je pozitivní.

83. Arsen

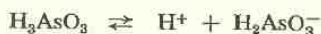
Arsen je světle šedý lesklý kov, velmi křehký, snadno ho lze rozetřít v prášek, $h = 5,73$. Na vzduchu rychle ztrácí lesk. Sublimací za nepřístupu vzduchu přechází v labilnější černou modifikaci o $h = 4,72$. Třetí modifikace, žlutá, která vzniká přechlazením par arsenu, je velmi labilní a snadno přechází ve stálou modifikaci šedou. Žlutou modifikaci lze již mírným zahřátím převést v šedou, černý arsen přechází v šedý při 300°C .

Šedý arsen se při žhání zapaluje a hoří světle modrým plamenem na kysličník arsenitý. Při hoření je cítit česnekový zápach.

V kyselině chlorovodíkové ani ve zřed. kyselině sírové se kovový arsen nerozpouští, konc. kyselinou sírovou se oxyduje na As_2O_3 , lučavkou až na kyselinu arse-
ničnou.

Energickou redukcí sloučenin arsenu nebo rozkladem arsenidů kyselinami vzniká bezbarvý česnekově páchnoucí plynný arsenovodík AsH_3 . Je jen nepatrně rozpustný ve vodě, v alkoholu nebo v etheru a velmi jedovatý. Zahřátím se rozpadá na kovový arsen, zapálen hoří na vzduchu modrým plamenem na kysličník arsenitý.

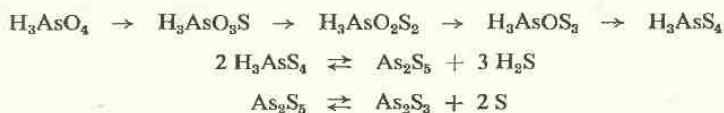
Ve sloučeninách je arsen trojmocný a pětímocný. Kysličník As_2O_3 má vysloveně amfoterní povahu. Kryoskopická měření ukazují na složení As_4O_6 . Ve všech svých modifikacích při zahřívání přímo sublimuje. Vodné roztoky mají slabě kyselou reakci a předpokládáme v nich kyselinu arsenitou H_3AsO_3 , která je velmi slabou kyselinou, ionisovanou ve vodě jen do prvního stupně:



Se zásadami tvoří velmi snadno arsenitany s aniontem AsO_3^{3-} . Jednoduché kationty As^{3+} pouze předpokládáme v silně kyselých roztocích.*)

*) Vedle acidoarsenitanů, hlavně chloroarsenitanů v roztocích kyseliny chlorovodíkové.

Arseničnany tvoří stálé ionty AsO_4^{3-} , které mají mnoho společných reakcí s fosforečnany v souhlase s postavením arsenu a fosforu v periodické soustavě. Kyslíčník arseničný je snadno rozpustný ve vodě na středně silnou kyselinu arseničnou, která má podobné vlastnosti jako kyselina fosforečná. Arseničnany se podstatně liší od fosforečnanů tím, že z kyselých roztoků lze srážet siřník arsenitý za současného vyloučení síry. Nastává nejprve redukce na As^{III} a potom srážení siřníku As_2S_3 . Za speciálních podmínek lze také připravit siřník arseničný As_2S_5 , ale existenci kationtů As^{5+} nepředpokládáme již ani při této reakci. Podle názorů Braunerových jde o postupnou tvorbu kyselin stále bohatších na síru, které se nakonec rozpadají na As_2S_5 , popř. As_2S_3 a síru:



Za těchto poměrů se setkáváme ve vodných roztocích skoro výhradně s anionty AsO_3^{3-} nebo AsO_4^{3-} , odhlížíme-li od polyarseničnanů (obdoba polyfosforečnanů), které se ve zředěných vodných roztocích rozpadají na jednoduché ionty AsO_4^{3-} .

Všechny sloučeniny arsenu včetně arseničnanů jsou snadno redukovatelné až na arsen, při energické redukci až na arsenovodík. Na těchto redukcích je založena řada reakcí společných všem sloučeninám arsenu (rozdíl AsO_4^{3-} od nesnadno redukovatelných PO_4^{3-}).

V organických sloučeninách dokazujeme arsen po převedení alkalickým oxidačním tavením na arseničnan (viz reakce fosforu). Můžeme také organickou sloučeninu rozložit tavením se směsí 3 č. práškového hořčíku a 1 č. kyslíčníku hořečnatého a vzniklý arsenid hořčíku rozložit kyselinou na arsenovodík [757].

Reakce AsO_3^{3-}

Sirovodík sráží z roztoků silně okyselených kyselinou chlorovodíkovou žlutou sraženinu As_2S_3 , nerozpustnou ve zřed. kyselině chlorovodíkové (1 : 1), čímž se podstatně liší od siřníků Sb_2S_3 , SnS a SnS_2 . Ve slabě kyselém prostředí vznikají pouze žluté koloidní roztoky. Čerstvá sirovodíková voda dává rovněž koloidní roztoky (zředování roztoku), starší sirovodíková voda vykazuje často negativní reakci.

Siřník arsenitý se snadno rozpouští v siřníku i v polysiřníku amonném, vznikají rozpustné thioarsenitany nebo thioarseničnany:



Kyselinami se z roztoku thiosloučenin vylučuje zpět siřník a uvolňuje se sirovodík:



Sírník arsenitý se rozpouští také v *uhlíčitanu amonném* a z roztoku, který obsahuje thioarsenitan a arsenitan, lze okyselením rovněž vysrážet zpět sírník arsenitý:



Touto cestou můžeme oddělit sírník arsenitý od sírníků antimonu a cínu, které jsou v uhlíčitanu amonném nerozpustné.

Dusičnan stříbrný sráží z neutrálních roztoků arsenitanů *žlutou* sraženinu Ag_3AsO_3 , rozpustnou ve zřed. kyselině dusičné i v amoniaku. Z amoniakálních roztoků se při zahřívání na vodní lázni vylučuje stříbrné zrcátko za současné oxydace AsO_3^{3-} .

Síran měďnatý dává papouškově zelenou sraženinu CuHAsO_3 (Scheeleova zeleň), rozpustnou v nadbytku alkalického hydroxydu modře. Alkalický roztok vylučuje zahřátím žlutočervený kysličník Cu_2O (redukční účinek AsO_3^{3-}).

Roztok jodu se arsenitanem odbarvuje:



Reakce probíhá kvantitativně po přidání kyselého uhlíčitanu sodného, který neutralisuje utvořenou kyselinu.

Soluce hořečnatá ani *soluce molybdenová* s roztokem čistých arsenitanů *nereagují*. To dovoluje dokazování AsO_3^{3-} za přítomnosti AsO_4^{3-} i PO_4^{3-} , které vysrážíme solucí hořečnatou, ve filtrátě přidáním peroxydu vodíku zoxidyjeme AsO_3^{3-} na AsO_4^{3-} a pozorujeme vznik další krystalické sraženiny $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Dvochromany se v kyselém prostředí redukují arsenitanem na zelené soli chromité. K 1 ml 0,1N chromanu draselného přidáme několik kapek vzorku a 2 kapky konc. kyseliny chlorovodíkové nebo sírové. Za přítomnosti AsO_3^{3-} roztok zezelená. Reakce je proveditelná i na filtračním papíře, podobně však reagují jiná redukovanla (Fe^{2+} , Sn^{2+} , SO_3^{2-} , NO_2^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$) [615].

Hliníkem v alkalickém prostředí se redukují na AsH_3 pouze sloučeniny As^{III} , nikoliv As^{V} . Rovněž sloučeniny antimonu nejsou při této reakci redukovány na SbH_3 , takže redukce je pro As^{III} selektivní [616].

K 1 ml vzorku v malé zkumavce přidáme několik hoblin hliníku a 1 ml 2N-KOH, zkumavku uzavřeme vatou ovlhčenou nasyceným roztokem octanu olovnatého pro zadržení H_2S a poklopíme filtračním papírem, ovlhčeným činidlem pro AsH_3 , např. roztokem HgCl_2 . Za přítomnosti Hg^{2+} , Pt^{IV} , Ti^{4+} a Zn^{2+} se doporučuje reakci urychlit mírným zahříváním.

Kysličník arsenitý lze snadno sublimovat. Sublimát představuje pěkně vyvinuté osmistěny, vhodné pro mikroskopický důkaz.

Jodid draselný (pevný) vyvolává v kapce teplého konc. roztoku chloridu arsenitého krystalisaci žlutých šestibokých tabulek AsI_3 , rozpustných při zředění vodou. Chlorid antimonitý dává za těchto podmínek pouze žluté roztoky.

Peroxyd vodíku a jiná oxydační činidla oxydují v alkalickém prostředí arsenitany na arseničnany, které mají velmi charakteristické reakce.

Reakce AsO_4^{3-}

Reakce arseničnanů se nejvíce podobají reakcím fosforečnanů.

Soluce hořečnatá sráží AsO_4^{3-} (nikoliv AsO_3^{3-}) jako bílou, krystalickou sraženinu $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Když tuto sraženinu promyjeme a pokropíme *roztokem dusičnanu stříbrného*, *zhnědne*, kdežto podobná sraženina fosforečnanu zežloutne. Sraženina se snadno rozpouští ve zřed. kyselinách, nerozpouští se ve zřed. amoniaku.

Molybdenan amonný v prostředí kyseliny dusičné (soluce molybdenová) dává s arseničnanem žlutou krystalickou sraženinu $(\text{NH}_4)_3[\text{As}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, která se z roztoku vylučuje pomaleji než podobná sraženina molybdátosfosforečnanu. Proto podporujeme vylučování sraženiny zahříváním. Vyloučení sraženiny kontrolujeme po delší době stání.

$pD = 5,5$ [617].

Při redukci molybdátoarseničnanu chloridem cínatým na molybdenovou modř se zvyšuje citlivost reakce na $pD = 6$ [618].

Dusičnan stříbrný sráží neutrální roztoky arseničnanů jako *čokoládově hnědou* sraženinu Ag_3AsO_4 (*rozdíl od žlutých sraženin* Ag_3PO_4 a Ag_3AsO_3), která se snadno rozpouští v kyselinách i v amoniaku. V kyselině octové je sraženina špatně rozpustná. Při kapkování na papíře se přidá ke kyselému roztoku vzorku kapka 0,1N- AgNO_3 , okouří amoniakem a hnědá skvrna Ag_3AsO_4 se vyvolá kapkou zřed. kyseliny octové. Přítomnost AsO_3^{3-} a PO_4^{3-} neruší, protože žluté soli těchto aniontů jsou snadno rozpustné v kyselině octové. Ruší však CrO_4^{2-} a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, které dávají barevné soli stříbrné.

Síran měďnatý dává světle modrou sraženinu CuHAsO_4 .

Chlorid železitý sráží bílou sraženinu FeAsO_4 , špatně rozpustnou v kyselině octové.

Sírovodík sráží v silně kyselém prostředí (HCl) směs sirníku arsenitého a síry. Reakce se sírovodíkovou vodou je málo spolchlivá pro zředování kyselého roztoku.

Jodid draselný se oxyduje kyselým roztokem arseničnanu na jod, který lze vytřepat chloroformem nebo sirouhlíkem nebo jím zbarvit modře škrobový maz. Arseničnan se při tom redukuje na arsenitan.



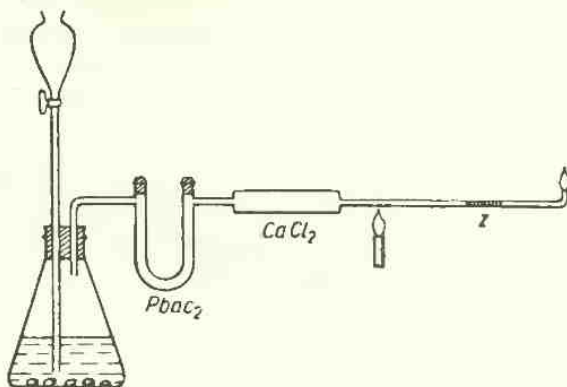
Reakce je vratná, arsenitany odbarvují roztok jodu. Reakční rovnováhu posuneme ve směru redukce jodu zalkalisováním roztoku s NaHCO_3 . Alkalického hydroxydu nesmíme použít, protože reaguje s jodem:



Společné reakce sloučenin arsenu

jsou založeny na jejich redukci na arsen nebo až na arsenovodík.

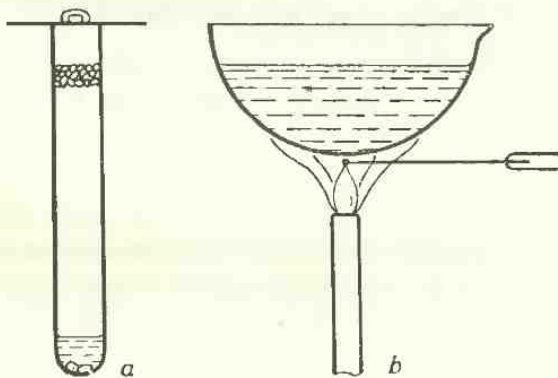
Marshova-Liebigova zkouška. Zinek v kyselém prostředí redukuje všechny sloučeniny arsenu až na plynný arsenovodík AsH_3 , který se žářem rozkládá na kovový arsen a vodík. Reakce se užívá při soudních analysách, je velmi citlivá. Ze zinku*) a kyseliny sírové, které neobsahují ani stopy arsenu, se vyvíjí nejprve vodík až do úplného vytlačení vzduchu z baňky (nebezpečí třaskavého plynu!). Potom se vpustí zkoušený roztok**) z dělicí nálevky na dno baňky (obr. 44) a vodík se na konci trubičky zapálí. Vznikající plynný arsenovodík se zbaví sirovodíku octanem olovnatým na skelné vatě, suší a potom rozkládá malým plaménkem v křemenné trubičce na arsenové zrcátko (z), usazující se na chladném místě trubky.



Obr. 44. Marshova-Liebigova zkouška na arsen.

Zrcátko arsenu teplem tšká, můžeme je plamenem převádět z místa na místo, rozpouští se v roztoku chlornanu (rozdíl od zrcátka antimonu). Vodíkový plamének na konci trubice se barví za přítomnosti AsH_3 modravě a pozorujeme víceméně znatelné bílé dýmy As_2O_3 (pozor na vypuzení vzduchu!).

Gutzeitova zkouška [619]. Zkoumaná látka se dá do zkumavky, přidá se zrnko čistého zinku a zřed. kyselina sírová, zkumavka se uzavře vatou a poklopí filtračním papírem, který je nasycen roztokem dusičnanu stříbrného. Můžeme také dát na papír zrnko pevného



Obr. 45. Gutzeitova zkouška (a) — plamenná zkouška (b) — na arsen.

*) Užívá se velmi čistého zinku, obsahujícího stopy platiny jako katalysátoru, nebo stopy mědi. (Čistý zinek se dá do velmi zřed. roztoku siranu měďnatého a omýje vodou.)

**) Roztok nesmí obsahovat NO_3^- . Za jejich přítomnosti nutno roztok zahustit s konc. kyselinou sírovou až do úplného vypuzení kyseliny dusičné, až do vývoje bílých dýmů kyseliny sírové, a potom zředit vodou.

kovou (1 : 2), do roztoku se vloží kousek vyleštěného měděného plíšku a zahřeje se. Za přítomnosti arsenu měď zešediví utvořeným arsenidem As_2Cu_3 . Koncentrované roztoky arsenu dávají reakci již za studena. Arsenidu možno použít ještě k Marshově zkoušce.

V redukčním plameni vylučují sloučeniny arsenu kov, který se zachytí jako černá skvrna na porcelánové misce chlazené vodou (obr. 45). Černý nálet arsenu se rozpouští v kapce roztoku chlornanu sodného (*rozdíl od Sb*). V kapce žlutého siřníku amonného se nálet arsenu rozpouští a po odpaření kapky pozorujeme žlutý zbytek As_2S_5 , kdežto antimonové zrcátko zanechává oranžový zbytek Sb_2S_3 .

Držíme-li misku výše nad plamenem, zachytíme jenom oxydační produkty arsenu, které se stanou viditelnými ovlhčením misky roztokem AgNO_3 a zavanutím par amoniaku na místo náletu. Dostaneme žluté zbarvení Ag_3AsO_3 (amoniak neutralisuje uvolněnou HNO_3).

Na uhlí, žháný s uhličitánem sodným, vyvíjejí sloučeniny arsenu česnekový zápach. Je cítit také při spalování kovového arsenu. Při redukcí sloučenin arsenu žhnoucím dřevěným uhlím je konečnou reakční zplodinou kovový arsen. Do kapiláry nahoře rozšířené dáme trochu zkoumané látky, převrstvíme několika třískami dřevěného uhlí a zahříváme nejprve uhlí, potom vzorek (obr. 33). V horní části trubičky dostaneme arsenové zrcátko.

Přímý důkaz sloučenin arsenu: Marshovou-Liebigovou nebo Gutzeitovou zkouškou.

84. Antimon

Ve stálé modifikaci rhomboedrické je antimon stříbrolesklý kov, křehký, $h = 6,7$, b. t. $630,5^\circ\text{C}$, b. v. 1640°C . Na vlhkém vzduchu ztrácí lesk a šedne povrchovou oxydaci. Černá a žlutá modifikace antimonu jsou méně stálé.

Ve zřed. kyselině sírové nebo chlorovodíkové se antimon nerozpouští. Odpařováním s kyselinou dusičnou se přeměňuje na málo rozpustný kysličník Sb_2O_5 , který žháním přechází na Sb_2O_4 . Snadno se antimon rozpouští v lučavce.

Ve sloučeninách je hlavně trojmocný a pětímocný, výjimečně čtyřmocný.

Kysličník Sb_2O_3 je méně těkavý než As_2O_3 , zahříváním žlutne a při chladnutí opět zbělá (jako ZnO), má vyslovenou amfoterní povahu, od $\text{pH} = 10-11$ tvoří antimonitany. V kyselinách se rozpouští na soli antimonité s bezbarvým kationtem Sb^{3+} , stálým jen v silně kyselých roztocích.*) Při zředění kyselých roztoků nastává hydrolysa za vylučování sraženin zásaditých solí, novým okyslením se opět sraženina rozpouští. Hydrolysa solí se usnadňuje přidáním octanu sodného.

Čiré roztoky chloridu antimonitého (podobně jako vizmutitého a cínatého) mají reakci silně kyselou ($\text{pH} \approx 0-2$). Z toho plyne, že čiré roztoky, které nereagují silně kysele, nemohou obsahovat tyto ionty. Při zředování kyselých roztoků vodou

*) Kyselé roztoky solí antimonitých představují vlastně roztoky kyseliny acidoantimonité, (v kyselině chlorovodíkové SbCl_4^- a SbCl_6^-), jejich disociaci vznikají v roztoku také ionty Sb^{3+} v nepatrných koncentracích, určených komplexní konstantou.

nebo při jejich neutralisaci octanem sodným se vylučuje bílá sraženina oxychloridu a zásaditých solí antimonitých, které jsou rozpustné v roztoku Seignettovy soli.

Kysličník Sb_2O_5 je na rozdíl od As_2O_5 jen velmi málo rozpustný ve vodě, s ním tvoří velmi slabou kyselinu antimoničnou $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, od níž jsou odvozeny antimoničnany. V konc. kyselině chlorovodíkové dává kyselinu chloroantimoničnou $\text{H}[\text{SbCl}_6]$. Jednoduché ionty Sb^{5+} prakticky neexistují, takže při reakcích sledujeme hlavně reakce iontů Sb^{3+} nebo SbCl_6^- .

Reakce Sb^{3+}

1. Při hydrolyse solí antimonitých se vylučují bílé sraženiny nerozpustných zásaditých solí. Nejsnáze hydrolysuji chloridy, nejméně sírany. Proto k roztoku vzorku přidáme chlorid sodný, abychom usnadnili hydrolysu.

Již zředěním kyselých roztoků se vylučuje zásaditá sůl, která se přidáním několika kapek konc. kyseliny chlorovodíkové rozpustí, dalším zředěním znovu sráží, což můžeme u koncentrovanějších roztoků chloridu antimonitého několikrát opakovat:



Rovnovážný stav se posunuje přidáním vody vpravo, okyselením vlevo a pozorujeme střídavě srážení a rozpouštění sraženiny.

Hydrolysa se stává výraznější, když otupíme aciditu roztoků přidáním octanu sodného.

2. Sirovodík sráží z mírně okyselených roztoků oranžově červený sirník Sb_2S_3 , nerozpustný ve zředěných kyselinách, snadno však rozpustný již v kyselině chlorovodíkové (1 : 1), zvláště za tepla. Při nedostatečném okyselení a při zředění roztoků vodou může místo srážení sirníku nastat hydrolysa za vylučování bílé sraženiny zásaditých solí.

Sirník antimonitý se rozpouští v bílém sirníku amonném na thioantimonitan, ve žlutém sirníku amonném na thioantimoničnan:



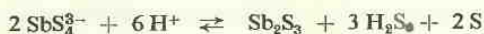
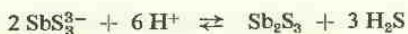
Také v alkalických sirnicích se snadno rozpouští, v alkalických hydroxydech dává roztoky thioantimonitanu a antimonitanu:



V amoniaku a v uhličitanu amonném se sirník antimonitý nerozpouští (rozdíl od As_2S_3).

*) Kation SbO^+ (antimonyl) zastupuje v této formulaci složité poměry různých zásaditých solí.

Z roztoků thioantimonitanů se okyselením kyselinou chlorovodíkovou vylučuje zpět oranžový siřník, z roztoku thioantimoničnanů se současně vylučuje síra:



Oranžově zbarvený siřník je velmi charakteristickou sloučeninou antimonu. Při pozvolném srážení siřníků sirovodíkovou vodou pozorujeme v některém stadiu srážení vznik oranžového siřníku antimonitého i vedle temně hnědých siřníků jiných kovů. Ještě snáze poznáme siřník antimonitý při srážení siřníků kyselinou chlorovodíkovou z roztoku thiosloučenin; žlutý siřník As_2S_3 ani světle žlutý siřník SnS_2 nepřekážejí rozpoznání oranžového Sb_2S_3 .

Při kapkování na papíře rozpoznáme často oranžovou zónu siřníku antimonitého i za přítomnosti jiných siřníků (kapilární dělení, obr. 19, 20).

Velmi charakteristická je pro soli antimonité krásně červená sraženina „*antimonové rumělky*“, která je směsí Sb_2S_3 a Sb_2O_3 a snadno vzniká považením roztoku soli antimonité s *thiosíranem sodným*. Roztok soli antimonité zbavíme přebytečné acidity roztokem uhličitanu sodného tak, abychom Sb^{3+} právě udrželi v roztoku, zahřejeme do varu a přidáme 10% roztok $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Sloučeniny antimonu dávají rumělkově červenou sraženinu, sloučeniny arsenu žlutou sraženinu, sloučeniny cínu neruší. Ve zkumavce je $pD = 4,5$ [625].

Reakce antimonové rumělky se dobře uplatňuje také při kapkování v tomto provedení: Na filtrační papír dáme na špičku nože jemně rozmělněný thiosíran sodný a pokropíme roztokem vzorku. Za přítomnosti Sb^{3+} se zvolna vyvíjí červenohnědé zbarvení antimonové rumělky, velmi zřetelné v některé zóně skvrny i za přítomnosti jiných siřníků. Ionty Bi^{3+} dávají z počátku žluté zbarvení, které časem hnědne za vzniku Bi_2S_3 . Ionty Co^{2+} dávají blankytně modré zbarvení, které kapkou vody rychle slábne a důkazu Sb^{3+} nepřekáží.

3. *Redukce* sloučenin antimonu až na černý práškovitý antimon je vhodnou kvalitativní reakcí, protože kovový antimon od ostatních kovů snadno rozpoznáme:

a) *Zinek* redukuje v prostředí kyseliny chlorovodíkové soli antimonité (i antimoničné) a vylučuje se černá práškovitá sraženina antimonu, která se nerozpouští po odstranění zinku v kyselém roztoku (*rozdíl od Sn*). *Sraženina kovového antimonu se rozpouští teprve v lučavce*; kyselinou dusičnou se antimon přeměňuje na bílou a nerozpustnou sraženinu kyseliny antimoničné (podobnost s cínem).

Redukce velmi dobře probíhá na platinovém plíšku, na který dáme zrno zinku a kapku roztoku vzorku. Vyloučený antimon se po odstranění zbytku zinku nerozpustí, černá skvrna lpí velmi pevně, nelze ji s plíškou snadno setřít. Kapkou konc. kyseliny chlorovodíkové nebo konc. kyseliny dusičné skvrna velmi zvolna mizí, kapkou žlutého siřníku amonného se rychle rozpustí.

b) *Železo* redukuje soli antimonité na kov, neredukuje však Sn^{2+} a Sn^{IV} redukuje pouze na Sn^{2+} . Když do kyselého roztoku vzorku (HCl) dáme železný drátek (malý

hřebíček) a zahřejeme, vyredukuje se pouze antimon, cín zůstane v roztoku jako Sn^{2+} (rozdíl redoxních potenciálů).

c) Na cínové fólii utvoří kapka roztoku, obsahujícího antimon, černou skvrnu kovu, která se po omytí vodou snadno rozpouští ve žlutém sirníku amonném (*rozdíl od Cu*). Roztok odpařen na vodní lázni zanechává červený zbytek (*rozdíl od As se zbytkem žlutým*). Reakce je velmi vhodná pro dokazování antimonu za přítomnosti cínu.

d) Při *vnitřní elektrolyse* na měděném plíšku se vylučuje z kapky roztoku okyseleného zřed. kyselinou chlorovodíkovou po přitisknutí hliníkového drátku sametově černý až hnědý povlak antimonu, který po přerušení proudu nemizí (viz reakce cínu) [1013].

e) Při *Marshově-Liebigově* reakci (viz reakce arsenu) se redukuje sloučeniny antimonu (Sb^{III} i Sb^{V}) až na plynný antimonovodík SbH_3 , který se teplem rozkládá na šedočerné zrcátko antimonu. Od zrcátka arsenu se liší tím, že není těkavé, nelze je plamenem přehánět z místa na místo. Rovněž působením alkalických chlornanů se nemění.

Antimonovodík barví vodíkový plamen zeleně, na porcelánové misce vnořené do plamene se usazuje černá skvrna antimonu, nerozpustná v chlornanu. Papírek nasycený dusičnanem stříbrným se barví antimonovodíkem černě, vzniká antimonid stříbra,



který se snadno rozkládá. Roztok *diethyldithiokarbaminanu stříbrného* v předestilovaném pyridínu se barví antimonovodíkem třeshově červeně a zbarvení je odlišné od červených odstínů zbarvení vyvolaných arsenovodíkem nebo fosforovodíkem [621, 816].

4. *Rhodamin B* (diethyl-*m*-aminofenolftalein) mění ve zředěném roztoku své červené zbarvení přidáním kyseliny chloroantimoničné na fialově modré [626]. Reakce může sloužit k rozlišování Sb^{V} od Sb^{III} a Sn^{II} , lze jí však použít i pro dokazování Sb^{3+} po oxydaci na Sb^{V} .

Činidlo: 0,05% roztok rhodaminu B v 2N-HCl, obsahující 15% KCl.

Provedení: Kapka vzorku na desce se okyselí konc. kyselinou chlorovodíkovou do obsahu 15% HCl, zrnkem pevného KNO_3 se zoxidyje Sb^{III} na Sb^{V} a přebytek kyseliny dusité se odstraní buď zrnkem močoviny, nebo několikerým vnořením do červena žhaveného platinového drátku. Kapička tohoto zoxydovaného roztoku se přenese do velké kapky činidla a pozoruje se barevná změna do fialového odstínu.

$pD = 4$.

Oxydaci Sb^{3+} lze provést také 0,1N- KMnO_4 nebo 0,1M- $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, přebytek oxydačního činidla odstranit s HONH_2Cl a fialové zbarvení vytřepat do benzenu: Ke kapce vzorku v mikrozkuhavce přidáme kapku 0,1N- KMnO_4 , kapku 10% HONH_2Cl a kapku činidla. Po chvilce vytřepeme zbarvení 10 kapkami benzenu.

$pD = 5$.

Reakce rhodaminu B je velmi selektivní, ruší pouze Mo^{VI} , W^{VI} , Au^{III} vznikem sraženiny a oxidační činidla (NO_3^-), která rozkládají barvivo.

Reakce je proveditelná jen v prostředí silně okyseleném kyselinou chlorovodíkovou a jejím základem je pravděpodobně vznik jemně rozptýlené a málo rozpustné soli rhodaminu B s kyselinou HSbCl_6 . Za tohoto předpokladu lze také použít k reakci místo málo přístupného rhodaminu B 0,2% vodného roztoku *methylvioleti* a sledovat změnu žlutavě zeleného roztoku barviva v kyselém prostředí na fialově modré [627]. Zbarvený komplex lze vytřepat do benzenu [628].

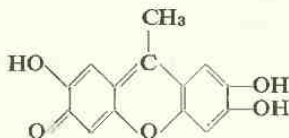
Podobné barevné změny dávají také jiná barviva zásadité povahy, jejichž zásaditost je zeslabena alkylováním aminoskupin, např. *malachitová zeleň*, *neutrální červen* aj. Citlivost těchto reakcí je v souladu se základním předpokladem tvorby soli kyseliny chloroantimoničné zeslabována přítomností sulfonových nebo fenolických skupin v molekule barviva [629].

5. *Luminiscenční reakce* antimonu je založena na vzniku luminoforu s kyslíčnickem vápenatým [1019]. Vyžíhaný kyslíčnick vápenatý rozetřeme s trochou vody na pastu, kterou pokropíme na platinové lopatíče kapkou vzorku. Můžeme také trochu pasty promíchat s hydrolytickou sraženinou, která vzniká po přidání octanu sodného, a zachytit v platinovém očku. Po důkladném vyžihání vzorku pozorujeme za přítomnosti antimonu v u. f. světle intenzivní žlutozelenou luminiscenci. Sloučeniny vizmutu dávají za těchto podmínek modrofialovou luminiscenci, vedle níž je často možno rozpoznat zeleně světélkující ostrůvky antimonu. Jiné kationty dávají slabší luminiscence červenavého odstínu.

Další reakce Sb^{3+}

Krystalek thiomochoviny na filtračním papíře se barví kapkou roztoku soli antimonité žlutě. Podobnou reakci dostaneme s krystalkem *rhodanidu amonného*. S vodnými roztoky činidel je reakce Sb^{3+} méně intenzivní než reakce Bi^{3+} .

Pyrogallol v konc. roztoku dává za přítomnosti kyseliny vinné bílou krystalickou sraženinu $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{SbOH}$. Podobnou sraženinu dávají soli vizmutité. $pD = 5,5$ [630]. Stejně reaguje *pyrokatechin*, produkt je však rozpustnější. V analytické praxi se uplatňuje z této skupiny činidel *methylfluoron* (9-methyl-2,3,7-trihydroxy-6-fluoron) [145, 631]:



V kyselém prostředí dává s Sb^{3+} červenou sraženinu. Reakce je při kapkování na papíře pro Sb^{3+} selektivní:

Na papír se dá kapka čerstvě připraveného alkoholického roztoku činidla, za studena se vysuší, ke žluté skvrně se přidá kapka slabě kyselého roztoku vzorku a potom 2—3 kapky 1N-HCl. Zčervenání skvrny je známkou přítomnosti Sb^{3+} . Reakci

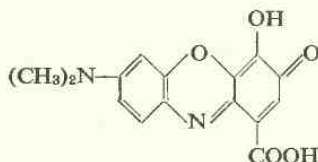
ruší pouze soli Mo^{VI} , Ce^{IV} a Sn^{IV} oranžovým zbarvením a oxydační činidla. Vliv zbarvených solí lze odstranit 6% H_2O_2 v 1N-HCl. $pD = 4,8$. Podobnou reakci dává Ge^{IV} a zbarvení je stále i v prostředí 6N- HNO_3 , kdežto zbarvení Sb^{3+} v tak silně kyselém prostředí mizí. Reakce je proto v 6N- HNO_3 selektivní pro Ge^{IV} .

Také jiné deriváty trihydroxyfluoranu jsou v prostředí 0,1N-HCl vhodnými činidly pro dokazování a fotometrická stanovení Sb^{3+} [1020].

Gallein (tetrahydroxyfluoran) dává s Sb^{3+} fialové zbarvení [924]: Na filtrační papír dáme kapku 2% roztoku galleinu v acetonu a vysušíme. Roztok vzorku smícháme se stejným objemem acetonu, kapku dáme na vysušenou skvrnu a okyselíme kapkou 0,5N-HCl. Za přítomnosti Sb^{3+} dostaneme fialovou skvrnu na oranžovém podkladě, $pD = 5,4$. Reakce je selektivní, neruší Bi^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} aj.

Podobně reaguje s Sb^{3+} nasycený roztok *hematoxylinu* v acetonu, vzniká modré zbarvení na červeném podkladě o $pD = 4,7$.

Gallocyanin



tvoří v 1N-HCl vínově červené roztoky, které se slabě kyselým roztokem Sb^{III} nebo Sb^{V} dávají modré zbarvení až sraženinu [632].

Reakce vyžaduje trochu cviku v tomto provedení: K několika kapkám vzorku, jehož kyselost právě stačí pro udržení antimonitých solí v roztoku, se přidají 1–2 kapky 0,05% roztoku gallocyaninu v 1N-HCl. Modré zbarvení značí přítomnost antimonu. $pD = 4$. Podobnou reakci dávají soli Mo, W, Zr, Th.

Mikroskopicky dokazujeme antimon přidáním stopy pevného chloridu cesného a jodidu draselného ke kapce vzorku. Tvoří se oranžové šestiuhelníkové krystalky $\text{Cs}_2\text{SbI}_5 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$, mezi nimiž pozorujeme také bezbarvé šupinky $\text{Cs}_2\text{SbCl}_5 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ v podobě šestiuhelníků. Podobné krystalky však dávají soli vizmutité a cínaté. $pD = 4,8$ [196].

Pro rozlišování sloučenin Sb^{V} a Sb^{III} použijeme reakce s jodidem draselným, který se oxyduje v prostředí kyseliny chlorovodíkové sloučeninami Sb^{V} na jod. Ten vytřepeme sirouhlíkem nebo jím zbarvíme škrobový maz modře:



Ve slabě kyselém prostředí probíhá zpětná reakce, soli antimonité se oxydují jodem a zbarvení škrobového mazu mizí.

Přímý důkaz: K roztoku vzorku přidáme trochu pevného chloridu sodného a stejný objem 1N octanu sodného a protřepeme, potom zředíme stejným objemem

vody a roztok nad sraženinou odlejeme. Sraženinu rozpustíme povařením s nasyceným roztokem Seignettovy soli, filtrát vysrážíme sirníkem amonným, nerozpustné sirníky odstředíme a v roztoku thiosolí vysrážíme kyselinou chlorovodíkovou oranžovou sraženinu Sb_2S_3 . Nejsou-li přítomny soli vizmutu, můžeme sraženinu zásaditých solí rozpustit ve zřed. kyselině chlorovodíkové a srážet přímo sirovodíkem.

V četných případech lze použít k důkazu Sb^{3+} reakci s thiosíranem nebo redukcí na kovový antimon.

85. Vizmut

Vizmut je velmi křehký kov, bílý a lesklý s červenavým odstínem, $\rho = 9,78$, b. t. 271°C , b. v. 1560°C . Při redukcích se vylučuje v rozptýleném stavu jako šedočerný prášek.

Na vzduchu je stálý, vlhkostí ztrácí lesk, atmosférickými vlivy se povléká jemnou vrstvičkou kysličníku a zásaditých uhlíčanů. Od cínu se liší nerozpustností v kyselině chlorovodíkové. Špatně se rozpouští také v kyselině sírové, snadno v kyselině dusičné nebo v lučavce.

Ve sloučeninách je vizmut trojmocný a pětímocný. Vizmutičnany známe prakticky jen v pevném stavu, v roztocích jsou daleko nestálější než arseničnany a méně stálé než antimoničnany. Ionty Bi^{5+} nemůžeme ve vodných roztocích vůbec předpokládat. Stále jsou sloučeniny vizmutu trojmocného, které tvoří v kyselých roztocích bezbarvé ionty Bi^{3+} . Hydroxyd $\text{Bi}(\text{OH})_3$ má převážně zásaditou povahu, *není amfoterní*. Rozpouští se v kyselinách a vůči zásadám je velmi vzdorný, teprve vařením s konc. roztoky alkalických hydroxydů (50%) přechází nepatrně do roztoku jako $[\text{Bi}(\text{OH})_4]^-$.

Ionty Bi^{3+} ve vodném prostředí od pH 1–2 hydrolysuji na amorfni sraženiny zásaditých solí, většinou koloidní povahy, při vyšších alkalitách přecházejí až na amorfni hydroxyd $\text{Bi}(\text{OH})_3$, který za horka přechází ve žlutý $\text{BiO}(\text{OH})$. Žlutý kysličník Bi_2O_3 se žháním roztápí na červenohnědou taveninu, ve vodě je nerozpustný a nesnadno přechází v hydroxyd vizmutitý.

Vlastnosti solí vizmutitých jsou velmi blízké vlastnostem solí antimonitých, s nimiž tvoří přirozenou skupinu. Četné analytické reakce jsou společné Sb^{3+} a Bi^{3+} nebo jsou jen málo odlišné. Sirník Bi_2S_3 se liší temně hnědým zbarvením a nerozpustností v sirníku amonném, hydroxyd $\text{Bi}(\text{OH})_3$ svou neamfoterností od sloučenin antimonitých.

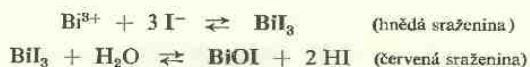
Reakce Bi^{3+}

1. *Hydrolysa*. Ze solí vizmutitých hydrolysuje nejlépe chlorid, potom dusičnan, nejméně síran. Proto k roztoku solí vizmutitých přidáme nejprve nasycený roztok chloridu sodného, abychom usnadnili hydrolysu převodem na chloridy, a potom otupíme aciditu roztoku 1N octanem sodným. Za přítomnosti Bi^{3+} se vylučuje bílá sraženina zásaditých solí.

Vznikající sraženina je nerozpustná v 2N roztoku alkalických hydroxydů, čímž se podstatně liší od podobně hydrolyzujících solí Sb^{3+} , Sn^{2+} a Sn^{IV} .

Použijeme-li k hydrolyse dostatečné množství octanu sodného, neruší Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , které přecházejí v rozpustné acétátosoli.

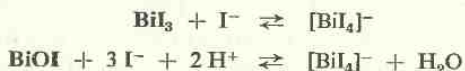
2. Jodid draselný dává černohnědou sraženinu BiI_3 , která hydrolysou snadno přechází na červený oxyjodid:



Reakce dobře probíhají, není-li roztok jodidu příliš zředěný. Hydrolysu s přechodem na oxyjodid usnadníme vázáním vznikající kyseliny jodovodíkové octanem sodným.

Při kapkování dáme na papír kapku 5% KI a potom kapku vzorku. Za přítomnosti Bi^{3+} vznikne černá skvrna, která při promývání horkou vodou zčervená (BiOI). Ruší Hg^{2+} a Cu^{2+} .

Jodid i oxyjodid vizmutitý se snadno rozpouští v nadbytku jodidu draselného a vznikají žluté roztoky jodovizmutitanu:



Jodovizmutitany dávají s organickými zásadami žluté až červené sraženiny solí obecného typu $\text{BH}[\text{BiI}_4]$, rozpustné v organických polárních rozpustidlech. Často se této reakce používá pro charakterisování organických zásad, zvláště alkaloidů. Pro dokazování i stanovení Bi^{3+} se užívá síranu *chininu* nebo *dusičnanu cinchoninu*, které dávají s Bi^{3+} ve slabě kyselém prostředí za přítomnosti jodidu oranžově červené sraženiny, rozpustné v acetonu [633] nebo vytřepatelné do cyklohexanonu:

Činidlo: 1 g cinchoninu se rozpustí za přidání několika kapek kyseliny dusičné ve 100 ml vody za tepla a přidají se 2 g jodidu draselného. Nebo 1 g síranu chininu a 2 g jodidu draselného se rozpustí ve 100 ml vody za přidání kapky kyseliny sírové.

Provedení: K 5 ml roztoku vzorku přidáme 1 ml činidla a 1 ml cyklohexanonu a důkladně protřepeme. Za přítomnosti Bi^{3+} se zbarví horní vrstva cyklohexanonu intenzivně červeně.

$pD = 6$.

Při kapkování dáme na papír kapku slabě kyselého roztoku vzorku a kapku činidla a pozorujeme oranžovou skvrnu.

$pD = 4,3$ [517].

Reakce je daleko vhodnější při provedení v malé zkumavce než při kapkování na papíře. Ruší pouze Hg_2^{2+} , Au^{III} a Se^{IV} , takže reakce je ve vysoké míře selektivní pro Bi^{3+} .

3. *Thiomočovina* v konc. vodném roztoku dává s roztokem soli vizmutité intenzivně žlutý roztok [114]. Podobně reaguje *rhodanid* amonný nebo draselný [634]. Při reakci s thiomočovinou vznikají komplexy $[\text{Bi}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_x]^{3+}$ [115], při reakci s rhodanidem vznikají sloučeniny $[\text{Bi}(\text{SCN})_x]^{(x-3)-}$, kde hodnoty x jsou závislé na koncentraci složek a pH roztoku.

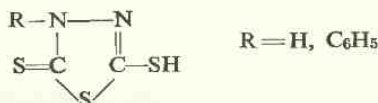
Činidlo: Pevná thiomočovina nebo pevný rhodanid amonný.

Provedení: Na desku nebo na filtrační papír dáme trochu pevného činidla a pokropíme slabě kyselým roztokem vzorku. Za přítomnosti Bi^{3+} pozorujeme žluté zbarvení činidla.

pD = 4,5.

Podobnou reakci dává Sb^{3+} o trochu slabší intenzitě zbarvení. Ruší Au^{III} hnědým zbarvením, ve velkém přebytku také Hg_2^{2+} a Se^{IV} . Při reakci rhodanidu ruší také Fe^{3+} , Pt^{IV} , Mo^{VI} , UO_2^{2+} , takže reakce thiomočoviny je selektivnější než reakce rhodanidu.

4. *Dimerkaptothiobiazoly* („vizmutioly“)



dávají v kyselém prostředí s Bi^{3+} živě červené sraženiny, zbarvením nápadně odlišné od ostatních solí tohoto činidla [116].

Činidlo: 2% roztok „vizmutiolu“ v 0,1N-KOH.

Provedení: K roztoku vzorku přidáme trochu pevného chloridu draselného a zhydrolysujeme octanem sodným (1N). Hydrolytické produkty odfiltrujeme, promyjeme malým množstvím vody a na filtračním papíře pokápneme kapkou činidla. I když hydrolytické sraženiny nejsou na filtru vždycky pozorovatelné, zbarví se činidlem za přítomnosti Bi^{3+} krásně červeně.

pD = 6,2.

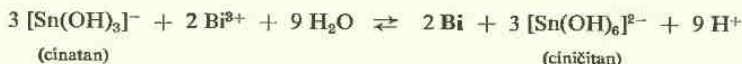
V tomto provedení je reakce vysoce selektivní pro Bi^{3+} . Při přímé reakci ve zkumavce dávají s činidlem všechny kovy sirovodíkové skupiny žlutavé až hnědé sraženiny, zinek dává bílou sraženinu. Nápadně červenou sraženinu dávají pouze ionty Bi^{3+} . Při postupném přidávání činidla pozorujeme potom vznik červené sraženiny vizmutité buď na počátku, nebo ke konci srážení, podle rozpustnosti solí.

V prostředí 0,1N-HCl lze dokazovat Bi^{3+} za přítomnosti Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , UO_2^{2+} , Mn^{2+} , La^{3+} , Ti^{4+} , Th^{4+} , Zr^{4+} , Mg^{2+} , Be^{2+} . Ionty Ag^+ , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pb^{2+} , Tl^+ dávají světle žluté až hnědé sraženiny, vedle nich bývá vizmutitá sůl zpozorovatelná při postupném srážení jako nápadně červená sraženina. Lze je také předem vysrážet činidlem při pH = 6–8 za přítomnosti vínanu a ve filtrátě

po okyselení dokazovat vizmutitou sůl. V tomto případě se sráží také světle žluté sraženiny Sb^{3+} a Sn^{2+} [886].

5. *Redukce na kovový vizmut.* Zinek redukuje v prostředí kyseliny chlorovodíkové Bi^{3+} na černou sraženinu vizmutu, nerozpustnou po odstranění zinku v kyselině chlorovodíkové (*rozdíl od Sn a podobnost s Sb*).

Roztok cínatanu redukuje roztoky solí vizmutitých za vylučování temně hnědé sraženiny elementárního vizmutu.



Reakce vyžaduje opatrnosti, roztok cínatanu nesmí obsahovat velký přebytek hydroxydu, který by mohl způsobit autooxydaci cínatanu na cíničitan za současného vyloučení šedé sraženiny cínu:



Činidlo se proto připravuje vždy čerstvé, srážením chloridu cínatého zředěným roztokem alkalického hydroxydu, a potom se přidává po kapkách za stálého protřepávání zřed. hydroxyd sodný tak dlouho, až se sraženina právě rozpustí. Vznikne čirý roztok cínatanu, který neobsahuje velký přebytek alkalického hydroxydu a je při práci za studena spolehlivým činidlem. $pD = 4,3$.

Podobně reagují soli stříbra a rtuti za vylučování kovů. Lze je však maskovat přidáním nadbytku kyanidu draselného [635].

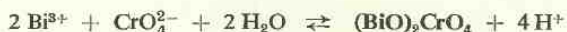
6. *Fosforečnan sodný* dává bílou práškovitou sraženinu BiPO_4 , nerozpustnou v 0,2N- HNO_3 , čímž se podstatně liší od ostatních fosforečnanů. Nerozpustné sraženiny dávají za těchto podmínek pouze Zr^{4+} , Th^{4+} a Ti^{4+} , ostatní fosforečnany jsou v 0,2N- HNO_3 rozpustné.

7. *Luminiscenční reakce.* Vyžiháný kysličník vápenatý se promísí s trochou vody na pastu, která se pokropí vzorkem nebo promísí se sraženinou zásaditých solí, vznikající hydrolysou solí vizmutitých, a na platinovém očku energicky vyžihá. V u. f. světle pozorujeme modrofialovou luminiscenci, často dobře pozorovatelnou i vedle žlutozelené luminiscence solí antimonitých (viz reakce Sb^{3+}) [1019].

Když vyžiháný vzorek vnoříme po zchladnutí na krátko do *vodíkového plamene*, pozorujeme modrou luminiscenci plamene, která po chvilce zmizí, když se teplota vzorku podstatně zvýší. Jde pravděpodobně o vznik BiH_3 (Paneth). Reakce je v povrchových vrstvách plamene velmi citlivá. Sloučeniny antimonu dávají ve vodíkovém plameni zelenomodrou, sloučeniny manganu žlutou, soli vzácných zemin různě odstíněnou luminiscenci.

Další reakce Bi^{3+}

Chroman draselný sráží žlutou až oranžovou sraženinu $(\text{BiO})_2\text{CrO}_4$, rozpustnou v kyselinách, ale nerozpustnou v 2N alkalických hydroxydech (*rozdíl od podobné sraženiny PbCrO_4*).



Hexakyanomanganatan draselný, jehož roztoky se snadno připraví přidáním nadbytku kyanidu draselného do roztoku soli manganaté $(\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6])$, dává po přidání okyseleného roztoku vzorku černou sraženinu až černý prstenec, pravděpodobně kysličníku BiO a vizmutu. Činidlo se při reakci oxyduje na kyanomanganitan $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$. Reakce je selektivní, protože ionty Ag^+ , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} jsou při reakci maskovány kyanidem [636].

Hexarhodanochromitan draselný dává cihlově červenou sraženinu $\text{Bi}[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$, nerozpustnou ve zřed. kyselině sírové. $\text{pD} = 4,5$. Žluté až růžové sraženiny dávají také soli stříbra, rtuti, olova a thalia [637].

Ethylxanthogenan draselný sráží z kyselého prostředí žlutou sraženinu vizmutité soli. Za tepla nastává rozklad na sírník vizmutitý.

Fenylseleničitan amonný $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SeO}_2\text{NH}_4)$ nebo naftylseleničitan dávají v kyselém prostředí bílou sraženinu obecného složení $\text{Bi}(\text{RSeO}_2)_3$ o $\text{pD} = 5,6$. Neruší Ag^+ , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Be^{2+} [1021].

Mikroskopická reakce je založena na vzniku pěkných šestiúhelníkovitých krystalků $\text{Rb}_2\text{BiI}_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ nebo $\text{Cs}_2\text{BiI}_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, které jsou intensivně červené. Vznikají, když ke kapce kyselého roztoku vzorku (HCl) přidáme zrnko KI a potom zrnko RbCl nebo CsCl . Podobné isomorfní krystalky dávají soli antimonité. Ruší Pb^{2+} vznikem PbI_2 .

Přímý důkaz Bi^{3+} : Hydrolysou roztoků octanem sodným za přidání pevného chloridu sodného a vybarvením vyloučených zásaditých solí vizmutiolem.

86. Skupina O, S, Se, Te, (Po)

U celé skupiny převládají nekovové vlastnosti, a proto bývala označována jako skupina chalkogenů (prvků tvořících rudy). Selen a telur sice již vykazují kovové modifikace, které jsou u vzácného polonia ještě vyslovenější, ve sloučeninách však převažují nekovové vlastnosti. Kysličníky mají kyselou povahu, s vodou dávají kyslíkaté kyseliny. Ve sloučeninách s vodíkem jsou negativně dvojmocné, s kyslíkem až pozitivně šestimocné, jak to odpovídá jejich postavení v periodické soustavě. Výjimečné vlastnosti v celé skupině má kyslík, který je za obyčejné teploty plyn a ve sloučeninách je jen negativně dvojmocný.

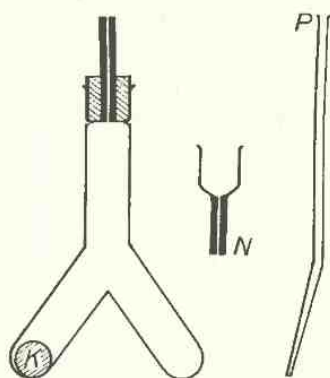
87. Kyslík

Kyslíku je 23,2% váhových ve vzduchu a dokazujeme ho jen ve speciálních případech, protože prakticky se s ním setkáváme všude. Ve vodě se rozpouští jen

málo, při 15°C asi 34 ml v 1 litru. Povařením lze ho z roztoku vypudit. Má b. v. —183°C. Slučuje se přímo s většinou prvků (kromě halogenů a drahých kovů) na kysličníky a reakce jsou exotermické.

Reakce pro poznávání kyslíku jsou založeny na jeho oxydačním působení: Doutnající oharek zápalky se vznítí ve větších koncentracích kyslíku.

Bílý hydroxyd $\text{Fe}(\text{OH})_2$ se působením kyslíku oxyduje na rezavý hydroxyd $\text{Fe}(\text{OH})_3$, bílý hydroxyd $\text{Mn}(\text{OH})_2$ se oxyduje na hnědý $\text{Mn}(\text{OH})_3$. Poslední reakce užíváme při určování kyslíku rozpuštěného ve vodách. Zkumavku upravenou do



Obr. 46. Zařízení pro určování kyslíku ve vodách podle M. Nicloux.

tvaru obráceného Y (obr. 46) naplníme až po okraj zkoušenou vodou, dlouhou pipetkou *P* dáme na dno jednoho ramene 0,5 ml 25% chloridu manganatého, do druhého 0,2 ml roztoku, obsahujícího 20 g KI a 10 g KOH ve 100 ml vody. Kaučukovou zátku vsuneme potom až po zaškrcení zkumavky tak, aby povrchová voda otekla kapilárou. Kapiláru uzavřeme palcem a zkumavku převracíme tak, aby skleněná kulička *k* přeběhla asi 30krát z jednoho ramene do druhého. Promícháním reagenčních roztoků vzniká hnědý zákal $\text{Mn}(\text{OH})_3$, který je důkazem kyslíku rozpuštěného ve vodě. Na kapiláru potom nasadíme pomocí malé hadičky nálevku *N* a okyselíme roztok asi 15 kapkami kyseliny fosforečné. Při tom hydroxyd manganitý zoxyduje ekvivalentní množství přítomného jodidu za vyloučení jodu, který je mírou obsahu kyslíku ve vodě [656], [657].

Roztoky leukobasí barviv se oxydují kyslíkem na původní barviva. Např. žluté roztoky leukobase indigosulfonanu se připraví redukcí amoniakálního roztoku zinkem. Když činidlo přidáme ke zkoušené vodě, zbarví je rozpuštěný kyslík modře [1022]. K reakci lze použít také leukobase methylenové modře, malachitové zeleně, fuchsinu aj.

Kyslík vázaný v organických sloučeninách můžeme v některých případech dokazovat Davidsonovou zkouškou [841]. Atom kyslíku v organické molekule způsobuje často její polaritu podobně jako atom síry nebo dusíku. Červený roztok rhodanidu železitého se rozpouští jen v polárních rozpouštědlech a nerozpouští se v nepolárních. Tento zjev je podkladem kvalitativní reakce na polaritu molekul a tím také na obsah kyslíku u látek neobsahujících síru, dusík nebo jiné polární skupiny. Ruší oxydační činidla a látky kyselé povahy.

Proužek filtračního papíru nasytíme roztokem činidla v methylalkoholu (1 g FeCl_3 v 10 ml methylalkoholu a 1 g KSCN v 10 ml methylalkoholu, po několika hodinách odfiltrovat vyloučený chlorid draselný) a vysušíme na vzduchu. Zkoušený vzorek se rozpustí v chloroformu nebo v benzenu a do roztoku se vnoří reagenční

papírek. Za přítomnosti polárních sloučenin se rhodanid železitý rozpouští a roztok se barví červeně. Kapalně vzorky zkoušíme reagenčním papírkem přímo, bez použití nepolárních rozpouštědel.

Činidlo můžeme připravit také tak, že vodný roztok rhodanidu železitého vytřepeme etherem, etherický roztok vysušíme bezvodým síranem sodným a zfiltrujeme do hnědé láhve. Při zkoušce vnoříme do roztoku vysušenou skleněnou tyčinku, roztok na ní zachycený necháme na vzduchu odpařit a tyčinku vnoříme do kapky zkoušeného roztoku, kapaliny nebo taveniny.

Málo polární kyslíkaté sloučeniny (aromatické ethery, chinony) dávají negativní reakci.

88. Ozon

Ozon se podstatně liší od kyslíku charakteristickým zápachem, podle něhož rozpoznáme i stopy ozonu ve vzduchu. Je energičtějším oxydovadlem než kyslík, ve vodě je rozpustnější, při 0°C se rozpouští v 1 l vody 495 ml ozonu. Roztoky jsou však velmi nestálé, rozkládají se snadno za prchání kyslíku.

Z roztoku jodidu draselného vylučuje ozon okamžitě jod. Reakce je citlivá, ale není selektivní.

Proužek čistého *stříbra*, zahřátý na 240°C, zmodrá při provádění plynu obsahujícího ozon. Tato zkouška je velmi selektivní, $pD = 4$. Citlivost je menší než při reakci jodidu, nedosahuje citlivosti zkoušky čichové o $pD = 5,8$.

Při dokazování ozonu se používá reagenčních papírků:

Jodidoškrobový papírek ozonem zmodrá.

Benzidinový papírek ozonem zhnědne. Peroxydem vodíku se papírek nemění, kyslíčkem dusičitým zmodrá, halogeny nejprve zmodrá, potom zhnědne.

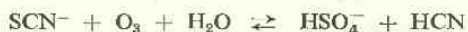
Papírek napojený *tetramethyldiaminodifenylnethanem* dovoluje rozlišování ozonu od jiných oxydujících plynů, ozonem fialoví, chlorem nebo bromem modrá, kyslíčkem dusičitým žlutne, peroxydem vodíku se nemění. Důkaz ruší pouze halogeny.

Fluoresceinový papírek ztrácí ozonem fluorescenci.

Papírek nasycený *fenolftaleinem* a 25% roztokem jodidu draselného ozonem zčervená. Indikujeme vznik alkalické reakce:



Papírek s roztokem rhodanidu železitého odbarveného v parách amoniaku ozonem zčervená [864]. Papírek obsahuje SCN^- vedle $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ozon zoxyduje část SCN^- na HSO_4^- , vzniklou kyselou reakcí se rozpustí $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a papírek se zbarví červeně rhodanidem železitým.



Činidlo připravíme smícháním 96 ml 40% KSCN a 4 ml 10% $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$. Do temného roztoku se ponoří proužek filtračního papíru, zavěsí na natažený drát a

kapka stékající na dolní konec se odsaje kouskem filtračního papíru. Vlhký papírek se odbarví v parách amoniaku. Zkoušený vzduch se provádí vrstvou pevného kyselého uhličitanu sodného pro zadržení kyselých plynů a potom přes papírek, který za přítomnosti ozonu zčervená. Lze dokázat 0,001 mg O_3 v 1 m³ vzduchu. Podobně reagují jiná oxydační činidla.

Všechny tyto papírkové reakce lze provést s větší citlivostí při zavádění zkoušeného plynu do roztoku příslušných činidel.

89. Voda

Voda je nejběžnějším rozpustidlem. Její polární povaha dovoluje dokonalou ionisaci četných sloučenin, která je v podstatě chemickou reakcí mezi vodou a rozpustěnou látkou.

Analytické dokazování vody není úkol zrovna snadný. Voda se usazuje v jemné vrstvičce na všech látkách, které jsou ve styku s atmosférou, takže nepřítomnost i stop vody můžeme předpokládat jenom při ochranných zařízeních, která znemožňují styk s vlhkostí. Rovněž činidla pro dokazování vody musíme pečlivě chránit před vodními parami. Na druhé straně potřebujeme často zjistit, je-li voda podstatnou součástí vzorku bez ohledu na všudepřítomné stopy vlhkosti. Oba tyto úkoly vyžadují zcela odlišné postupy.

U pevných látek zjišťujeme přítomnost vody nejčastěji sušením při 105–110°C a měřením váhové ztráty. Při sušení mohou prchat i jiné látky, např. amoniak, alkohol atd., a všechna voda nemusí být při této teplotě vypuzena. Síran $[Cu(OH_2)_4]SO_4 \cdot H_2O$ ztrácí při 110°C pouze 4 H_2O , pátá molekula vody je vázána pevněji vodíkovými můstky na SO_4^{2-} a vyžaduje k vypuzení vyšší teplotu.

Sušení pevných látek můžeme provést také proudem suchého vzduchu, popř. za zvýšené teploty, a stržené vodní páry zachytit v trubičce vrstvou zrněného chloridu vápenatého. Obsah vody určujeme ze zvětšení váhy chloridu vápenatého jako při elementární analýze.

K absorpci vodních par slouží také kysličník fosforečný na pemze, silikagel, konc. kyselina sírová.

Při kalcinaci látek v suché baničce destiluje nejen voda přítomná ve vzorku, ale současně voda vznikající rozkladem vzorku. Usazuje se v podobě kapiček v chladnějším hrdle baničky. Učiníme ji viditelnější rozprášením barevné látky snadno rozpustné ve vodě. Užívá se hlavně jemně rozmělněného manganistanu draselného nebo fuchsinu.

U kapalin užíváme k dokazování vody činidel, která nereagují s kapalinou, ale dávají barevné změny s vodou.

Bílý bezvodý síran měďnatý za přítomnosti vody zvolna modrá, vzniká hydrát. Vysušený modrý chlorid kobaltnatý vodou zružoví. K reakci použijeme silikagelu

nasyceného roztokem chloridu kobaltnatého a vysušeného do modrého zbarvení při 220°C. Při protřepání s kapalinou obsahující vodu zrna silikagelu zruřoví. Pro zkoušení vlhkosti plynů je vhodná trubička se zrněným modře zbarveným silikagelem, kterou provádíme zkoušený plyn. Délka zruřové vrstvy je současně mírou obsahu vlhkosti.

Z halogenidů kobaltnatých je nejcitlivější na vlhkost jodid, který je vhodný pro určování vody v organických rozpouštědlech [1023].

Papírek impregnovaný bezbarvým roztokem $K_2[PbI_4]$ a vysušený vodou zežlutne, komplex se rozpadá na $PbI_2 + 2 KI$.

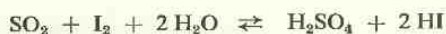
Činidlo: 15 g KI se rozpustí v 15 ml vody, 4 g dusičnanu olovnatého se rozpustí v 15 ml vody, oba roztoky se zahřejí a smíchají. Vznikne nejprve žlutá sraženina, která se zvolna přemění na bezbarvou sraženinu jodoolovnatanu; ta se odsaje a bez promývání rozpustí v 20 ml bezvodého acetonu. Stopy vody při tom vyloučí sraženinku PbI_2 , která se odfiltruje, a žlutavý roztok se dá do dobře uzavřené láhve.

Na filtrační papír se dá kapka činidla a odpaří do sucha. Na papíře může zůstat jen slabě žlutá skvrna. Kapka vzorku obsahujícího vodu způsobí intenzivní zežloutnutí skvrny. Reakce je specifická pro H_2O a jednoduchá v provedení, $pD = 3,3$. Užívá se při zkoušení organických rozpouštědel na obsah vody [660].

Karbid vápníku se vodou rozkládá na acetylen, který, zaváděn do amoniakálního roztoku chloridu měďného, sráží červený acetylid mědi.

Pro dokazování vody v alkoholu a rozlišování od absolutního alkoholu je vhodná jednoduchá zkouška, založená na rozpustnosti manganistanu draselného ve vodě a nerozpustnosti v absol. alkoholu. Jemně rozmělněný manganistan důkladně protřepeme se zkoušeným vzorkem; obsah vody se prozrazuje víceméně intenzivním fialovým zbarvením roztoku.

Pro oxydaci SO_2 jodem v prostředí pyridinu je potřeba přítomnosti vody:



Vznikající acidita je vázána pyridinem a obsah vody se určuje podle množství spotřebovaného jodu [659]. Tato metoda K. Fischera se uplatňuje v aquametrii.

Dichlornaftylfosfin se rozkládá vodou za uvolnění 2 ekvivalentů chlorovodíku [661]:



Vzniklý chlorovodík snadno dokazujeme i stanovíme. Reakce lze použít pro určování vody v organických rozpouštědlech i pro vlhkost plynů. Zkoušený plyn vedeme zvolna přes vrstvičku taveného činidla při 105–110°C a uvolněný chlorovodík jímáme ve zřed. roztoku alkalického hydroxydu. Reakce je pro H_2O specifická, našla použití i v elementární analýze. Vyžaduje zařízení chránící činidlo před přístupem jiné vody než ze vzorku. Metoda dovoluje dokazovat až 0,05 mg vody v 1 l plynu, $pD = 7,3$.

Chlorid kyseliny skořicové reaguje při 75–80°C s vodou podobně jako předcházející činidlo:



Dovoluje určovat až 0,1 mg H_2O v 1 l plynu ($pD = 7$) [662].

Nitrid hořčíku se vodou rozkládá na amoniak:



Zrněným činidlem se naplní U trubice a při 75–80°C se provádí zkoušený plyn, vzniklý amoniak se zavádí do zřed. kyseliny chlorovodíkové. Činidlo dovoluje dokazovat až 0,5 mg H_2O v 1 l ($pD = 6,3$) [663].

Hydridohlinitan lithný v etherickém roztoku se vodou rozkládá za vylučování vodíku:



Podobně reagují všechny organické sloučeniny s aktivním vodíkem [664].

90. Peroxyd vodíku

V praxi se setkáváme s 3%, 30%, a 85% roztoky peroxydu vodíku, které se vzhledem a fyzikálními vlastnostmi podstatně neliší od vody. Zato se však velmi liší chemickou reaktivností. S koncentrovanými roztoky peroxydu vodíku musíme pracovat velmi opatrně, způsobují na kůži těžké spáleniny.

Peroxyd vodíku se snadno rozpadá na vodu a kyslík a rozklad velmi urychlují stopy kovů, např. platinové černi, molybden, osmium aj., rovněž kysličník MnO_2 působí při reakci jako katalysátor. Koncentrované roztoky peroxydu vodíku se přechovávají ve vyparafinovaných nádobách. Pro zředěné roztoky postačí nádoby skleněné a často pak pozorujeme na stěnách bublinky kyslíku, uvolněného vlivem alkálií skla. *Nebezpečné je přechovávání peroxydu vodíku v sousedství etheru*, peroxydy etheru jsou prudce explozivní.

Zkoušíme jen zředěné roztoky peroxydu. Mají jednak oxydační, jednak redukční vlastnosti, podle poměru redoxních potenciálů reagujících soustav.

Peroxyd vodíku oxyduje roztoky *jodidu draselného* na jod, urychluje oxydaci *bezbarvého hydroxydu* Mn(OH)_2 na *hnědý* Mn(OH)_3 , *solí železnaté* oxyduje v kyselém prostředí na *železité*. K čerstvě připravenému 0,1N- FeSO_4 přidáme stejný objem 0,1N-HCl a 0,1N- $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$, v roztoku vybarvíme filtrační papír světle modře a mírně vysušíme, aby zůstal ještě trochu vlhký. Kapka zřed. peroxydu vodíku vyvolá na papírku intenzivně modrou skvrnu berlínské modři.

Roztok *benzidinu* v kyselině octové se oxyduje na benzidinovou modř. Jemnou suspensi černohnědého *sirniku olovnatého* oxyduje peroxyd vodíku na bílou sraže-

ninu síranu olovnatého. Při rozptýlu PbS na filtračním papíře je reakce velmi citlivá, $pD = 6,2$ [665].

Bezbarvé soli *titaničité* dávají v prostředí $1,5N-H_2SO_4$ oranžové roztoky peroxytitaničitanů.

Redukční vlastnosti peroxydu vodíku se projevují při těchto reakcích:

Roztoky manganistanu ve zřed. kyselině sírové se peroxydem vodíku odbarvují až na roztoky solí manganatých.

Hnědé roztoky *kyanoželezitanu železitého* se redukuje peroxydem vodíku na berlínskou modř, $pD = 5,8$. Podobně reagují jiná redukční činidla, Sn^{2+} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ [666].

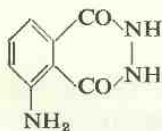
Amoniakální roztoky *kyanoželezitanu stříbrného* se redukuje peroxydem vodíku za vyloučení bílé sraženiny kyanoželeznatanu stříbrného, nerozpustného ve zřed. amoniaku:



Do malé zkumavky dáme 3 kapky 3% roztoku $AgNO_3$, 2 ml amoniaku (1 : 1) a 3 kapky čerstvě připraveného 6% roztoku $K_3[Fe(CN)_6]$. Vznikne-li sraženina, odstraníme ji odstředěním a přidáme 1 ml zkoušeného roztoku. Za přítomnosti H_2O_2 vznikne bílá sraženina, $pD = 6$ [667]. Podobně reagují jiná redukovaďla (SO_3^{2-} , I^-).

Žluté roztoky *chromanu draselného* se redukuje v slabě kyselém prostředí peroxydem vodíku na chromovou modř, kterou lze stabilisovat přidáním dioxanu nebo vytřepat do etheru (viz reakce CrO_4^{2-}).

Krásnou *luminiscenční reakci* dává peroxyd vodíku s *luminolem* (hydrazidem kyseliny 3-aminoftalové) v alkalickém prostředí za přítomnosti některých katalysátorů (hexakyanželezitanu, solí měďnatých, hemoglobinu) [579a]. K 0,1% roztoku



luminol

luminolu v 0,1N-NaOH přidáme několik kapek 0,1% roztoku síranu měďnatého v 1% amoniaku a několik kapek vzorku. Za přítomnosti peroxydu vodíku se roztok ve tmě intenzivně rozžárí světlem modře. Jiná oxydační činidla za těchto podmínek nereagují, reakce je velmi selektivní. Reakci lze provést na filtračním papíře, který napojíme 0,5% roztokem luminolu v 0,1N-NaOH a vysušíme při 40°C. Na papír dáme kapku katalysátoru a potom kapku vzorku a pozorujeme krásnou luminiscenci skvrny. $pD = 5,3$. Na papíru lze zkoušet roztoky peroxydu vodíku v koncentracích 0,0005 až 30% [658].

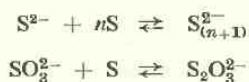
Peroxydy a peroxysloučeniny vykazují v roztocích reakce H_2O_2 a příslušných iontů, na které se rozpádají redukcí.

91. Síra

Z různých modifikací síry je nejdůležitější rhombická o b. t. 113°C a $h = 2,06$. Při tání je nejprve světle žlutá, potom hnědně a temní, b. v. $444,6^{\circ}\text{C}$. Všechny ostatní modifikace síry převedeme sušením při 100°C na modifikaci kosočtverečnou, která je rozpustná v sirouhlíku.

Toho používáme i pro její identifikaci. Vysušenou síru po zchladnutí opatrně roztíráme v sirouhlíku, roztok slejeme přes suchý filtr a pomalým odpařením roztoku (pozor, aby nebyl v blízkosti plamen!) dostaneme hrubé žluté krystalky kosočtverečné síry, dobře rozpoznatelné lupou.

Zapálením hoří síra modravým plamenem na charakteristicky páchnoucí kyslíčnický siřičitý. Ve vodě se nerozpouští, konc. kyselinou dusičnou nebo lučavkou se za varu oxyduje až na kyselinu sírovou, rovněž alkalickým oxydačním tavením se přeměňuje až na sírany. Rozpouští se v alkalických sirnících za vzniku polysirníků, v roztocích siřičitanu sodného za vzniku thiosíranu:



Vařením s alkalickými hydroxydy, s uhličitanem sodným v konc. roztocích dává sirníky a thiosířany, s alkalickými kyanidy se slučuje na rhodanidy. Za zvýšené teploty reaguje se všemi kovy a vznikají sirníky.

Když stopu síry zahřejeme na stříbrném plíšku, dostaneme černou skvrnu Ag_2S . Podobně reagují sloučeniny dvojmocné síry.

Síra se rozpouští v *sirníku sodném na polysulfidy*, dávající s *acetonem* modré zbarvení. Ke vzorku v mikrokélimku přidáme kapku roztoku sirníku sodného a okamžitě 0,5 ml acetonu, který se polysulfidem barví modře až zelenavě modře. Z pevných vzorků extrahujeme volnou síru teplým methylalkoholem a po zchladnutí zkoušíme kapku roztoku [1033].

Stopy volné síry, ať krystalické, nebo amorfní, dokážeme extrakcí vzorku horkým, čistým *pyridinem* a alkalisováním extraktu nasyceným roztokem kyselého uhličitanu sodného. Krátkým povařením vznikne jasně modré až temně modré zbarvení (podle obsahu síry), které je připisováno jemnému, koloidnímu rozptýlení síry. Při větších koncentracích síry je zbarvení zelené až hnědé. Reakci dává volná síra a sloučeniny, které síru snadno uvolňují, např. polysirníky, kdežto normální sirníky, thiosířany, rhodanidy apod. nereagují. Ruší pouze stopy halogenů a organické polyhalové sloučeniny (chloroform), které rovněž barví alkalisovaný roztok pyridinu. Použitý pyridin nutno před reakcí zkoušet povařením se silným louhem, nesmí se barvit. $pD = 5,8$ [668].

Schönbergovo činidlo [901] ($\text{N}-(4,4'\text{-dimethoxybenzohydriliden})\text{benzylamin}$, $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) dává s elementární sírou za tepla modrý *p,p'*-dianisylthioketon $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CS}$. Vzorek se dokonale promísí v malé zkumavce

s 15násobným množstvím Schönbergova činidla, směs se zahřívá 10 minut při 210°C a po zchlazení extrahuje benzenem. Za přítomnosti síry je extrakt zbarven modře.

Volnou i vázanou síru lze redukovat směsí kyseliny chlorovodíkové a fosforné až na sirovodík.

Síru v organických sloučeninách převádíme tavením s alkaliemi na siřník, spalováním v proudu vodíku na sirovodík nebo oxydací na síran. Davidsonova zkouška (viz reakce kyslíku) je u siřných sloučenin pravidelně pozitivní.

Při Lassaigneově zkoušce (viz reakce dusíku) dokazujeme v alkalickém roztoku přítomnost siřníku nitroprussidem sodným nebo roztok neutralisujeme kyselinou octovou a po přidání octanu olovnatého pozorujeme černou sraženinu siřníku olovnatého.

Redukce organicky vázané síry tavením s kovovým hořčíkem se nedoporučuje, protože preparáty hořčíku často obsahují síru a dávají pozitivní reakci [810].

Při Körblově-Přibilově metodě katalytického spalování organických sloučenin (viz reakce uhlíku) se síra spaluje na kysličník sírový, který vyloučíme z filtrační trubičky několika kapkami vody a v roztoku dokazujeme SO_4^{2-} jako bílou sraženinu BaSO_4 [807].

V těžce rozpustných organických sloučeninách dokazujeme síru redukčním tavením s alkalickým hydroxydem. Podle Hahnovy metody si připravíme na měděném drátku perličku hydroxydu draselného opětovným odpařováním kapky nasyceného roztoku hydroxydu draselného v lihovém plameni, na ni zachytíme stopu látky a vnoříme nejprve do oxydační, potom do redukční oblasti lihového plamene. Kulíčku taveniny odstříháme a pod mikroskopem zkoušíme jodazidovým činidlem (viz reakce siřníků). Za přítomnosti siřníku pozorujeme bouřlivý vývoj bublinek dusíku, kdežto srovnávací slepý vzorek vykazuje jen ojedinělé bublinky.

Protože jodazidová reakce je velmi citlivá a vyžaduje srovnávací zkoušku, zjednodušíme postup tak, že perličku taveniny rozpustíme v několika kapkách vody v porcelánovém kelímku, odpaříme malým plamenem do sucha, pokropíme několika kapkami zřed. roztoku kyanidu draselného a znovu odpaříme do sirupovité konsistence. Potom přidáme kapku zřed. kyseliny sírové a kapku chloridu železitého a dostaneme za přítomnosti siřníku červený roztok rhodanidu železitého.

Naprosto spolehlivý (i u těkavých sloučenin) je důkaz síry po oxydaci na síran s konc. kyselinou dusičnou v zatavené trubičce při 250–300°C podle Cariovy metody nebo tavením se směsí $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ v uzavřené niklové bombičce.

Reakce S^{2-} a SH^-

Sirovodík je jedovatý plyn těžší než vzduch ($h = 1,19$). Dokonale čistý má etherickou vůni, ve směsi se vzduchem odporně páchne. Ve vodném roztoku představuje slabou dvojsytnou kyselinu o $\text{p}K_1 = 7$, $\text{p}K_2 = 15$. „Sirovodíková voda“ obsahuje při 20°C v 1 litru asi 4,4 g H_2S , takže roztok je 0,26 normální. Vodné roz-

toky jsou nestálé, snadno se oxydují již vzdušným kyslíkem, rychleji oxydačními činidly (Fe^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, H_2O_2 aj.) za vylučování síry:



Sirovodík má tedy redukční schopnosti.

Sirníky alkálií jsou ve vodě rozpustné, jejich roztoky reagují silně alkalicky. Síra se v nich rozpouští za vzniku polysirníků MeS_x . Okyslením se polysirníky rozkládají a vylučuje se mléčný zákal koloidní síry.

Kyselé sirníky alkalických kovů jsou méně hydrolysovány než normální sirníky. Normální sirníky alkalických zemin ve vodném roztoku se snadno rozkládají na rozpustné kyselé sirníky, takže alkalické zeminy se nesrážejí jako sirníky. Sirníky ostatních kovů jsou ve vodě nerozpustné.

Podle rovnovážných stavů reakce



převládají v kyselých roztocích reakce iontů SH^- , v alkalických reakce iontů S^{2-} .

Zředěné kyseliny vyvíjejí ze sirníků charakteristicky páchnoucí sirovodík, u polysirníků se současně vylučuje zákal síry. Zápach sirovodíku je citlivým a selektivním indikátorem jeho přítomnosti.

Konc. kyselina sírová rozkládá sirníky za tepla na síru a kyslíčník siřičitý:



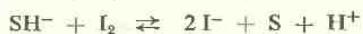
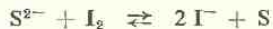
Sirovodík sráží z roztoku octanu olovnatého černý sirník PbS , z roztoku octanu kademnatého žlutý sirník CdS , z roztoku vínanu antimonylodraselného oranžový sirník Sb_2S_3 . K reakcím na plynný sirovodík jsou vhodné také reagenční papírky:

a) Papírek nasycený octanem olovnatým ovlhčíme před zkouškou alkalickým hydroxydem, abychom převedli olovnatou sůl na olovnatan.

b) Papírek s octanem kademnatým ovlhčíme vodou.

c) Papírek se solí antimonitou připravíme ovlhčením 5% roztokem vínanu antimonylodraselného. $\text{pD} = 4$ [599].

Roztok jodu se odbarvuje roztokem normálních i kyselých sirníků. Roztoky normálních sirníků nemění po oxydaci jodem svou reakci, u roztoků kyselých sirníků vzniká kyselá reakce uvolnění kyseliny:



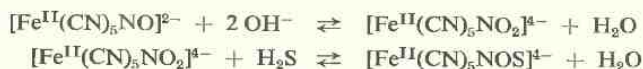
Reakce slouží k rozlišování normálních a kyselých sirníků. K roztoku vzorku přidáváme roztok jodu tak dlouho, až jeho zbarvení nemizí. Přebytký jod i uvolněnou síru vytřepeme sirouhlíkem a lakmusovým papírkem zkoušíme reakci roztoku. U normálních sirníků se reakce nemění, u kyselých sirníků reaguje roztok kysele.

Nitroprussid sodný dává s alkalickými roztoky siřníků intensivní červenofialové zbarvení, které při okyselení roztoku mizí [669]. Reagují pouze ionty S^{2-} , kdežto ionty SH^- nereagují. Sirovodíková voda přímo nereaguje, musíme ji nejprve alkalisovat, abychom měli v roztoku S^{2-} ionty v dostatečné koncentraci.

Při dokazování plynného sirovodíku ovlhčíme filtrační papír čerstvě připraveným roztokem nitroprussidu sodného, přidržíme v parách amoniaku a s takto připraveným reagenčním papírkem zkoušíme na sirovodík.

Při kapkování na desce zalkalisujeme kapku vzorku kapkou 2N amoniaku a přidáme kapku čerstvě připraveného roztoku nitroprussidu sodného ve vodě (asi 1%). Za přítomnosti siřníků pozorujeme červenofialové zbarvení o $pD = 4,7$.

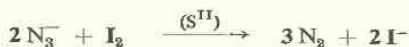
Reakce nitroprussidu je pro siřníky velmi selektivní a spolehlivá, i když zbarvení není stálé a časem se zeslabuje. Dovoľuje dokazovat siřníky za přítomnosti SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} a j. sloučenin síry. Červenofialový reakční produkt není izolovatelný, takže podstata reakce není bezpečně prokázána. Teprve, když bylo polarograficky zjištěno, že nitroprussid obsahuje Fe^{II} a skupina NO má funkci NO^+ , bylo možno objasnit reakci siřníků vznikem nového komplexu v alkalickém prostředí [670]:



Celkově můžeme reakci vyjádřit:



Azid sodný se jodem rozkládá velmi pomalu, roztoky zůstávají po dlouhou dobu hnědě zbarvené. Za přítomnosti siřníků nebo sloučenin s dvojmocnou sírou je rozklad katalysován, pozorujeme hojné bublinky přechájecího dusíku a rychlé odbarvení roztoku [68]:



Činidlo: 2,5% roztok azidu sodného ve vodě a 0,1N roztok jodu v 10% jodidu draselném.

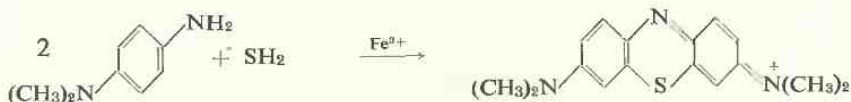
Provedení: Do dvou zkumavek dáme po 1 ml roztoku azidu a roztoku jodu a do jedné z nich přikapujeme roztok vzorku. Za přítomnosti siřníků pozorujeme okamžitě živý vývoj bublinek dusíku a rychlé odbarvení jodu, kdežto srovnávací vzorek se zdánlivě nemění.

$pD = 5,6$.

Reakce je dobře proveditelná i při kapkování nebo při mikroskopickém sledování bublinek dusíku o $pD = 5$. Reagují i nerozpustné siřníky a reakce se dobře osvědčuje při dokazování siřníků v minerálech [671]. Při mikroskopické reakci pokápneme zrnko vzorku na podložní skličku činidlem a pozorujeme u siřníků plynulý řetězec bublinek dusíku. Ojedinelé bublinky nejsou důkazem sloučenin dvojmocné síry, při srovnávací slepé zkoušce je reakce zcela spolehlivá.

Podobně reagují $S_2O_8^{2-}$, SCN^- , Se^{2-} , Tc^{2-} , takže reakce je ve skupině sloučenin síry selektivní pro dvojmocnou síru. Reakci dávají i organické sloučeniny dvojmocné síry a lze ji použít při jejich dokazování v mikroskopických řezech tkání.

p-Aminodimethylanilin se oxyduje chloridem železitým za přítomnosti siřníků na thiazinové barvivo, methylenovou modř:



Ke zkoumanému roztoku se přidá konc. kyselina chlorovodíková a zrnko pevného činidla, po jeho rozpuštění několik kapek roztoku chloridu železitého. Za přítomnosti siřníků vzniká zvolna modré zbarvení. Reakce je specifická a byla navržena pro zkoumání minerálních vod. $pD = 4,8$ [672].

K reakci lze použít také *p*-fenylendiaminu, *N,N*-dimethyl-*p*-fenylendiaminu [810, 811], které dávají fialová zbarvení.

Nerozpustné siřníky rozkládáme zinkovým práškem v prostředí zředěné kyseliny sírové na sirovodík nebo je přeměníme tavením s uhlíčanem sodným na rozpustný siřník alkalický.

Polysiřníky vylučují při okyselení roztoků síru, zláště za tepla. S acetonem dávají modré roztoky, kdežto normální siřníky s acetonem nereagují [1033].

Přímý důkaz: Vzorek při zahřátí s kyselinou vyvíjí páchnoucí sirovodík, který snadno identifikujeme. Positivní reakce nitroprussidová a jodazidová.

Reakce SO_3^{2-} a HSO_3^-

Kyslíčník siřčitý je bezbarvý, charakteristicky páchnoucí plyn, $h = 2,26$. Zkapaňuje při -10°C . Rozpoznáme ho zřetelně již podle zápachu.

Ve vodě se rozpouští na dvojsytnou kyselinu siřčitou o $pK_1 = 1,8$, $pK_2 = 5,3$. Při 0°C se rozpouští ve vodě 80násobný objem SO_2 , se vzrůstající teplotou rozpustnost klesá, varem lze jej dokonale z vody vypudit. Vodné roztoky kyseliny siřčité jsou nestálé, snadno se rozkládají na kyslíčník siřčitý a vodu.

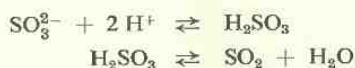
Kyselina siřčitá je *redukovadlem*, chromany redukuje v kyselém prostředí na soli chromité, z jodičnanů uvolňuje jod, který se delším působením kyseliny siřčité redukuje dále na jodid. Při těchto redukcích se kyselina siřčitá oxyduje na kyselinu sírovou.

Ze solí jsou ve vodě rozpustné alkalické siřčitaný, jejich roztoky mají slabě alkalickou reakci o $pH \approx 9,5$. Ostatní soli jsou nerozpustné. Vodné roztoky siřčitanů se zvolna oxydují již vzdušným kyslíkem na sírany, rychleji přidáním oxydačních činidel. Zředěné roztoky siřčitanu se rychle oxydují na síran, přes noc bývá oxydace kvantitativní. Proto za přítomnosti siřčitanů dokážeme v roztoku také sírany. Oxydaci lze omezit přidáním alkoholu [673] nebo přidáním EDTA pro maskování stop těžkých kovů, které pravděpodobně katalysují reakci.

Kyselé alkalické siřičitany (NaHSO_3) jsou ve slabě okyselených roztocích siřičitanů při pH $\sim 3,6$. Jejich roztoky lze připravit rozpuštěním dvojsiřičitanu ve vodě:



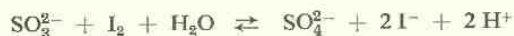
Zředěné kyseliny rozkládají siřičitany za vývoje kyslíčnicku siřičitého:



Kovový zinek redukuje kyselé roztoky siřičitanů (HCl) až na páchnoucí sirovodík.

Dusičnan strontnatý dává bílou sraženinu SrSO_3 (rozdíl od $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), nerozpustnou v kyselině octové (rozdíl od SrHAsO_3).

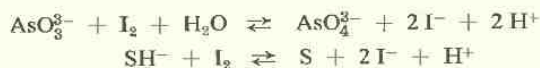
Roztok jodu se odbarvuje siřičitanem a původně neutrální roztok nabývá kyselé reakce:



Thiosíraný rovněž odbarvují roztok jodu, ale neuvolňují při tom kyselinu, výsledná reakce roztoku se podstatně nezmění:



K neutrálnímu roztoku vzorku se po kapkách přidává roztok jodu, pokud se odbarvuje. Přebytný jod se odstraní jednou kapkou zředěného thiosíranu sodného a lakmusovým papírkem se zkouší reakce roztoku. Je-li neutrální, nebyl v roztoku siřičitan. Je-li kyselé, mohl roztok obsahovat SO_3^{2-} . Kyselou reakci dávají také arsenitany a SH^- ionty, které se oxydují jodem za uvolňování kyseliny:



Nitroprussid sodný barví neutrální nebo slabě alkalické roztoky siřičitanů růžově [675]. Zbarvení se zesiluje několika kapkami konc. roztoku síranu zinečnatého, čehož lze dobře využít při těchto obměnách reakce:

a) Nasycený roztok síranu zinečnatého se vysráží kyanoželeznatanem draselným, přidá se roztok nitroprussidu a potom neutralisovaný roztok vzorku. Za přítomnosti SO_3^{2-} se zbarví bílá sraženina kyanoželeznatanu zinečnatého červeně; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ této reakci nepřekáží. Kyanoželeznatan zároveň zamezuje oxydaci siřičitanu při reakci.

b) Nasycený roztok síranu zinečnatého se vysráží nitroprussidem sodným, růžově zbarvená sraženina se odfiltruje, promyje malým množstvím vody a ještě vlhká se nanese v tenké vrstvě na skleněnou tyčinku. Vrstvička sraženiny se odbarví a stane se průhlednou přidržetím tyčinky v parách amoniaku. Takto připravená se vloží do zkumavky nad zkoumaný roztok, okyselený zřed. kyselinou chlorovodíkovou. Za přítomnosti siřičitanu se uvolňuje kyslíčnick siřičitý, který barví sraženinku na tyčince intenzivně červeně. *) Tato reakce je velmi pěkná. Jsou-li však přítomny

*) Červené sraženině je připisováno složení $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot \text{SO}_3]$.

thiosířany, uvolňují okyselením síru a kysličník siřičitý, zvláště za tepla, a reakce je pozitivní. Sirníky dávají s nitroprussidem fialové zbarvení. Rušivý vliv sirníků lze odstranit chloridem rtuťnatým, který vysráží nerozpustný sirník rtuťnatý [676].

Malachitová zeleně ve zředěném vodném roztoku se okamžitě odbarvuje působením normálních siřičitanů, kdežto kyselé siřičitany nebo volná kyselina siřičitá odbarvují trifenylmethanové barvivo jen nedokonale. Thiosířany a kyselé sirníky nereagují, normální sirníky reagují podobně. Činidlo je vhodné pro dokazování SO_3^{2-} vedle HSO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ a SH^- iontů, $pD = 4,3$.

Vhodnější je směs *fuchsinu a malachitové zeleně*, která se při $pH = 8$ siřičitanem odbarvuje okamžitě. Přípravuje se ze 3 objemů čerstvého roztoku fuchsinu (0,025 g barviva na 100 ml vody) a z 1 objemu roztoku malachitové zeleně (0,025 g barviva na 100 ml vody). Směs reaguje lépe než jednotlivá barviva (Votočková reakce) [677].

Formaldehyd a jiné aldehydy dávají se slabě kyselým roztokem siřičitanů (HSO_3^-) krystalické adiční sloučeniny, málo rozpustné ve studené vodě:



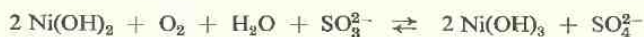
Lze je překrystalovat z horké vody. Při zahřívání s kyselinou chlorovodíkovou uvolňují aldehyd a uniká kysličník SO_2 .

V neutrálních roztocích siřičitanů (Na_2SO_3) se vázáním NaHSO_3 na aldehyd posunuje rovnovážný stav ke vzniku alkalického hydroxydu:

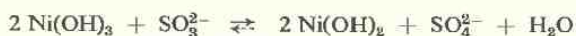


Vznik alkalické reakce indikujeme fenolftaleinem. Reakce je použitelná pro dokazování SO_3^{2-} vedle $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, které nereagují. Ke kapce roztoku vzorku neutralisovaného na fenolftalein právě do jeho odbarvení přidáme kapku podobně neutralisovaného 1% roztoku formaldehydu. Za přítomnosti SO_3^{2-} se fenolftalein zbarví červeně [674]. Nesmíme použít velkého přebytku formaldehydu, protože odbarvuje indikátor.

Hydroxyd nikelnatý se oxyduje za přítomnosti siřičitanů již vzdušným kyslíkem na černý hydroxyd niklitý. Jde o indukovanou reakci, oxydace samotného hydroxydu nikelnatého vyžaduje energická oxydovadla. Z roztoku vzorku vyvíjíme kyselinou za tepla kysličník siřičitý, který na papírku s čerstvou skvrnou dobře promytého Ni(OH)_2 vyvolá černou skvrnu Ni(OH)_3 :



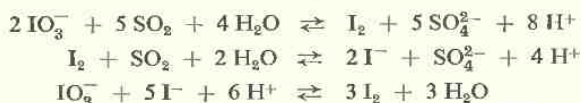
Skvrna se zvolna odbarvuje dalším působením kysličníku siřičitého, hydroxyd niklitý se redukuje zpět na nikelnatý:



$pD = 4,0$.

Podobně reagují $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (vývoj SO_2), ruší sirníky černou sraženinou NiS [678]. Papírkem s Ni(OH)_2 lze také dokazovat kysličník siřičitý ve vzduchu, citlivost je však menší než při zkoušce čichové.

Plynný kysličník siřičitý poznáváme podle zápachu. Pro kvalitativní reakce ho absorbujeme ve zřed. roztoku alkalických hydroxydů a dokazujeme ionty SO_3^{2-} . Při konservování sušeného ovoce je kysličník siřičitý vázán jako kyselina siřičitá a jako siřičitan. Dokazujeme je tak, že zkoušnou látku okyselíme v baňce kyselinou fosforečnou a uzavřeme zátkou, na níž je zavěšen proužek reagenčního papírku, nasycený roztokem jodičnanu draselného a škrobu, který před použitím ovlhčíme $1\text{N-H}_2\text{SO}_4$. Uvolněný kysličník siřičitý zredukuje jodičnan na jod, který zbarví škrobový maz modře. Reakční soustava:



vede k jodu jako ke konečnému produktu.

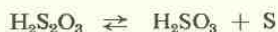
Plynný kysličník siřičitý, zaváděn do roztoku chloridu barnatého, okyseleného kyselinou chlorovodíkovou a obsahujícího peroxyd vodíku, dává bílou nerozpustnou sraženinu BaSO_4 . Reakce je velmi selektivní, jiné plyny nedávají v kyselých roztocích sraženiny.

Stopy kysličníku siřičitého ve vzduchu zachytíme v trubičce se silikagelem a opět uvolníme proudem vodíku při 380°C . Prováděný vzduch musí být zbaven vlhkosti předřazenou trubičkou s kysličníkem fosforečným na pemze.

Přímý důkaz SO_3^{2-} : Uvolněním SO_2 . Reakce nitroprussidu zinečnatého nebo směsi fuchsínu a malachitové zeleně.

Reakce $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Kyselina thiosírová o $\text{p}K_2 = 2$ je silnou kyselinou, je však nestálá. V roztocích se snadno rozkládá na kyselinu siřičitou za vyloučení síry:

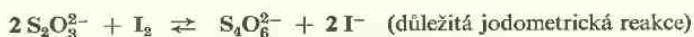


Alkalické soli jsou v roztocích stálé a neutrální reakce.

Při okyselení roztoků thiosíranů *minerální kyselinou* se uvolňuje labilní kyselina thiosírová, která se rozkládá za vývoje kysličníku siřičitého a vylučování síry. Pozorujeme zvolna vznikající bílý zákal koloidní síry. Za tepla je rozklad rychlejší.

Polysírníky vylučují při okyselení také síru. Lze je odstranit protřepáním roztoku se síranem olovnatým, který zachytí sírníky, kdežto thiosíran olovnatý je natolik rozpustný, že ve filtrátě můžeme dokazovat $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

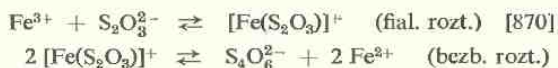
Roztok jodu se odbarvuje roztokem thiosíranu, vzniká při tom neutrální *tetra-thionan*:



Po oxydaci jodem se reakce neutrálních roztoků thiosíranu nemění (*rozdíl od SO_3^{2-} , kde vzniká kyselá reakce*).

Zinek redukuje thiosíraný v prostředí kyseliny chlorovodíkové podobně jako siřičitany, prchá páchnoucí sirovodík.

Chlorid železitý dává s roztokem thiosíranu přechodně fialové roztoky, které se zvolna odbarvují v té míře, jak postupuje redukce na sůl železnatou [599].

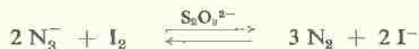


Kyanid draselný dává povařením s thiosíranem rhodanid a siřičitan:

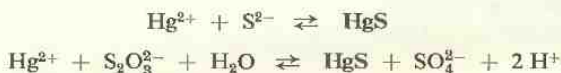


Po skončení reakce okyslíme roztok kyselinou chlorovodíkovou, zavařením odstraníme H_2SO_3 a přebytek HCN (dobrý odtah!) a dokazujeme utvořené ionty SCN^- intenzivně červeným zbarvením se solemi železitými.

Jodazidová reakce probíhá u thiosíranů podobně jako u siřníků [671]. $pD = 5,8$. Reakce dovoluje rozlišování $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ od SO_3^{2-} , SO_4^{2-} .



Za přítomnosti siřníků lze dokazovat $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ vznikem kyselé reakce po přidání neutrálního roztoku chloridu rtuťnatého [679]:



Protože roztoky HgCl_2 reagují slabě kyselé, používáme neutrálních roztoků $\text{K}_2[\text{HgCl}_4]$, které vznikají přidáním nasyceného roztoku chloridu draselného k roztoku chloridu rtuťnatého.

Dokazování S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ vůle sebe

O přítomnosti některého z těchto iontů se přesvědčíme jednoduchou reakcí: Filtrační papír nasatíme velmi zředěným roztokem manganistanu draselného a vysušíme, čímž se MnO_4^- přemění na MnO_2 . Na papír postavíme kapiláru se zkoušeným roztokem a po nasátí kapky ponoříme papír na několik vteřin do 0,5% roztoku benzidinu v 10% kyselině octové. Za přítomnosti některého z hořejších redukovadel zůstane na papíře bílá skvrna v poli benzidinové modře. Podobnou reakci dává peroxid vodíku a formaldehyd [680].

Za současné přítomnosti S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ je rozlišíme takto: Siřníky odstraníme protřepáním s CdCO_3 jako žlutý CdS . K části filtrátu přikápneme směs fuchsinu a malachitové zeleně. Odbarví-li se okamžitě, jsou přítomny siřičitany. Jinou část filtrátu povaříme se zřed. kyselinou chlorovodíkovou, za přítomnosti $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ dostaneme bílý zákal síry [677].

Jiné metody jsou založeny na rozdílné rozpustnosti solí strontnatých. Sirníky se odstraní nasyceným roztokem ZnCl_2 jako ZnS nebo suspensí CdCO_3 jako CdS a filtrát se vysráží za tepla dusičnanem strontnatým. Sraženina SrSO_3 (vedle SrSO_4) se odfiltruje a promyje studenou vodou. Ve filtrátě jsou $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, které kyselinami vylučují síru. Ve sraženině dokážeme SO_3^{2-} vývojem SO_2 při rozpouštění v kyselině chlorovodíkové.

Thiosíraný lze dokazovat vedle ostatních iontů protřepáním roztoku s 10% suspensí síranu olovnatého. Po odstředění sraženiny PbS , PbSO_3 , PbSO_4 dokazujeme v roztoku $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ vyloučením síry při okyselení nebo povařením s dusičnanem stříbrným dostaneme černou sraženinu Ag_2S [203].

Šiřičitany je možno vázat za přítomnosti thiosíranů na aldehydy. K těmto účelům se osvědčil benzaldehyd [681].

Reakce SO_4^{2-}

Kyselina sírová patří k silným dvojsytným kyselinám o $\text{p}K_2 = 1,9$. Jako konc. kyselina sírová se nejčastěji označuje azeotropní směs, konstantně vroucí při 338°C o $h = 1,84$ a obsahu 98,3% H_2SO_4 . Kyselina 100% je olejovitá kapalina o $h = 1,85$. Ve vodě se rozpouští ve všech poměrech. Při zředování konc. kyseliny se vyvíjí velké množství tepla, které lokálním přehřátím vede k nebezpečnému „prskání“ roztoku. Proto vždycky přidáváme kyselinu pozvolna a za míchání do vody v nádobě odolné na tepelné změny. *Nikdy nepřidáváme vodu do konc. kyseliny sírové!*

Při rozpouštění SO_3 v kyselině sírové vzniká „oleum“. Užívá se nejvíce kapalného olea, s obsahem 20% a 60% SO_3 , pevného s obsahem asi 45% SO_3 již méně. Při práci vyžadují velké opatrnosti.

Konc. kyselina sírová má vyslovené oxydační schopnosti, uvolňuje z jodidů jod, sirovodík oxyduje na síru, organické sloučeniny zuhelnňuje a barví se temně hnědě až černě koloidním uhlíkem. Těto vlastnosti se užívá k rozpoznání konc. kyseliny. Zředěná kyselina je ionisována a její oxydační schopnosti se zředěním zeslabují.

Tvoří soli normální s aniontem SO_4^{2-} i kyselé s aniontem HSO_4^- . Roztoky normálních solí reagují neutrálně, roztoky kyselých síranů mají ve vodném roztoku reakci kyselou. Soli jsou většinou rozpustné ve vodě, málo rozpustné v alkoholu. Z nerozpustných síranů jsou důležité BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 , PbSO_4 .

Analyticky nejdůležitější sloučeninou je síran barnatý, který je nerozpustný ve zřed. kyselině chlorovodíkové i dusičné. To dovoluje oddělení síranů od ostatních aniontů, s výjimkou fluorokřemičitanů. Sraženina síranu barnatého je jemně práškovitá, pod mikroskopem se jeví v podobě drobných zrnek. Lze ji překrystalovat z horké konc. kyseliny sírové v podobě drobných křížkovitých krystalků. Vařením s konc. roztokem uhličitanu sodného nebo tavením s uhličitanem sodným se síran barnatý rozkládá na uhličitan barnatý.

Od fluorokřemičitanu barnatého rozlišíme síran barnatý *heparovou reakcí*. Síraný vysrážíme z horkých okyselených roztoků chloridem barnatým a dobře pro-

mytou sraženinu použijeme k redukci. Sraženinu s filtračním papírem stočíme ve smotek, který ovlhčíme konc. roztokem uhličitanu sodného a vnoříme do redukčního plamene.

Tavenina vyvolává na stříbrném plišku po ovlhčení vodou černou skvrnu sirníku stříbrného. Plíšek nutno před reakcí očistit amoniakem, aby byl zbaven okysličeného povrchu, protože by na něm daly také jodidy, bromidy a kyanidy temnou skvrnu.*)

Redukci můžeme také provést zrnkem kovového sodíku nebo práškovitým hořčíkem, hliníkem, s nimiž vzorek v baničce dobře promísíme a zahřejeme. Pro nepatrná množství BaSO_4 se doporučuje redukce se stopou kovového draslíku, který vpravíme i se vzorkem do skleněné kapiláry a zahřejeme. Pro běžné vzorky se prakticky osvědčuje redukce s hořčíkem, která je méně nebezpečná než redukce s alkalickými kovy: Vymytý a vysušený síran barnatý smícháme v baničce se stejným množstvím práškovitého hořčíku a zahřejeme v plameni. Po prudké reakci vhodíme ještě horkou baničku do zkumavky s 1 ml vody, kde praskne a obsah se vylouží. V kapkách roztoku zkoušíme potom reakce sirníků.

Heparovou reakci dávají všechny sloučeniny síry a proto je důležité *oddělení síranů ve formě síranu barnatého*. Protože se sráží z kyselých roztoků, je nebezpečí, že se síra uvolněná okyslením thiosíranů částečně zadrží na filtru a dá pozitivní heparovou reakci, i když SO_4^{2-} nejsou přítomny. V takovém případě srážíme neutrální roztok dusičnanem strontnatým, který vysráží pouze SrSO_4 a SrSO_3 , kdežto $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ zůstanou v roztoku. Sraženina se filtruje, promyje vodou, digerováním s 2N-HCl se rozpustí SrSO_3 a nerozpustného zbytku SrSO_4 se použije pro heparovou reakci. (Pozn.: Obsahuje-li původní roztok vzorku siřičitany, dokážeme obvykle také přítomnost menšího množství síranů, nechráníme-li roztok speciálně před oxydací.)

Také polysirníky vylučují při okyslení síru. Lze je odstranit nasyceným roztokem chloridu nebo dusičnanu zinečnatého a ve filtrátě po sirníku zinečnatém hledat sírany.

Selenany reagují zcela podobně jako sírany, nerozpustný selenan BaSeO_4 dává rovněž heparovou reakci. Lze je však předem redukovat na SeO_3^{2-} konc. kyselinou chlorovodíkovou za studena.

Za přítomnosti *manganistanu draselného* vzniká sraženina BaSO_4 , zbarvená růžově (smíšené krystalky). Roztok vzorku okyselený kyselinou chlorovodíkovou zahřejeme do varu, přidáme několik kapek 1% KMnO_4 a vysrážíme roztokem chloridu barnatého. Potom roztok nad sraženinou odbarvíme kyselým siřičitanem sodným a sraženinku odstředíme, aby její zbarvení bylo zřetelnější. $pD = 4,3$ [285]. Neruší SiF_6^{2-} , neboť sraženina BaSiF_6 se manganistanem nevybarvuje.

Síran vápenatý je již ve vodě dosti rozpustný. Při odpařování kyselých roztoků tvoří jehličky sádrovce $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, často paprscitě seskupené, při zvolné krysta-

*) Svítíplyn obsahuje síru, která dává také pozitivní reakci v podobě nepatrných skvrn na stříbrném plišku, jež nemůžeme pokládat za důkaz SO_4^{2-} ve vzorku. Při dokazování stop SO_4^{2-} musíme provést redukci s alkalickým kovem v baničce nebo v kapiláře, abychom zamezili styk plamene s taveninou.

lisací prismata šikmo ukončená. Reakce je vhodná pro mikroskopické dokazování síranů. Kapka vzorku na podložním sklíčku se okyslí kapkou zřed. kyseliny chlorovodíkové, přidá se kapička roztoku chloridu vápenatého a po mírném zahřátí krystalují charakteristické jehličky sádrovce (obr. 38).

Síran olovnatý vzniká při srážení neutrálních nebo slabě kyselých roztoků síranů octanem olovnatým jako hustá bílá sraženina. Rozpouští se v konc. kyselině sírové, v alkalických hydroxydech, v thiosíranu sodném a v amoniakálním roztoku octanu nebo vínanu amonného.

Roztok *benzidinu* ve zřed. kyselině octové dává se sírany bílou krystalickou sraženinu síranu benzidinu. Sraženina je složena z bezbarvých jehliček a šupinek, vhodných pro mikroskopickou reakci o $pD = 5,3$. Ruší oxydační činidla a fluoridy. Ve zkumavce je citlivost reakce menší pro značnou rozpustnost síranu benzidinu [682].

Uhličitan barnatý se rozkládá za tepla v přesně neutrálních roztocích alkalických síranů a vzniká alkalická reakce uhličitanu sodného nebo draselného, kterou lze snadno zjistit indikátorem:



Ke kapce neutrálního roztoku se přidá zrnko uhličitanu barnatého a kapka fenolftaleinu, zahřeje a pozoruje se červené zbarvení. Podobně však reagují fluorokřemičitany.

Přímý důkaz SO_4^{2-} : Na přítomnost SO_4^{2-} zkoušíme roztok původního vzorku, který okyselíme kyselinou chlorovodíkovou a srážíme chloridem barnatým. Vznikne bílá krystalická sraženina BaSO_4 , dávající heparovou reakci.

Reakce $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

Kyselina peroxysírová je bílá jemně krystalická sloučenina, v roztocích málo stálá, ve vodě se rozkládá na kyselinu sírovou a kyselinu Caroovu H_2SO_5 , která se rozkládá dále na kyselinu sírovou a peroxid vodíku. Peroxysírany s bezbarvým aniontem $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ jsou stálější. Draselná sůl je málo rozpustná ve vodě, barnatá a olovnatá sůl jsou však rozpustné, takže solemi barnatými ani olovnatými se roztoky peroxysíranů nesrážejí. Sraženina vzniká teprve rozkladem na sírany při povaření filtrátu po BaSO_4 .

Kyselina peroxysírová i peroxysírany jsou silná oxydační činidla:

Roztok *benzidinu* v kyselině octové se oxyduje peroxysíranem na benzidinovou modř [683], podobně se oxyduje chlorid 2,7-diaminofluorenu ($pD = 6$) [684]. *Anilin* dává hnědou sraženinu, rozpustnou v kyselině chlorovodíkové žlutě [685].

Soľi manganaté se oxydují peroxysíranem na hnědou sraženinu MnO_2 , za katalytického působení solí stříbrných až na fialové roztoky MnO_4^- . *Hydroxyd* $\text{Ni}(\text{OH})_2$ je oxydován na černý hydroxyd $\text{Ni}(\text{OH})_3$. *Dusičnan stříbrný* dává černou sraženinu.

Methylenová modř dává s peroxysíraný málo rozpustnou sraženinu podobně jako při reakci s ClO_4^- [683].

Pro rozlišování $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ od ostatních silných oxydačních činidel nemáme vhodných přímých reakcí, zvláště pro rozlišování od H_2O_2 . Peroxysíraný nedávají ani žluté roztoky se solemi titaničitými, ani modré roztoky s chromanem jako peroxyd vodíku. Na druhé straně peroxyd vodíku a peroxyboritany neoxydují benzidín v kyselém prostředí. V roztocích peroxysíranů však vzniká peroxyd vodíku jejich rozkladem v kyselém prostředí, takže tyto rozlišovací reakce se prakticky málo uplatní. Důkaz $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ zakládáme proto na oxydačních reakcích a vzniku SO_4^{2-} při rozkladu peroxysíranů.

Peroxysíraný vedle síranů zjistíme, když k okyselenému roztoku vzorku přidáme za studena nadbytek roztoku chloridu barnatého, sraženinu po chvíli odstředíme a roztok povaříme. Za přítomnosti peroxysíranů vznikne další sraženina BaSO_4 z rozkladu peroxysíranů.

Reakce SCN^-

Kyselina thiokyanatá je olejovitá, ostře páchnoucí kapalina, snadno se rozkládající. Ve vodě tvoří silnou kyselinu, jejíž koncentrované roztoky jsou nestálé, rozkládají se za uvolňování kyanovodíku. Zředěné roztoky jsou stálější. Její soli, označované také rhodanidy,*) jsou poměrně stálé, nejsou jedovaté jako kyanidy a v četných reakcích připomínají halogenidy. Mesomerní anion rhodanidu $[\text{S}=\text{C}=\text{N}]^- \longleftrightarrow [\text{S}=\text{C}=\text{N}]^-$ je však způsobilější k tvorbě komplexů než halogenidy. Tím připomínají více kyanidy. Analyticky jsou důležité rhodanokomplexy typu $[\text{Me}(\text{SCN})_4]^{2-}$ a $[\text{MeB}_2(\text{SCN})_2]$.

Reakce SCN^- jsou blízké reakcím aniontu Br^- . Nerozpustné jsou rhodanidy:



Dusičnan stříbrný dává bílou sraženinu rhodanidu stříbrného, nerozpustnou ve zřed. kyselině dusičné. Její rozpustnost ve vodě je řádově stejná jako rozpustnost bromidu stříbrného.

Soli železité dávají s rhodanidem intensivně červené roztoky, stálé i ve zřed. kyselině chlorovodíkové. Červené zbarvení lze vytřepat do etheru nebo do amylalkoholu. Je to nejdůležitější reakce rhodanidů, $\text{pD} = 5$. Červené roztoky podobných vlastností dávají pouze azidy.

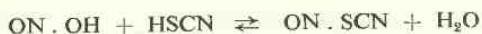
Ionty $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ dávají s Fe^{3+} jen přechodné fialově červené zbarvení, ionty CH_3COO^- dávají červené roztoky, podobné roztokům rhodanidu, avšak zřed. kyselinou chlorovodíkovou se červený roztok hydroxyacetátoželezitě soli rychle rozkládá a odbarvuje, kdežto roztok rhodanidu železitého je stálý.

*) Podle růžově červených roztoků soli železitých (*ρύθρος* = růžově červený).

Sírany reakci rhodanidů zeslabují, fluoridy ruší tvorbou stálých komplexů FeF^{2+} až FeF_6^{3-} . Oboje můžeme předem vysrážet chloridem barnatým.

Jodidy vylučují při reakci jod, kyanoželezitany dávají se solemi železitými červenohnědé roztoky. Toto rušení možno odstranit vysrážením solí olovnatých nebo kademnatých a po odstředění sraženiny zkoušet v roztoku reakci SCN^- .

Dusitan sodný dává s mírně okyseleným roztokem rhodanidu červený roztok nitrosylrhodanidu:



Považením se nitrosylrhodanid rozkládá a červené zbarvení trvale mizí.

Síran měďnatý dává za přítomnosti redukčních činidel (NaHSO_3) bílou sraženinu rhodanidu měďného $\text{Cu}(\text{SCN})$, nerozpustnou ve zředěné kyselině chlorovodíkové. Reakce je vhodná pro rozlišování SCN^- od Cl^- .



Za přítomnosti *pyridinu* dávají soli měďnaté s neutrálním roztokem rhodanidu zelenou sraženinu, rozpustnou v organických rozpouštědlech, takže ji lze vytřepat chloroformem nebo chloridem uhličitým. Reakce je citlivá. $pD = 5$ [743].

Soli kobaltnaté tvoří s rhodanidem v roztoku acetonu modré roztoky. Kapka vzorku se odpaří s kapkou 1% roztoku CoSO_4 do sucha a fialově modrý odparek se digeruje acetonem. Roztok se zbarví modře. Halogenidy a thiosírany nepřekážejí, nejsou-li přítomny v příliš velkém množství. $pD = 4,7$ [744].

Rhodanokobaltnatan antipyrinu (antipyrin $\cdot \text{H}_2$)[$\text{Co}(\text{SCN})_4$] lze vytřepat do chloroformu jako modrý roztok. K roztoku vzorku se přidává 5% roztok CoSO_4 až do slabě růžového zbarvení, okyselí zřed. kyselinou sírovou a přidá se 1 ml 5% roztoku antipyrinu a 1 ml chloroformu. Po protřepání se vrstva chloroformu zbarví za přítomnosti SCN^- modře. Ruší pouze NO_2^- nitrosováním antipyrinu na zelené roztoky [784].

Katalytický rozklad *azidu sodného* jodem probíhá za přítomnosti rhodanidů podobně jako za přítomnosti siřníků nebo thiosíranů; jde o katalytické působení S^{II} . Reakce je popsána u reakcí siřníků.

Tavením alkalických rhodanidů vznikají postupně žluté, zelené až modré taveniny, které se po zchladnutí odbarví. Rhodanidy těžkých kovů se při tavení rozkládají na siřníky.

Při oxydaci rhodanidů manganistanem draselným v kyselém prostředí uniká kyanovodík a v roztoku zbývají sírany.

Dokazování rhodanidů za přítomnosti kyanidů

Za přítomnosti kyanidů se roztok okyselí kyselinou octovou a uvolněný kyanovodík se vypudí za tepla proudem kysličníku uhličitého. Rhodanidy se při tom nemění a lze je dokázat některou z hořejších reakcí.

Také při zahřívání roztoku s kyselinou boritou se uvolní pouze kyanovodík a vyprchá, kdežto rhodanidy se slabou kyselinou boritou nemění.

Za přítomnosti kyanoželezitanů a kyanoželeznatanů můžeme kyanoželeznatany vysrážet dusičnanem thoričitým, kyanoželezitanu jako sůl kademnatou a v roztoku zkoušet reakce SCN^- . Vedle kyanoželeznatanů dokazujeme SCN^- snadno kapilárním dělením na reagenčním papíru nasyceném chloridem železitým (viz reakce kyanoželeznatanů).

Přímý důkaz SCN^- : Reakcí s chloridem železitým v roztoku slabě okyseleném kyselinou chlorovodíkovou a vytřepáním červeného zbarvení do etheru.

92. Selen

Selen provází ve stopách síru a má s ní mnoho vlastností společných. Hromadí se v létavém prachu při pražení pyritu a v kalu olověných komor při starší výrobě kyseliny sírové. Z měděných rud se dostává do kalů při rafinaci mědi.

Podobně jako síra se vyskytuje v několika *allotropních modifikacích*. *Bezbarvá modifikace červeného selenu* vzniká při redukcích seleničitanů nebo při oxydaci selenovodíku. Je to jemná práškovitá sraženina, rozpustná v sirouhlíku i v sirníku amonném. Z roztoku v sirouhlíku krystaluje v podobě červenohnědých jednoklonných hranolků nebo jehlic. Zahřátím na 90–100°C přechází červená modifikace selenu v šedou o b. t. 217°C a b. v. 690°C, která má již některé kovové vlastnosti, nerozpouští se v sirouhlíku a vodi elektrický proud. Vodivost je závislá na teplotě a osvětlení (užití pro fotočlánky).

Amorfní selen v cihlově červených koloidních roztocích slouží v kolorimetrických metodách k jeho stanovení. Roztoky v konc. kyselině sírové jsou temně zelené, zředěním vodou se vylučuje zpět červený selen. Známe také sklovitou modifikaci amorfního selenu, která při 90°C přechází v krystalickou. Stopy koloidního selenu, znečišťujícího různé preparáty, odstraňujeme protřepáním roztoků s kovovou rtuťí.

V kyselině dusičné i v lučavce se selen rozpouští, vzniká kyselina seleničitá, která se po odpaření roztoků vylučuje v bílých krystalcích, rozpustných ve vodě (rozdíl od nerozpustného TeO_2). Oxydace až na kyselinu selenovou vyžaduje velmi energická činidla podobně jako u kyseliny sírové.

Zapálen při vyšší teplotě shoří selen *chrpově modrým plamenem* na nepříjemně páchnoucí kysličník SeO_2 .

Selenovodík, vznikající redukcí selenu kyselinou jodovodíkovou nebo rozkladem kovových selenidů, je plyn podobného zápachu jako sirovodík, ale jedovatější a méně stálý, snáze se oxyduje na selen. Selenidy se podobají sirníkům, alkalické selenidy jsou ve vodě rozpustné, ostatní nerozpustné, ale méně stálé než sirníky. Roztoky alkalických selenidů se zvolna oxydují již vzdušným kyslíkem a kalí se vyloučeným selenem.

Reakce SeO_3^{2-}

Seleničitany představují nejběžnější sloučeniny selenu, jsou také nejstálější. Kyslíčník seleničitý je bílá krystalická látka rozpustná ve vodě na kyselinu seleničitou, kterou lze po odpaření roztoků získat rovněž v krystalickém stavu. Vůči oxydaci jsou vodné roztoky kyseliny seleničité stálější než roztoky kyseliny siřičité. Je rovněž slabou dvojsytnou kyselinou, roztoky alkalických seleničitanů reagují alkalicky. Seleničitany se poměrně snadno redukují až na elementární selen, s čímž souvisí jejich oxydační vlastnosti. Jejich dokazování je založeno ve většině reakcí na snadné redukovatelnosti, na oxydačních schopnostech a na srážení nerozpustných seleničitanů:

Chlorid barnatý sráží z neutrálních roztoků bílou sraženinu BaSeO_3 , rozpustnou v kyselině dusičné i chlorovodíkové.

Octan olovnatý sráží bílý PbSeO_3 , špatně rozpustný v kyselině chlorovodíkové i v kyselině dusičné.

Dusičnan stříbrný dává bílou sraženinu Ag_2SeO_3 .

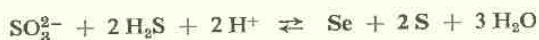
Dusičnan rtuťný sráží v prostředí zřed. kyseliny dusičné bílou krystalickou sraženinu Hg_2SeO_3 , sestávající z jehličkovitých krystalků, vhodných pro mikroskopii.

Síran měďnatý dává povařením s neutrálním roztokem seleničitanů zelenomodrou krystalickou sraženinu $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*rozdíl od rozpustného selenanu* CuSeO_4). Seleničitan měďnatý je nerozpustný ve vodě, ale snadno rozpustný v kyselinách.

Soluce hořečnatá sráží velmi zvolna, často až po jisté době, bílou krystalickou sraženinu MgSeO_3 , která je po vyloučení špatně rozpustná v kyselinách. Svým krystalickým stavem se liší od amorfni sraženiny teluricitanu.

Redukce kyseliny seleničité:

Sírovodík redukuje okyselené roztoky seleničitanů (HCl) na selen a současně se oxyduje na síru, vzniká sraženina směsi selenu a síry, která je při srážení za studena žlutá, při srážení za tepla červenožlutá. Rozpouští se v sirníku amonném.



Kyslíčník siřičitý redukuje již za studena seleničitany v prostředí zřed. i konc. kyseliny chlorovodíkové na červenou sraženinu selenu. Teluricitany se redukují ve zřed. kyselině chlorovodíkové (10%) teprve za tepla, za studena se neredukují. Redukce seleničitanů probíhá zvolna i v prostředí zřed. kyseliny sírové [1024], v níž se teluricitany neredukují [686].

K 1 ml zkoušeného roztoku přidáme 1 ml konc. kyseliny sírové, nasytíme kyslíčnickem siřičitým, 1 minutu povaříme a ochladíme. Za přítomnosti SeO_3^{2-} vzniká červené zbarvení selenu o $pD = 5,2$.

Ke kvantitativní redukci seleničitanů lze použít roztoků kyslíčnicku siřičitého v acetonu [687].

Kyselina jodovodíková redukuje seleničitany na červený selen za současného vyloučení jodu, který odstraníme thiosíranem:



Na filtrační papír dáme kapku konc. roztoku jodidu draselného a kapku konc. kyseliny chlorovodíkové, potom kapku vzorku okyseleného kyselinou chlorovodíkovou. Vzniklou temně hnědou skvrnu pokápneme 5% roztokem thiosíranu sodného. Za přítomnosti SeO_3^{2-} skvrna vyredukovaného selenu nezmizí. $pD = 4,4$. Podobně reagují za těchto podmínek SeO_4^{2-} , ruší oxydační činidla a Mo^{VI} [688].

Kyselina askorbová redukuje v prostředí zřed. kyseliny chlorovodíkové (při $pH = 1-2$) SeO_3^{2-} i SeO_4^{2-} na červený selen o $pD = 3,7$ [689].

Rhodanid amonný redukuje seleničitany na červený selen. K 0,5 ml vzorku přidáme 2 ml nasyc. roztoku rhodanidu amonného, 5 ml 1N-HCl a 2,5 ml vody, asi půl minuty povaříme a pozorujeme červené zbarvení selenu o $pD = 5$. V tomto provedení neruší teluritany a telurany, ruší Mo^{VI} , Fe^{3+} a redukovaďla As^{3+} , Sb^{3+} , Fe^{2+} , Sn^{2+} [694].

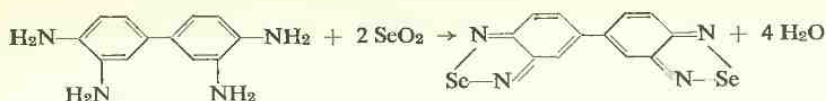
Thiomočovina je vhodná pro redukcí seleničitanů na filtračním papíře. Zrnko pevné thiomočoviny na filtračním papíře pokápneme okyseleným roztokem vzorku a pozorujeme oranžově červené zbarvení selenu o $pD = 5,8$. Soli vizmutité, anti-monité a teluritany dávají žluté zbarvení, v němž je červené zbarvení selenu rozeznatelné až do poměru 1 Se : 5 Te [695].

Redukci seleničitanů v kyselých roztocích na červený selen lze provést také hydrazinem [690], hydroxylaminem [691], chloridem titanitým [692], alkalickým roztokem glukosy [693] nebo kovy Zn, Mg, Fe, Cu a četnými jinými redukovaďly. Při energických redukcích, např. při Marshově-Licbigově zkoušce na arsen, probíhá redukce seleničitanů částečně až na selenovodík, který se rozkládá v zahřáté trubici na červené zrcátko selenu [692].

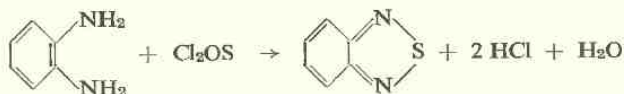
Oxydační reakce kyseliny seleničité vedou k barevným produktům některých organických činidel. *Pyrrol* dává v prostředí sirupovité kyseliny fosforečné za přítomnosti FeCl_3 jako katalysátoru se seleničitanem modrozelené roztoky (pyrrolová modř) o $pD = 5,2$ [696]. *Pyrokatechin* v pevném stavu, pokropen kapkou konc. kyseliny sírové a kapkou vzorku, dává za přítomnosti SeO_3^{2-} modré až smaragdově zelené zbarvení o $pD = 4,3$ [697]. *Kodein* se barví v prostředí konc. kyseliny sírové seleničitanem modrozeleně [698], *veratrin* červenofialově, *kolchicin* žlutě [699]. Tyto reakce navrhované k dokazování alkaloidů mohou sloužit také k dokazování SeO_3^{2-} a uplatňují se zvláště při dokazování SeO_2 v konc. kyselině sírové.

V konc. kyselině sírové lze dokazovat SeO_2 také vytřepáním vzorku s čistým *petrolejem*, který se barví za přítomnosti SeO_2 temně až černě [700]. Podstata reakce není známa.

3,3'-Diaminobenzidin dává s SeO_3^{2-} v prostředí zřed. kyseliny chlorovodíkové žlutou sraženinu až žlutý roztok dipiazselenolu [701]:



Analogické piazthioly, které se připravují účinkem SO_2 nebo SOCl_2 na *o*-diaminy, jsou bezbarvé [702]:



To je důležité pro dokazování SeO_2 za přítomnosti SO_2 .

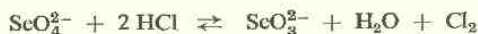
Provedení: K 10 kapkám kyselého vzorku (3N-HCl) přidáme 3 kapky 2,5% roztoku chloridu 3,3'-diaminobenzidinu. Za přítomnosti SeO_3^{2-} vzniká žlutá amorfni sraženina o $\text{pD} = 5$ až žlutý roztok o $\text{pD} = 6$.

Ruší oxydační činidla, která dávají fialové roztoky, MoO_4^{2-} dávají jen při větších koncentracích bledě modré roztoky. Rušení Fe^{3+} možno odstranit maskováním fluoridem. Reakce dovoluje určování stop kyseliny seleničité v sírové, když rušení SO_4^{2-} odstraníme nadbytkem chloridu amonného a zbarvení vytřepeme do toluenu [1025].

Reakce je selektivní, siřičitany ani telurčitany neruší, selenany a telurany rovněž nereagují. Rušící kationty lze maskovat EDTA a citlivost zvýšit extrakcí žlutého zbarvení do toluenu při $\text{pH} > 5$. Nevýhodou je malá stálost roztoků činidla. Vznikající dipiazselenol je však velmi stabilní sloučeninou, nerozpouští se ani v 11N-HCl, v 6N- HNO_3 , ani v 6N amoniaku. Je také stálý vůči oxydačním činidlům. Chloridem cínatým se redukuje na elementární selen.

Reakce SeO_4^{2-}

Kyselina selenová představuje bílou krystalickou látku o b. t. 58°C , vlastností podobných jako kyselina sírová. Kyslíčník selenový je velmi hygroskopický, b. t. 118°C [703]. Rovněž selenany odpovídají svými vlastnostmi síranům. Liší se tím, že se při povaření s konc. kyselinou chlorovodíkovou rozkládají na kyselinu seleničitou za vývoje chloru:



Chlorid barnatý dává bílou sraženinu BaSeO_4 , nerozpustnou ve zřed. minerálních kyselinách, rozpustnou v konc. kyselině chlorovodíkové za vývoje chloru. Selenan barnatý dává pozitivní heparovou reakci, na stříbrném plíšku vzniká černá skvrna selenidu stříbrného.

Octan olovnatý sráží bílou sraženinu PbSeO_4 , nesnadno rozpustnou v kyselině dusičné, povařením s kyselinou chlorovodíkovou se rozkládá za vývoje chloru.

Chlorid vápenatý dává charakteristické krystalky $\text{CaSeO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, odpovídající krystalkům sádrovce.

Dusičnan stříbrný sráží pouze z neutrálních roztoků bílou sraženinu Ag_2SeO_4 , která je na rozdíl od Ag_2SO_4 špatně rozpustná v acetonu [1028].

Dusičnan rtuťný sráží v prostředí zřed. kyseliny dusičné bílou sraženinu Hg_2SeO_4 , rychle přecházející v krystalickou formu, vhodnou pro mikroskopii.

Kyselina selenová se redukuje nesnadněji než seleničitá. *Sirovodík* roztoky selenanů neredukuje a nesráží. Rovněž *kyselina siřičitá* nestačí k redukci selenanů. Vařením s *konc. kyselinou chlorovodíkovou* se kyselina selenová redukuje na seleničitou, jejíž reakce potom můžeme v roztoku sledovat. Na tom je založeno dokazování selenanů vedle seleničitanů:

Kyselina siřičitá redukuje v prostředí zřed. kyseliny sírové pouze seleničitany na selen, povařením s kyselinou chlorovodíkovou se přemění selenany na seleničitany a redukuje kyselinou siřičitou: Ke 2 ml roztoku vzorku se přidá 5 ml konc. kyseliny sírové, trochu pevného siřičitanu sodného a vařením se vyloučí selen ze seleničitanu. K filtrátu se přidá několik kapek konc. kyseliny chlorovodíkové, znovu trochu siřičitanu a zavařením se zredukuje selenová kyselina na seleničitou, která se redukuje na selen [1029]. Tento jednoduchý postup není zcela spolehlivý, protože mohou také vznikat selenopolythionové kyseliny mezireakcemi kyslíčnicku siřičitého a seleničitého [1030].

Silná redukovaďla, jako je *chlorid titanitý*, *kyselina fosforná*, *síran hydrazina*, redukuje i selenany na červený selen.

Selektivní reakcí pro dokazování selenanů je *oxydace bromidu na brom v silně kyselém prostředí*:



Reakci lze dobře sledovat *p-ethoxychrysoidinem* jako redoxním indikátorem [1030]. Síraný neruší a seleničitany reagují s bromidem za vzniku bromoseleničitanů:



V 10 kapkách roztoku vzorku rozpustíme asi 0,02 g KBr, přidáme kapku indikátoru a 0,1 ml (3–4 kapky) konc. kyseliny sírové. Při zahřívání na vodní lázni pozorujeme za přítomnosti selenanu změnu červeného zbarvení přes fialové do žlutého. $pD = 6,2$. (Indikátor se připraví zředěním 0,2% alkoholického roztoku *p-ethoxychrysoidinu* vodou na 0,001% roztok.)

93. Telur

Telur je již vzácný prvek, provázející selen v sirných rudách. Má z prvků této skupiny nejkovovější povahu, s čímž souvisí menší stálost jeho sloučenin než sloučenin selenu a síry. Krystalický telur je stříbrobílý, kovového lesku, dobrý vodič elektřiny, ale křehký, snadno se roztírá v prášek. B. t. byl zjištěn 452°C [704]. Amorfni telur, s nímž se při chemických reakcích nejčastěji setkáváme, je černohnědý a snadno tvoří koloidní roztoky. Rozpouští se v sirníku amonném.

Telur se rozpouští v kyselině dusičné na kyselinu teluricitou, v lučavce na kyselinu teluricitou a telurovou, v kyselině chlorovodíkové se nerozpouští. V konc. kyselině sírové dává *intenzivně červené roztoky*, které se zředěním rozkládají za vylučování černého teluru.

Telur a jeho sloučeniny barví redukční plamen *světle modře* se zelenavým pláštěm v oxidační části plamene. Spalováním teluru na vzduchu vzniká bílý kysličník TeO_2 , který je již amfoterní povahy.

Telurovodík TeH_2 je páchnoucí a jedovatý plyn, oproti sirovodíku daleko nestálější, rozkládá se již samovolně ve své složky, vodík a telur. Vodné roztoky představují silnější kyselinu než sirovodíková voda, jsou však velmi nestálé, rychle se oxydují již vzdušným kyslíkem za vylučování černého teluru. Teluridy jsou podobné selenidům, ale ještě nestálější, alkalické teluridy dávají na stříbrném plíšku černou skvrnu podobně jako sirníky.

Analyticky sledujeme hlavně reakce TeO_3^{2-} , na které telur snadno převádíme, v některých případech také reakce TeO_4^{2-} .

Reakce TeO_3^{2-}

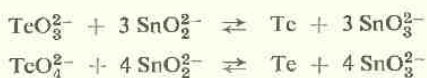
Kysličník TeO_2 je bílá látka, zahřátím žloutnoucí, b. t. $732,6^\circ\text{C}$ [704]. Ve vodě se rozpouští jen nepatrně, snadno v kyselině chlorovodíkové i v alkalických hydroxydech. Při zředění kyselých roztoků vodou se opět vylučuje. Kyselina teluricitá je velmi slabou kyselinou, roztoky alkalických teluricitanů reagují alkalicky a již kyselinou uhličitou se částečně rozkládají.

Chlorid barnatý sráží z roztoku teluricitanů bílou sraženinu BaTeO_3 , rozpustnou ve zřed. kyselině dusičné. *Soluce hořečnatá* dává bílou amorfni sraženinu [705].

Redukcí (Zn , Cu , Fe , Sn^{2+} , Ti^{3+}) v kyselém prostředí vylučuje se hnědočerná sraženina teluru. Při redukci *sirovodíkem* vzniká nejprve červená, rychle hnědnoucí sraženina, pokládána za směs $\text{TeS}_2 + \text{Te}$, která se snadno rozpadá na černý telur znečištěný sírou. *Kysličník siřičitý* redukuje kyselé roztoky teluricitanů na telur, v prostředí konc. kyseliny chlorovodíkové však redukce neproběhne (dělení od SeO_3^{2-}).

Kyselina fosforená redukuje TeO_3^{2-} i TeO_4^{2-} v prostředí kyseliny chlorovodíkové [706], *hydraziniumchlorid* redukuje kyselé i alkalické roztoky [707], *hydroxylamoniumchlorid* amoniakální roztoky, *glukosa* alkalické roztoky [708].

Cínatany redukují v alkalickém prostředí TeO_3^{2-} i TeO_4^{2-} na černý telur:



Ke kapce 5% roztoku SnCl_2 se přidá kapka 25% NaOH a kapka alkalického roztoku vzorku. Za přítomnosti TeO_3^{2-} nebo TeO_4^{2-} černá sraženina teluru o $pD = 4,8$ [688]. Neruší sloučeniny selenu, ale ruší soli redukovatelných kovů (Ag , Cu , Bi , Sb aj.).

Thiomočovina dává s TeO_3^{2-} žluté zbarvení až žlutou sraženinu [695]. Ruší SeO_3^{2-} , Bi^{3+} , Sb^{3+} . Reakce je v kyselém prostředí vhodná i pro kolorimetrické stanovení [709].

Při reakci v kyselém prostředí redukuje thiomočovina Te^{IV} na Te^{II} a vznikající žluté roztoky obsahují kation $[\text{Te}(\text{thiomoč.})_4]^{2+}$ [848]. Alkalisováním vylučují žluté roztoky černou sraženinu teluru, což dovoluje důkaz TeO_3^{2-} i za přítomnosti Bi^{3+} a Sb^{3+} : Na filtrační papír nasycený thiomočovinou dáme kapku zřed. kyseliny chlorovodíkové a kapku vzorku. Za přítomnosti TeO_3^{2-} dostaneme žlutou skvrnu, která v parách amoniaku zčerná, kdežto podobná skvrna Bi^{3+} nebo Sb^{3+} se amoniakem odbarví. Seleničitany se thiomočovinou redukují na červený selen, kapkou zřed. kyseliny chlorovodíkové lze však žluté zbarvení komplexní soli teluru vyplavit na obvod skvrny a zkoušet amoniakem. $pD = 5,6$.

Chlorid rtuťný redukuje TeO_3^{2-} na telur a bílá suspence chloridu rtuťného se při protřepání s roztokem vzorku v 20 % kyselině chlorovodíkové barví černě. Reakce je citlivá, ruší SeO_3^{2-} , Pd^{2+} , Pt^{IV} , Au^{III} [504].

Mikroskopicky tvoří teluricitany zlatově žluté oktaedry Cs_2TeCl_6 , které se vylučují z roztoků silně okyselených kyselinou chlorovodíkovou přidáním zrnka chloridu cesného. Kapkou jodidu draselného červenají. Červené oktaedry Cs_2TeI_6 vznikají přidáním jodidu draselného až do rozpuštění červenohnědé sraženinky a potom přidáním zrnka chloridu cesného.

Reakce TeO_4^{2-}

Kyselina telurová, jejíž nejběžnější formou je kyselina orthotelurová H_6TeO_6 , je slabá kyselina, slabší než selenová a velmi slabá v porovnání s kyselinou sírovou.

Alkalické telurany (K_2TeO_4) jsou rozpustné ve vodě a roztoky reagují silně alkalicky, ostatní telurany jsou většinou ve vodě nerozpustné.

Chlorid barnatý dává bílou sraženinu BaTeO_4 , rozpustnou v kyselině chlorovodíkové i v dusičné.

Octan olovnatý dává bílou sraženinu PbTeO_4 , velmi nerozpustnou ve vodě.

Dusičnan rtuťný sráží i z kyselých roztoků žlutou krystalickou sraženinu, vhodnou pro mikroskopii.

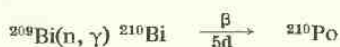
Alkalické roztoky teluranů dávají za přítomnosti stop Cu^{2+} s *peroxysíranem* žluté až žlutohnědé roztoky složitých komplexů, v nichž je předpokládána sloučenina měditá [655]. Ke kapce roztoku alkalického teluranu se přidá kapka zředěného roztoku síranu měďnatého (1 : 50 000), kapka 2N-NaOH a několik krystalků alkalického peroxysíranu. Po zavaření roztoku vznikne žlutý roztok o $pD = 4,5$. Ruší přítomnost As^{3+} , Sn^{2+} , Ge^{IV} , MoO_4^{2-} , IO_4^- .

Redukcí cínem, chloridem cínatým, fosforanem sodným v kyselém prostředí vzniká černá sraženina teluru. Cínatanem lze redukci provést v alkalickém prostředí, hydraziniumsulfátem v kyselém i v alkalickém prostředí.

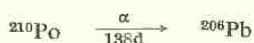
Sirovodík neredukuje za studena kyselinu telurovou, za tepla nastává částečná redukce na telur. Pro rozlišení od selenanů a seleničitanů lze přeměnit telurany *polysirníkem amonným* na thiotelurany, které se redukují siřičitanem na telur [710]. Ke kapce vzorku přidáme kapku 3N amoniaku a mírně ohřejeme na vodní lázni. K roztoku přidáváme polysirník amonný až do rozpuštění vznikající sraženiny, přidáme 5 kapek nasyceného roztoku siřičitanu sodného a zahříváme na vodní lázni 15 minut. Žlutý roztok se nejprve odbarví, potom se vylučují černé vločky teluru. $pD = 4,9$. Neruší SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-} , GeO_3^{2-} , ruší As^{III} , Sb^{III} , Sn^{II} , Sn^{IV} , Mo^{VI} .

Telurany dokazujeme často tak, že je *vařením s kyselinou chlorovodíkovou* zredukujeme za vývoje chloru kvantitativně *na kyselinu telurčitou* a v roztoku zkusíme reakce TeO_3^{2-} .

Do skupiny chalkogenů patří také *polonium*, radioaktivní prvek, jehož vzácný přírodní isotop ^{210}Po byl objeven P. a M. Curieovými ve smolinci (1898). Dnes se připravuje v miligramových kvantech uměle ozářením kovového vizmutu vydatným proudem neutronů:



^{210}Po je silný a snadno dostupný α -zářič o velké aktivitě 4,5 c/mg (10^{13} rozpadů v min/mg) s poločasem 138,3 dní.



Práce s poloniem proto vyžadují dokonalá ochranná zařízení. Má kovovější vlastnosti než telur, podobá se více olovu nebo vizmutu. Na vzduchu se zvolna, rychleji při vyšší teplotě oxidyduje na žlutý kysličník PoO_2 . Ve sloučeninách je hlavně čtyřmocný. Poloničitany odpovídají teluricitanům, mají velkou schopnost tvořit koloidní roztoky a adsorbovat se na skle, filtrech a na sraženinách, takže práce s nimi vyžadují velkou obezřetnost a zkušenost. Analyticky je určujeme dosimetrií α -záření.

94. Skupina halogenů

F, Cl, Br, I, (At)

Halogeny jsou velmi reaktivní prvky nekovové povahy. Jejich reaktivnost souvisí se snahou po doplnění jednoho elektronu do vnější sféry na stabilní oktet negativně jednomocných iontů.

Fluor má zvláštní postavení typického prvku. Je nejreaktivnější z halogenů a ve sloučeninách se podstatně liší od ostatních halogenů. Nepřechází do pozitivního mocenství, které u chloru a jodu dosahuje maximálního sedmimocenství, u bromu pouze pětimocenství. Chlor, brom a jod tvoří klasickou triádu s vlastnostmi sloučenin odpovídajícími principu triád.

Normální redoxní potenciály halogeno-halogenidových soustav ukazují, že fluor je nejsilnějším, jod nejslabším oxydovadlem této skupiny. V obráceném směru klesá oxydovatelnost halogenidů.

	$\text{F}_2/2 \text{F}^-$	$\text{Cl}_2/2 \text{Cl}^-$	$\text{Br}_2/2 \text{Br}^-$	$\text{I}_2/2 \text{I}^-$
ϵ_n	2,93	1,36	1,07	0,58 V

Jodidy a bromidy můžeme oxydovat na volné halogeny již slabými oxydačními činidly, např. vzdušným kyslíkem, konc. kyselinou sírovou. U jodidů bude tato oxydace rychlejší a dokonalejší než u bromidů. K oxydaci chloridů na chlor musíme již ke konc. kyselině sírové přidat kyslíčník manganičitý, a zahřát nebo použít energičtějších oxydačních činidel, např. manganistanu draselného nebo elektrolytické oxydace roztoků. Všechny tyto prostředky nestačí na oxydaci fluoridů, volný fluor vzniká z fluoridů teprve elektrolysou jejich tavenin.

Redoxní potenciály také ukazují, že chlorem můžeme zoxydovat bromidy na brom, jodidy na jod a dále až na jodičnany. Bromem zoxydujeme jodidy na jod. V obráceném směru jsou jodidy redukovadlem všech ostatních halogenů.

Halogeny vázané v *organických sloučeninách* zjišťujeme po převedení na halogenidy spálením organické složky v kyslíku nebo alkalickým tavením. Při Lassaigueově zkoušce (viz reakce dusíku) okyselíme alkalický roztok taveniny kyselinou sírovou, povařením vypudíme těkavý HCN a H₂S a zkoušíme na přítomnost halogenidů roztokem dusičnanu stříbrného, na přítomnost fluoridů reakcí alizarinanu zirkoničitého.

Beilsteinova zkouška na halogeny je založena na těkavosti halogenidů mědi, které barví plamen zeleně. Část vzorku na měděném drátku spalujeme v plameni a pozorujeme za přítomnosti halogenů zelené až zelenavě modré zbarvení plamene. Některé organické sloučeniny dávají na měděném drátku také zelené zbarvení, i když neobsahují halogeny. Jsou to deriváty močoviny, pyridinu, thiosemikarbazidu, guanidinu, které mohou dávat při spalování rovněž těkavé kyanidy nebo rhodanidy mědi, barvící plamen, a konečně některé těkavé organické sloučeniny mědi. Proto je spolehlivější spalovat vzorek na platinovém drátku pod měděnou sítkou, kterou prochází plamen, a pozorovat zbarvení spalných produktů v oblasti plamene nad sítkou [884].

Fluorid měďnatý není těkavý a nebarví plamen.

95. Fluor

Fluor je velmi reaktivní plyn, $h = 1,31$, slabě žlutozelenavý a ostře páchnoucí. Silně dráždí sliznice a na kůži způsobuje nebezpečné rány. Za atmosférického tlaku se zkapaňuje teprve při -187°C .

Velmi energicky reaguje se všemi sloučeninami, které obsahují vodík:

a) *Vodu* okamžitě oxyduje na kyslík, který je silně ozonizován, a vzniká kyselina fluorovodíková:



b) *Chlorovodík* prudce oxyduje na elementární chlor:



c) *Organické sloučeniny* rychle zuhelní.

Práce s fluorem jsou velmi nebezpečné právě pro jeho silně oxidační vlastnosti a prudké reakce. Měď a železo odolávají působení suchého fluoru, pokrývají se ochrannou vrstvičkou fluoridu. Dokonale suchý fluor nekoroduje sklo.

Reakce F^-

Kyselina fluorovodíková je méně disociována než ostatní halogenovodíkové kyseliny. Uchovává se v nádobách gutaperčových nebo vinidurových, protože leptá sklo a rozpouští četné kovy. Snadno se tvoří komplexní ion HF_2^- , který je součástí tzv. kyselých solí ($NaHF_2$). Většina fluoridů nerozpustných ve vodě se rozpouští v kyselině fluorovodíkové za tvorby kyselých solí. Pouze fluoridy kovů Mg, Ce, Th se v nadbytku kyseliny nerozpouštějí a fluorid lithný se rozpouští jen nepatrně.

Fluoridy tvoří četné velmi stálé komplexní ionty, $[AlF_6]^{3-}$, $[FeF_6]^{3-}$, $[ZrF_6]^{2-}$, $[SiF_6]^{2-}$, $[BF_4]^-$ aj., které mají analytický význam pro maskování kationtů kovů a jejich první stupně (FeF_2^{+}) pro dokazování i kolorimetrická stanovení fluoridů nepřímými reakcemi.

Tabulka 43

Rozpustnost fluoridů ve vodě v g/l					
CaF_2	0,016	LiF	9,26	CdF_2	43,5
SrF_2	0,117	NaF	4,22	SbF_3	81,6
BaF_2	1,61	$KF \cdot 2 H_2O$	48,0	Na_3AlF_6	0,39
MgF_2	0,087	PbF_2	0,64	K_3AlF_6	1,27
ZnF_2	16,0	$PbFCl$	0,325		

Dusičnan stříbrný nesráží vodné roztoky fluoridů. *Fluorid stříbrný* je rozpustný ve vodě, čímž se liší od ostatních halogenidů stříbrných, nerozpustných i ve zřed. kyselině dusičné. To dovozuje snadné oddělení fluoridů od ostatních halogenidů.

Chlorid vápenatý sráží velmi nerozpustnou, ale slizovitou a skoro průhlednou sraženinu CaF_2 , špatně filtrující. Proto se přidává úmyslně SO_4^{2-} , aby se dostala snáze filtrovatelná směs $CaF_2 + CaSO_4$.

Reakce solí vápenatých se stává velmi selektivní, když předem vysrážíme soli stříbrné a zkoušíme filtrát po sraženině dusičnanem vápenatým. Záměnu mohou v tomto případě způsobit pouze šfavelany, jejichž vápenatá sůl se však podstatně liší od fluoridu vápenatého jednak krystalickým stavem, jednak tím, že se v kyselém prostředí odbarvuje za tepla roztok manganistanu, kdežto fluorid vápenatý s manganistanem nereaguje.

Chlorid trifenylcínový — $(C_6H_5)_3SnCl$ — sráží při pH ~7–9 z 60% alkoholického roztoku málo rozpustný fluorid $(C_6H_5)_3SnF$ [902].

Konc. kyselina sírová uvolňuje z pevných fluoridů fluorovodík, který leptá sklo. Reakce je pro fluoridy velmi charakteristická.



Povrchové částčky kysličníku křemičitého ve skle se přeměňují na plynný fluorid křemičitý a povrch skla se stává nerovným, drsným (leptání nápisů na skle).

Vnitřní povrch úzké zkumavky dokonale očistíme od vrstvičky mastných nečistot horkou kyselinou chromsírovou. Do zkumavečky dáme několik zrněk dvojchromanu draselného, 1—2 ml. konc. kyseliny sírové, směs zahřejeme a nakláněním zkumavky do různých poloh opláchneme její stěny horkým roztokem, až pozorujeme, že roztok plynule stéká po stěnách zkumavky. Potom přidáme zrnko pevného vzorku nebo kapku zkoumaného roztoku a znovu zahřejeme. Při naklonění zkumavky pozorujeme, že se ovlhčená místa naleptají, kdežto neovlhčená zůstanou beze změny. $pD = 5$ [638]. Lepty se stanou zřetelnější, když zkumavku vypláchneme vodou a vysušíme.

Fluorid křemičitý, vznikající při reakci fluorovodíku s křemičitanem



hydrolysuje v kapce vody zpět na kysličník křemičitý a fluorovodík (zpětná reakce jeho vzniku). Když při hořejší reakci vsuneme do zkumavky skleněnou tyčinku se zavěšenou kapkou vody, zakalí se kapka kysličníkem křemičitým. Tuto hydrolytickou reakci podstatně zesílíme, když použijeme dokonale vysušené soli barnaté nebo olovnaté, kterou promícháme s vyžíhaným mořským pískem (křemičitan), přidáme konc. kyselinu sírovou a zahříváme. Kapka vody na vsunuté tyčince se brzy kalí kysličníkem křemičitým. Za přítomnosti aniontů, které se rozkládají za vývoje plynnu, je oddělení fluoridů jako soli barnaté nebo olovnaté podmínkou zduaru reakce.

Reakci lze provést v oloveném kelímku poklopeném víčkem s otvorem. Do kelímku se dá směs vysušeného fluoridu a mořského písku, která se pokropí konc. kyselinou sírovou. Na víčko se dá černý papír s kapkou vody. Při zahřívání na vodní lázni dostaneme na papíře bílou skvrnu SiO_2 . Podobně reagují boritany, bílá skvrna kyseliny borité je však rozpustná v teplé vodě.

Vedle fluorokřemičitanů dokážeme *fluoridy* touto reakcí, když nejprve *sádrovou vodou* vysrážíme CaF_2 (CaSiF_6 je rozpustný), promytou sraženinu vysušíme a zkoušíme.

Nepřímé důkazy fluoridů barevnými reakcemi jsou spolehlivým důkazem tehdy, když ze vzorku oddestilujeme fluorovodík, který jímáme ve zřed. roztoku alkalického hydroxydu, a tohoto roztoku použijeme k reakcím. Reakce jsou založeny na vzniku stálých fluorokomplexů. Barevné komplexní soli železité, hlinité, zirkoničité aj. se rozkládají za přítomnosti fluoridů na stálejší a bezbarvé fluorokomplexy, takže zbarvení roztoků se mění.

Intenzivně červený roztok rhodanidu železitého se nadbytkem fluoridu odbarvuje, červený roztok zirkonalizarinsulfonanu nadbytkem fluoridu zežloutne, zeleně fluoreskující roztok hlinité soli morinu zhasí nadbytkem fluoridu fluorescenci a mn. j. Reakcí tohoto druhu se užívá pro důkaz i nepřímá stanovení fluoridů. Ruší přítomnost PO_4^{3-} , šťavelanů, vlnanů, SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ a SO_4^{2-} , které reagují do značné míry podobně jako fluoridy, dále ruší silná oxydační činidla. Proto je reakce pro fluoridy selektivní pouze po vydestilování fluorovodíku nebo po jiném oddělení rušících sloučenin (např. ve formě nerozpustných solí stříbrných). Užívá se jí v různých modifikacích při dokazování fluoridů v pitných vodách. Reakce dávají i pevné fluoridy. Např. nerozpustný fluorid vápenatý se dá na sklíčko a přidá se kapka kyselého roztoku alizarinanu zirkoničitého. Pozorujeme pomalé žloutnutí červenofialového roztoku činidla.

Přímý důkaz fluoridů je založen na rozpustnosti AgF a na nerozpustnosti CaF_2 . Neutrální nebo slabě alkalický roztok vzorku se vysráží dusičnanem stříbrným, sraženina se mírným zahřátím zkoaguluje a potom oddělí. Tím se odstraní většina aniontů a v roztoku zůstanou pouze anionty F^- , NO_3^- , NO_2^- , ClO_3^- . V této skupině vysrážíme F^- dusičnanem vápenatým jako rosolovitou sraženinu CaF_2 , nerozpustnou ve zřed. kyselině octové. Sraženiny lze použít pro další identifikační reakce F^- (přeměna na SiF_4 nebo reakce alizarinsulfonanu zirkoničitého).

96. Chlor

Chlor je žlutozelený plyn těžší než vzduch ($h = 2,49$), dráždivý a jedovatý. Za obyčejného tlaku se zkapaňuje při -34°C na žlutozelenou kapalinu. Ve vodě se pohlcuje při 0°C 1,44% chloru (při 12°C 0,87%) a vzniká ostře páchnoucí „chlorová voda“. S teplotou rozpustnost klesá, ve vroucí vodě se prakticky již nerozpouští. Ve vodném roztoku je chlor částečně hydrolysován na kyselinu chlornou a chlorovodíkovou:



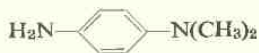
Z chloridů vzniká chlor teprve energickými oxydacemi. Technicky se vyrábí elektrolysou roztoků chloridu sodného.

Chlor je silné oxydační činidlo. Odbarvuje vlhký lakmusový papírek, zředěný roztok indiga i jiná barviva svým oxydačním působením.

Roztoky *o*-tolidinu [639] nebo benzidinu [640] v kyselině chlorovodíkové žloutnou při zavádění chloru. Reakce jsou velmi citlivé ($\text{pD} = 8$), ale společné všem silným oxydačním činidlům.

Roztok 1% anilinu a 0,3% *o*-toluidinu v 20% kyselině octové se barví chlorem modrofialově, roztok samotného anilinu v 20% kyselině octové červenofialově. Činidel ve visuté kapce nebo na filtračním papíře lze použít pro zkoušení atmosféry. Ostatní halogeny dávají žlutohnědá zbarvení.

Roztok *dimethyl-p-fenylendiaminu* (0,1% ve vodě)



se barví chlorem při pH 2,6–3,4 (zřed. kyselina octová) červeně. Reakce je rovněž velmi citlivá ($pD = 8$), podobně reagují jiná oxydační činidla, větší koncentrace samotného chloru reakci ruší [641]. Podobnou reakci dává *3,3'-dimethylnaftidin* [1026].

Chlor oxyduje snadno roztok *bromidu* za vyloučení bromu, který se vytřepe sirouhlíkem hnědě, roztok *jodidu* za vyloučení jodu, který se vytřepe fialově. Větším množstvím chloru se jod oxyduje dále až na jodičnan a roztok se odbarvuje.

Papírek nasycený roztokem *fluoresceinu* a *bromidu draselného* chlorem zčervená. Chlor zoxyduje bromid na brom, který bezprostředně bromuje žlutý fluorescein na červený eosin (tetrabromfluorescein). Tato reakce je již selektivní, podobně reagují pouze brom a jod.

Stopy chloru ve vzduchu zachytíme ve zřed. roztoku alkalického hydroxydu a několik kapek vzniklého roztoku chlornanu přidáme k 5 ml vroucího *Denigèsova činidla* (8 g fenolu a 1 ml předestilovaného anilinu ve 200 ml vody). I stopy chlornanu způsobují zmodrání činidla, bromnany nereagují [608]. Jiná oxydační činidla (Fe^{3+} , NO_2^-) tuto reakci nedávají. Jde o vznik indofenolu, jehož alkalická sůl je zbarvena modře:



Indofenolová reakce je vhodná pro dokazování i kolorimetrická stanovení chloru v chlorovaných vodách: Ke 100 ml vody se přidá 1 g NaOH, 1,5 g předestilovaného anilinu a 3 g pevného fenolu. Po rozpuštění činidel pozorujeme modré zbarvení. I stopy chloru menší než $1 \mu\text{g/l}$ lze dokázat, když z 200 ml vody okyselené kapkou čisté zřed. kyseliny chlorovodíkové vytřepeme chlor do 30 ml chloroformu a z chloroformu do 3 ml 1N-NaOH, kde dokazujeme ClO^- shora uvedenou reakcí [771].

V *organických sloučeninách* vázaný chlor se spalováním přeměňuje na chlorid, který dokazujeme běžnými reakcemi. Při metodě katalytického spalování podle Kőrbla a Příbila (viz reakce dusíku) vzniká chlorid stříbrný, který se ze spalovací trubičky vylouží zřed. amoniakem.

Reakce Cl^-

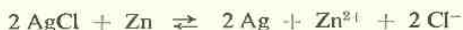
Roztok plynného chlorovodíku ve vodě představuje silnou kyselinu chlorovodíkovou s bezbarvými ionty Cl^- . Při 110°C destiluje azeotropní směs o $h = 1,10$ a obsahu 20,2% HCl. Kyselina chlorovodíková nemá oxydační vlastnosti jako kyselina dusičná nebo sírová a je často používaným rozpustidlem.

Chloridy jsou většinou rozpustné ve vodě. Z nerozpustných jsou analyticky důležité: AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 , TlCl , BiOCl , SbOCl (CuCl , AuCl).

Dusičnan stříbrný dává bílou sraženinu chloridu stříbrného, nerozpustnou ve zřed. minerálních kyselinách, snadno rozpustnou ve zřed. amoniaku, v roztoku thiosíranu nebo kyanidu draselného. Okyselením amoniakálních roztoků se znovu sráží chlorid stříbrný. Sraženina na světle fialoví až šedne.

Mikroskopicky identifikujeme chlorid stříbrný při rozpuštění sraženiny v kapce amoniaku na podložním sklíčku. Roztok se zvolna odpařuje za prchání amoniaku a vylučují se silně světlolomné oktaedry a krychličky chloridu stříbrného.

Nerozpustné halogenidy stříbrné (AgCl , AgBr , AgI) převádíme do roztoku redukcí zinkem:

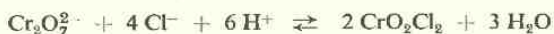


Promytá sraženina chloridu stříbrného ve zkumavce nebo v kádince se přeleje vodou a přidá se několik zrnek zinku. Reakce se urychlí okyselením roztoku několika kapkami zřed. kyseliny sírové a přidáním kapky zřed. roztoku síranu měďnatého jako aktivátoru zinku. Vyloučené černé stříbro s přebytečným zinkem se odfiltruje a filtrát se dále zkouší na přítomnost iontů Cl^- (popř. Br^- , I^-).

Konc. kyselina sírová vyvíjí z chloridů chlorovodík, neoxyduje je na chlor (rozdíl od bromidů a jodidů, kde vznikají také halogeny).

Oxydace chloridů na žlutozelený, charakteristicky páchnoucí chlor nastává jen silnými *oxydačními činidly*, např. *zahříváním s konc. kyselinou sírovou a kyslíčnickem mangančitým*. Kyselé roztoky manganistanu oxydují za tepla chloridy také na chlor, ale oxydace není již tak dokonalá. Je katalyzována přítomností solí železnatých. Uvolněný chlor dokazujeme visutou kapkou Denigèsova činidla, za nepřítomnosti bromidů a jodidů fluoresceinovým papírkem ovlhčeným bromidem draselným (viz reakce Cl_2 !).

Při *oxydaci pevných chloridů* směsí konc. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ vzniká *chromylchlorid*, červenohnědá kapalina o b. v. kolem 120°C , kterou lze z reakční směsi vydestilovat.



Reakce je *specifická pro chloridy*. Bromidy a jodidy se oxydují na volné halogeny a nepřevádějí chrom do destilátu:



Provedení reakce: Vysušený chlorid nebo odparek vzorku rozetřeme v třence s dvojnásobným množstvím dvojchromanu draselného a vpravíme do malé destilační baničky tak, aby její stěny zůstaly čisté. Potom přidáme několik kapek konc. kyseliny sírové až do vzniku husté kaše a směs opatrně zahříváme malým plaménkem. Za přítomnosti chloridů pozorujeme červenohnědé páry CrO_2Cl_2 , které zvolna destilují. Vedeme je nad hladinu zřed. roztoku alkalického hydroxydu tak, aby vyústění destilační rourky sahalo jen několik milimetrů nad hladinu roztoku (nesmí být po-

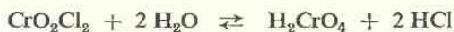
nořeno). Chromylchlorid se ihned rozpustí v alkalickém roztoku a vzniká žluté zbarvení chromanu, který v předloze dokazujeme.



Při větších koncentracích můžeme v destilátě po okyselení kyselinou octovou srážet PbCrO_4 , Ag_2CrO_4 nebo BaCrO_4 , při menších koncentracích dokazujeme CrO_4^{2-} difenylkarbazidem nebo vznikem chromové modři (viz reakce CrO_4^{2-} !). Při správném provedení je již žluté zbarvení destilátu velmi charakteristické pro přítomnost chromanu.

$$pD = 4,5.$$

Podmínkou zřadu reakce je dokonale suchý vzorek a konc. kyselina sírová, která váže při reakci vznikající vodu. Chromylchlorid vodou snadno hydrolysuje na kyselinu chromovou, což znemožňuje jeho vydestilování:



Negativní výsledek chromylchloridové reakce nevylučuje přítomnost chloridů ve vzorku, protože nerozpustné a nedisociované chloridy (AgCl , Hg_2Cl_2 , CuCl) netvoří těkavý CrO_2Cl_2 . Také oxydační činidla (NO_2^- , NO_3^- , ClO_3^-) jeho tvorbu zamezují, vyvíjí se v tomto případě pouze chlor místo chromylchloridu. Velké přebytky dvojchromanu mohou vést při reakci až k oxydaci na chlor. Totéž se stává za přítomnosti velkého množství jodidů vedle menšího množství chloridů.

Při kapkové reakci podle Tananajeva [203] se dá do kelímku několik kapek vzorku, 2–3 kapky nasyc. roztoku KMnO_4 a 2–3 kapky nasyc. roztoku CuSO_4 . Směs se odpaří do sucha, čímž se odstraní rušivý vliv jiných aniontů. K odparku se přidá trochu rozetřeného dvojchromanu draselného, 4–5 kapek konc. H_2SO_4 , promísí se a poklopí hodinovým sklíčkem s papírkem ovlhčeným 20% hydroxydem sodným. Zahřátím na 120–150°C se uvolní CrO_2Cl_2 a na papírku se dokáže zachycený chroman kapkou benzidinu v kyselině octové, vznikne benzidinová modř.

Důkaz chloridů za přítomnosti ostatních halogenidů

a) Roztok halogenidů se okyslí kyselinou dusičnou a po kapkách za pilného třepání se přidává 0,1N- AgNO_3 . Nejprve se vylučuje nejméně rozpustný žlutý jodid stříbrný, po jeho úplném vysrážení světlem žlutý bromid a poslední bílý chlorid stříbrný. Filtrujeme-li po malých částech sraženinu tak, jak postupně vzniká, zachytíme nejprve čistý AgI , potom směs $\text{AgI} + \text{AgBr}$, čistý AgBr , směs $\text{AgBr} + \text{AgCl}$ a konečně čistou sraženinu AgCl . Stříbrné soli jednotlivých frakcí redukuje zinkem a halogenidy dokazujeme v roztoku vhodnými reakcemi.

Můžeme také celkovou sraženinu halogenidů stříbrných rozpouštět postupně malými množstvími amoniaku a rozpouštěnou část ve filtrátě znovu srážet kyselinou. Do filtrátu přejde chlorid a potom větší část bromidu, na filtru zůstane všechen jodid stříbrný s menším množstvím bromidu.

Vhodnější však je rozpustit ze směsi halogenidů stříbrných nejprve samotný chlorid stříbrný směsí uhličitanu amonného a amoniaku [4 díly nasyc. roztoku $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ a 1 díl amoniaku (1 : 1)]. Důkladným protřepáním s touto směsí přejde do roztoku pouze $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. Ve zbytku vyloučíme bromid stříbrný konc. amoniakem a nerozpuštěný zůstane AgI , který působením amoniaku pouze zbledá.

b) *Halogenidy* AgCl , AgBr lze dokazovat vedle sebe oxydaci manganistanem na halogeny. Jodid stříbrný se při reakci oxyduje až na jodičnan a neruší. Ke sraženině stříbrných solí ve zkumavce se přidá asi 1 ml nasyc. roztoku KMnO_4 a 1–2 ml kyseliny sírové (1 : 1). Směs se opatrně zahřívá až k varu a uvolněné halogeny se zjišťují reagenčními papírky. Chlor papírkem nasyceným 1% roztokem anilinu v ledové kyselině octové (zbarví se zelenomodře), brom fluoresceinovým (zčervená) nebo fuchsinsířičitým papírkem (zmodrá). Chlor dává s fuchsinsířičitým papírkem červenofialové zbarvení, které nadbytkem chloru mizí. Modrofialové zbarvení způsobené bromem je stálé [564].

c) Při oxydaci manganistanem v prostředí kyseliny octové se oxydují bromidy a jodidy na volné halogeny, chloridy se nemění. Postupuje se takto [465]: K neutrálnímu roztoku se přidá stejný objem kyseliny octové, povaří a po kapkách se oxyduje roztokem manganistanu, až jeho zbarvení ani po 30minutovém vaření roztoku nemizí. Bromidy a jodidy se oxydují na volné halogeny, které vařením vyprchají. Také kyanidy a rhodanidy se tím odstraňují (oxydují). Vyloučený MnO_2 se odfiltruje, filtrát se odbarví několika kapkami alkoholu, jehož přebytek se odstraní povařením roztoku. Takto dostaneme roztok chloridů, které můžeme vysrážet dusičnanem stříbrným. Můžeme dokázat až 0,5 mg KCl vedle 100 mg KBr . Reakci ruší přítomnost komplexních kyanidů, které vyžadují zvláštní postup:

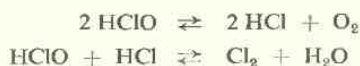
Kyanoželeznatany a kyanoželezitany je nutno rozložit solemi rtuťnatými. K 5 ml vzorku se přidá 1 g čistého kysličníku rtuťnatého a 10 ml 2N- H_2SO_4 a směs se krátce povaří. Po zchlazení se sirovodíkem vysráží sírník rtuťnatý, odfiltruje a z filtrátu se vyvaří sirovodík společně s kyanovodíkem. Případně utvořené soli železnaté se oxydují manganistanem na železité a v roztoku se dokazují chloridy.

d) Při oxydaci peroxidem vodíku v prostředí kyseliny octové lze uvolněný brom a jod vázat halogenováním 8-hydroxychinolinu a v roztoku dokazovat nezoxydované chloridy dusičnanem stříbrným [919]: Ke kapce vzorku přidáme 1–2 kapky 2% roztoku oxinu v kyselině octové (1 : 4) a kapku roztoku peroxidu vodíku, připraveného ze 2 č. 6% H_2O_2 a 1 č. konc. kyseliny octové. Potom přidáme malou kapku kyseliny dusičné a po chvíli zkoušíme kapkou dusičnanu stříbrného srážení chloridů. Halogenovaný oxin s Ag^+ nereaguje, neruší také rhodanidy, které se oxydaci rozkládají.

Přímý důkaz Cl^- : Roztok vzorku okyselený kyselinou dusičnou dává s Ag^+ bílou sraženinu, rozpustnou ve zřed. amoniaku a při okyselení amoniakálního filtrátu znovu se vylučující. Tato reakce musí být pozitivní, ale důkaz chloridů je jednoznačný teprve po oxydaci na chlor nebo chromylchlorid a jejich identifikaci.

Reakce ClO^-

Kyselina chlorná je slabá, jednosytná kyselina, vlastností silně oxydačních. Její roztoky jsou málo stálé, snadno se rozkládají za vývoje kyslíku a chloru:



Vzniká při rozpouštění chloru ve vodě nebo při rozkladu chlornanů kyselinami.

Při rozpouštění chloru v roztoku alkalických hydroxydů vznikají roztoky alkalických chlornanů.

Chlornany alkálií*) reagují ve vodném roztoku silně alkalicky (hydrolysa). Dokazování chlornanů je založeno na jejich silně oxydačních vlastnostech.

Konc. kyselina sírová rozkládá chlornany velmi energicky za vývoje kyslíku a chloru, který vzniká oxydací v roztoku přítomných chloridových iontů:



Lakmusový papírek se chlornanem odbarvuje.

Jodid draselný se snadno oxyduje v kyselém i ve slabě alkalickém prostředí na jod. *Oxydace jodidu v alkalickém prostředí je charakteristickou vlastností chlornanů*, jiná oksyličovadla vyžadují kyselé prostředí. Když kapka slabě alkalického roztoku vzorku vyvolá na jodidoškrobovém papírku modrou skvrnu, můžeme soudit na přítomnost ClO^- .

Roztok indigokarmínu se oxyduje chlornanem již v neutrálním nebo slabě alkalickém prostředí na isatin a pozorujeme odbarvování roztoku. Jiná oxydační činidla vyžadují kyselé prostředí, chlornan oxyduje indigo v prostředí alkalickém.

Vodný roztok anilinu se oxyduje chlornanem v alkalickém prostředí, pozorujeme červenofialové zbarvení, které po přidání alkoholu zmodrá.

Směs anilinu a fenolu dává s chlornanem (nebo chlorem) modré roztoky indofenolu. K 1 ml vzorku přidáme 5 kapek 1N-NaOH, 0,5 ml nasyceného vodného roztoku anilinu a 5 kapek 5% vodného roztoku fenolu. Za přítomnosti chlornanů vznikne modrý roztok (viz reakce chloru).

Roztok síranu manganatého se oxyduje chlornanem na temně hnědou sraženinu MnO_2 . Rovněž alkalické roztoky olovnatanů se oxydují na hnědý PbO_2 za obvyčné teploty zvolna, při zahřátí roztoku okamžitě.

Dokazování ClO^- za přítomnosti Cl^- a volného chloru je založeno na vzniku hnědé sraženiny zásaditého chloridu $\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{O}$, rozpustné v kyselině chlorovodíkové. Roztok vzorku slabě okyselený zřed. kyselinou sírovou se protřepává s kovovou rtuť až do zmizení oxydačních schopností roztoku (zkouška jodidoškrobovým papírkem). Chlornan utvoří hnědou sraženinu $\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{O}$, chlor utvoří nerozpustnou

*) Bromnany, které také patří do této skupiny, reagují podobně jako chlornany, jsou však méně stálé. Jodnany jsou již tak labilní, že i jejich příprava je velmi obtížná pro rychlý rozklad. Předpokládáme jejich existenci v roztoku jodu v alkalických hydroxydech, není-li hydroxyd ve velkém přebytku.

bílou sraženinu Hg_2Cl_2 . Po odfiltrování sraženiny dokazujeme ve filtrátě Cl^- . Ve sraženině rozpustíme protřepáváním s kyselinou chlorovodíkovou $\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{O}$, který se přemění na rozpustný sublimát (důkaz jako HgS), a nerozpuštěný zůstane kalomel, který pokropen amoniakem zčerná.

Přímý důkaz ClO^- : Při povaření roztoku s kyselinou octovou se vyvíjí chlor, který dokazujeme jeho reakcemi.

Reakce ClO_2^-

Chloritany odpovídají svými vlastnostmi dusitanům, jsou však méně stálé, velmi snadno se rozkládají i v pevném stavu. Nověji se jich používá jako bělicích prostředků.

Kyselina chloritá vzniká při rozpouštění ClO_2 ve vodě vedle kyseliny chlorečné:



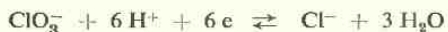
Podobně vznikají chloritany vedle chlorečnanů při rozpouštění kyslíčnicku chloričitého v alkalických hydroxydech. Podobnost s dusitany se projevuje také v infračervených absorpčních spektrech i při některých reakcích. Chloritany mají podobně jako dusitany oxidační i redukční schopnosti. Analyticky je musíme dokazovat v přítomnosti ClO_3^- , ClO^- a Cl^- a nemáme dosud velký výběr reakcí.

Zřed. roztok *síranu měďnatého* dává s ClO_2^- v prostředí kyseliny octové zelené roztoky. Ke kapce 0,4% CuSO_4 se přidá kapka led. kyseliny octové a kapka vzorku. Za přítomnosti ClO_2^- zelený roztok, neruší ClO_3^- , ClO^- .

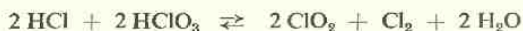
Octan měďnatý za přítomnosti *octanu olovnatého a draselného* dává světle žluté šupinkovité krystalky charakteristického vzhledu pro mikroskopickou reakci. Lze tak dokazovat 50 μg ClO_2^- v kapce roztoku. Neruší ClO_3^- , ClO^- , Cl^- . Reakce je obdobou vzniku $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ [643].

Reakce ClO_3^-

Kyselina chlorečná je silná jednosytná kyselina oxidačních vlastností, i když její oxidační působení je slabší než ClO^- :



Koncentrované roztoky kyseliny chlorečné se samovolně rozkládají za vylučování explosivního ClO_2 . Ve směsi s konc. kyselinou chlorovodíkovou představuje kyselina chlorečná energické oxidační činidlo, užívané při mineralisaci organických látek. Vedle chloru spolupůsobí při reakci ClO_2 :

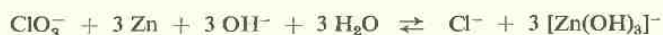


Soli kyseliny chlorečné jsou ve vodě většinou rozpustné, i *stříbrná sůl je ve vodě rozpustná*.

Konc. kyselina sírová vylučuje z chlorečnanů velmi *explosivní kysličník* ClO_2 , který je v kyselině sírové hnědý. Tento nebezpečný kysličník vzniká zvláště snadno za přítomnosti organických sloučenin působením konc. kyseliny sírové nebo v konc. kyselých roztocích chlorečnanů. *Proto nikdy neodpařujeme kyselé roztoky chlorečnanů*, ale předem je zalkalisujeme.

Reakci s kyselinou sírovou nesmíme provádět ve zkumavce, ale na sklíčku s náležitým ochranným opatřením (brýle nebo ochranný štít!).

Redukcí zinkem v alkalickém prostředí vznikají chloridy:



Této reakce používáme pro dokazování ClO_3^- vedle NO_3^- , které se v alkalickém prostředí redukuje až na amoniak, snadno prokazatelný. Po oddělení zinku okyslíme roztok kyselinou dusičnou a sražíme AgCl . Místo zinku se k redukci s výhodou používá Devardovy slitiny.

Redukcí zinkem ve zřed. kyselině sírové se přemění chlorečnany rovněž na chloridy, které lze vysrážet dusičnanem stříbrným. Chlorečnan stříbrný je snadno rozpustný ve vodě. Proto odstraníme ze vzorku nejprve chloridy nadbytkem dusičnanu stříbrného, protřepáním nebo zahřátím sraženinu stříbrných solí zkoagulujeme a odfiltrujeme. K filtrátu přidáme zrnko zinku a pozorujeme za přítomnosti ClO_3^- nový zákal AgCl . Zinek se zvolna povléká černou sraženinou vyredukovaného stříbra. Když stříbro i zinek rozpustíme v kyselině dusičné, zůstane v roztoku bílá sraženina chloridu stříbrného.

Chlorečnany můžeme také redukovat na chloridy kysličníkem siřičitým, síranem hydroxylamonia nebo železnatými solemi v kyselém prostředí a v roztoku dokazovat Cl^- .

Jodid draselný se oxyduje chlorečnanem teprve v prostředí kyseliny chlorovodíkové (jodičnanem již v prostředí kyseliny octové) a vylučuje se jod.

Anilin v roztoku silně okyseleném kyselinou chlorovodíkovou se oxyduje na anilinovou modř. Činidlo se připraví z 10 ml předestilovaného anilínu a 200 ml kyseliny chlorovodíkové ($h = 1,12$). K 1 ml vzorku se přidá 5 ml činidla, čímž vznikne z počátku čistě modré zbarvení, které se zvolna mění na stálější zbarvení modrozelené. Tuto reakci nedávají dusičnany a dusitany, z oxydačních činidel podobně reagují: Cl_2 , ClO^- , BrO_3^- , IO_3^- , H_2O_2 , CrO_4^{2-} , MnO_4^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, MnO_2 , PbO_2 , peroxydy a peroxysoli.

Difenylamin v roztoku konc. kyseliny sírové reaguje s chlorečnanem podobně jako s dusičnanem a dusitanem, vzniká intenzivně modré zbarvení. (Nebezpečí exploze, ClO_2 !) *Nereagují* ClO_4^- . Podobně reagují BrO_3^- , IO_3^- , ClO^- , IO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Roztok indiga v konc. kyselině sírové se chlorečnanem odbarvuje oxydací na isatin, podobně však reagují dusičnany. Můžeme je rozlišit při použití oxydačních vlastností ClO_2 v tomto provedení (opatrně!):

Roztok vzorku na hodinovém sklíčku obarvíme několika kapkami roztoku indigokarmínu a okyselíme zřed. kyselinou sírovou. Ani chlorečnany, ani dusičnany v tomto prostředí nereagují. Když nyní přidáme několik kapek roztoku kyselého siřičitanu sodného, uvolní se ClO_2 z chlorečnanů a roztok se okamžitě odbarví. Současně se v roztoku objeví Cl^- , které dokážeme jako AgCl .

Reakce ClO_4^-

Kyselina chloristá je velmi stálá kyselina (*rozdíl od chlorečné*), vzdoruje i redukcí zinkem nebo Devardovou slitinou. Její soli jsou rovněž velmi stálé, většinou rozpustné ve vodě, málo rozpustná je sůl draselná.

Chloristan rubidný pěkně krystaluje a tvoří směsné krystalky se stopou manganistanu draselného, zbarvené fialově. Reakce se užívá při mikroskopii, $pD = 3,2$ [644].

Tavením se siřičitanem sodným se chloristany redukují na chloridy.

Konc. kyselina sírová nezpůsobuje hnědnutí roztoků kyslíčnickem chloričitým jako u chlorečnanů. K vývoji explosivního kyslíčnicku ClO_2 je třeba ještě přítomnosti redukujících látek, např. alkoholů. Reakce je potom explosivní a nebezpečná.

Roztok indiga v prostředí kyseliny sírové se chloristanem neodbarvuje (*rozdíl od ClO_2^- , ClO_3^-*).

Amosoli kademnaté dávají bílou, špatně rozpustnou sraženinu chloristanu $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$, stálou i v přebytku amoniaku. Rovněž chloristan *tetrapyridinomědnatý* tvoří málo rozpustné sraženiny [644a].

Octan zinečnatý sráží v neutrálním nebo v amoniakálním prostředí pouze ClO_4^- , nikoliv ClO_3^- .

Chlorid tetrafenylarseničný — $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}$ — sráží nerozpustný chloristan $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsClO}_4$. Nerozpustné soli s činidlem dávají také ReO_4^- , IO_4^- , MnO_4^- , MoO_4^{2-} , SCN^- , I^- a halogenosoli typu $[\text{MeX}_4]^{2-}$.

Methylenová modř v 0,5% vodném roztoku vylučuje z roztoku chloristanů velmi zvolna krystalickou sraženinu chloristanu methylenové modři, která je fialově zbarvena a bronzového lesku. Reakce se používá k mikroskopickému dokazování ClO_4^- . Kapka vzorku se odpaří s kapkou nasyceného roztoku octanu sodného do sucha a odparek se pokápně činidlem. Chloristany dávají jehličkovité krystalky fialově zbarvené. Reakce není selektivní, podobné krystalky dávají také jiné aniony, zvláště jodidy a peroxysirany [645].

Selektivnější se stává reakce methylenové modři za přítomnosti *síranu zinečnatého a dusičnanu sodného*. Místo krystalků vzniká v tomto případě charakteristické růžové až červenofialové zbarvení roztoku dosud neznámého původu. Podobně reagují pouze peroxysirany, takže reakce je selektivní, i když méně citlivá než reakce mikroskopická [646].

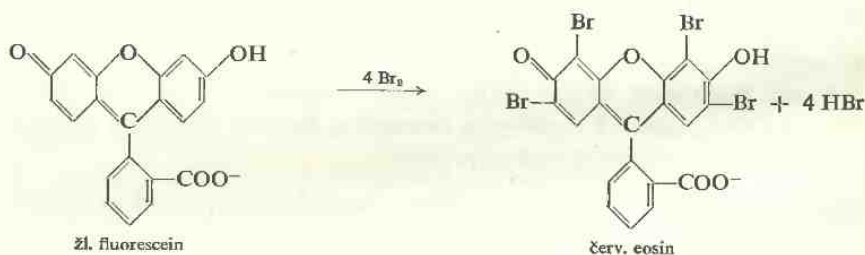
K 1 ml vzorku přidáme 5 kapek nasyceného roztoku síranu zinečnatého, 5 kapek 20% roztoku dusičnanu sodného a 1–3 kapky 0,03% roztoku methylenové modři ve vodě. Za přítomnosti ClO_4^- fialově růžové zbarvení o $pD = 3,3$. Ruší oxydační činidla.

97. Brom

Brom je hustá červenohnědá kapalina, dýmající, nepříjemného a velmi dráždivého zápachu, $h = 3,178$ (při 0°C), b. v. $58,7^\circ\text{C}$, b. t. $-7,3^\circ\text{C}$. Ve vodě se rozpouští na oranžově červené roztoky „bromové vody“, obsahující při 20°C 3,6 g bromu ve 100 ml vody. Rozpouští se také v alkoholu, v etheru, v chloroformu a v sirouhlíku, roztoky jsou červenohnědé. Posledních tří rozpustidel užíváme k vytřepávání volného bromu z vodných roztoků.

Brom je oxydačním činidlem, ale podstatně slabším než chlor. Z roztoku jodidu draselného vylučuje elementární jod, který zbarvuje škrobový maz modře, nebo jej vytřepeme chloroformem fialově. Jodidoškrobový papírek ovlhčený vodou zmodrá v atmosféře obsahující brom.

Fluorescein se snadno bromuje na tetrabromderivát, eosin a jeho žluté roztoky se mění na červené [647]:

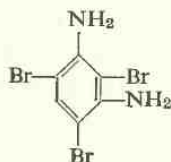


Fluoresceinový papírek, který se připravuje s 0,1% roztokem fluoresceinu v 50% alkoholu, se barví parami bromu růžově červeně. Podobně reaguje také jod. $pD = 4,4$.

Roztok fuchsínu, odbarvený kyselým siřičitanem sodným, se barví bromem modře, vzniká bromované barvivo. Ani chlor, ani jod podobného zbarvení nedávají, reakce je selektivní pro brom. Oxydačními reakcemi činidlo pouze zružoví [648]. $pD = 5$.

m-Fenylendiamin

(5% roztok ve vodě, slabě okyselený kyselinou sírovou) dává s bromem jehličkovité krystalky 2,4,6-tribrom-1,3-diaminobenzenu [649]:



Páry bromu zachytíme v kapce činidla a mikroskopem pozorujeme jehličky, špatně rozpustné ve vodě, snadno v alkoholu. Chlor ani jod neruší, ruší pouze kyanidy. $pD = 4$.

α -Naftoflavon dává s bromem červenooranžovou nerozpustnou adsorpční sloučeninu, s jodem modrofialovou, ještě méně rozpustnou [650]. Činidlem je 0,1% roztok α -naftoflavonu v led. kyselině octové. $pD = 4,7$.

Reakce Br^-

Bromovodík se podobá chlorovodíku, lze jej však snáze oxydovat na brom. Starší roztoky bromovodíku jsou zbarveny hnědě vyloučeným bromem. Také bromidy se podobají chloridům. Bromid stříbrný je však méně rozpustný ve vodě i v amoniaku než chlorid stříbrný.

Dusičnan stříbrný dává žlutavou sraženinu $AgBr$, nerozpustnou ve zřed. kyselině dusičné, špatně rozpustnou ve zředěném, snáze v konc. amoniaku, dobře rozpustnou v kyanidu nebo v thiosíranu draselném. Z roztoků v konc. amoniaku se vylučuje bromid stříbrný v podobě žlutavých až šedozelenavých trojúhelníkovitých a hexagonálních krystalků.

Konc. kyselina sírová rozkládá bromidy za vývoje bromovodíku a hnědých par bromu (částečná oxydace). K dokonalé oxydaci bromidů postačí roztok manganistanu ve zřed. kyselině sírové (za tepla).

Konc. $H_2SO_4 + MnO_2$ vyvíjejí za tepla červenohnědý brom. Také konc. $H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7$ neuvolňují z bromidů chromylbromid, nýbrž brom, který se v louhu absorbuje jako bromnan. Okyselením roztoku bromnanu se brom opět uvolňuje a lze jej povařením vypudit.

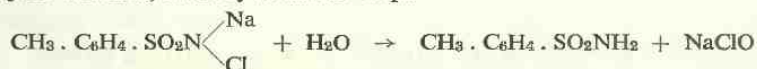
Chlorová voda*) oxyduje bromidy na brom, který lze z roztoku vytřepat sirouhlíkem nebo chloroformem jako hnědý roztok.



K roztoku bromidu se přidá několik kapek čerstvé chlorové vody, 1 ml sirouhlíku a protřepe. Sirouhlíková vrstva je zbarvena hnědě. Hnědé zbarvení je poměrně stálé, protože oxydace bromu na bromičnan přebytkem chlorové vody probíhá jen zvolna.

Další oxydace bromidů na brom. V neutrálních nebo v alkalických roztocích neoxyduje manganistan bromidy ani za varu. Přidáme-li však k roztoku ionty Cu^{2+} jako katalysátor, oxydují se za varu bromidy na brom. Chloridy se za těchto podmínek neoxydují, jodidy se oxydují až na jodičnany, které zůstávají v roztoku. Reakce dovoluje dokazování bromidů za přítomnosti chloridů i jodidů.

*) Nebo 10% roztok chloraminu T ve vodě. Roztok je v hnědé lahvi stálý. Působí energicky oxydačně jako chlornan, na který se snadno štěpí:



Přebytek chloraminu T oxyduje uvolněný brom dále až na bromičnan.

Chroman draselný nebo *kysličník olovičitý* oxydují bromidy na brom již v *prostředí kyseliny octové*. Uvolněný brom dokazujeme potom fluoresceinem nebo kyselinou fuchsinsířčitou (viz reakce Br_2 !). Na těchto reakcích můžeme také založit *přímý důkaz bromidů*.

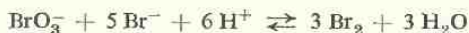
Reakce BrO_3^-

Kyselina bromičná, HBrO_3 , je známa pouze v roztoku. Při zahušťování roztoků se rozkládá. Ze solí je málo rozpustná krystalická sůl stříbrná, pěkně krystaluje bezvodá sůl draselná. Kyselina bromičná i bromičnany mají oxydační vlastnosti.

Konc. kyselina sírová rozkládá bromičnany za vývoje hnědých dýmů bromu.

Soli železnaté redukují bromičnany v neutrálním nebo ve slabě kyselém prostředí na brom, který lze vytřepat sirouhlíkem.

Bromid draselný je v kyselém prostředí oxydován bromičnanem na brom a současně se redukuje bromičnan také na brom:

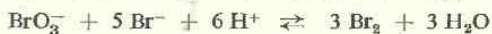


Uvolněný brom vytřepeme sirouhlíkem nebo dokážeme fluoresceinem.

Proto v *kyselém prostředí* nemohou být v roztoku vedle sebe ionty Br^- a BrO_3^- . V alkalickém prostředí dokážeme jejich přítomnost vedle sebe prostým okyselením roztoku a zjištěním uvolněného bromu.

Redukcí zinkem ve zřed. kyselině sírové se přemění bromičnany až na bromidy, které dokazujeme. Redukci lze provést také kysličníkem sířčitým nebo sirovodíkem.

Soli manganaté v roztoku konc. kyseliny sírové se bromičnanem oxydují, pozorujeme nejprve červený roztok a při povaření se vylučuje kysličník manganičitý (rozdíl od IO_3^- a ClO_3^-). Vyloučený kysličník oxyduje benzidin na benzidinovou modř.



Reakce je pro BrO_3^- velmi selektivní, ruší pouze Br^- a I^- , které můžeme společně s BrO_3^- vysrážet jako soli stříbrné a povařením s roztokem KIO_3 uvolnit ze sraženiny BrO_3^- , které potom dokazujeme ve filtrátě.



Bromičnany oxydují v prostředí 50% H_2SO_4 ionty Mn^{2+} až na *fialové roztoky* MnO_4^- , kdežto ClO_3^- a IO_3^- za těchto podmínek neruší. Podobně reagují IO_4^- a elementární brom, který nutno předem vytřepat chloroformem [651].

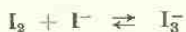
K roztoku vzorku se přidá několik kapek 0,5% roztoku síranu manganatého a dvojnásobný objem kyseliny sírové, zředěné 2 : 3, a zahřívá 1 minutu na vodní lázni. Za přítomnosti BrO_3^- pozorujeme fialové zbarvení MnO_4^- . $pD = 4$.

Velmi zředěný oranžový roztok 3-aminofenoxazonu-2 reaguje v prostředí 0,2N-HCl selektivně s BrO_3^- za vzniku zelenavě žlutého zbarvení, $pD = 5,9$. V kyslejších prostředí (HCl 1 : 1) reagují také ClO_3^- a IO_3^- [1027].

98. Jod

Jod je za obvyčejné teploty šedočerná pevná látka kovového lesku, $h = 4,93$, b. t. 114°C , b. v. 184°C . Snadno sublimuje, zvolna i za obvyčejné teploty, jeho fialové páry mají charakteristický zápach, méně dráždivý než u ostatních halogenů.

Rozpustnost ve vodě je poměrně malá, při 18°C se rozpouští 0,277 g jodu v 1 litru vody. Rozpustnost se podstatně zvyšuje přidáním jodidu draselného, s nímž tvoří trijodidové ionty I_3^- :



Vodné roztoky jsou hnědé, rovněž roztoky jodu v alkoholu nebo v etheru jsou hnědé. V chloroformu, v sirouhlíku a v benzenu jsou roztoky jodu fialové.

Jod je ze skupiny halogenů nejslabším oxydovadlem. Normální redoxní potenciál soustavy jod-jodidové $+0,58\text{ V}$ je uprostřed řady redoxních potenciálů, takže soustava je oxydovadlem soustav negativnějších (H_2S , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) a redukovadlem soustav pozitivnějších (IO_3^- , BrO_3^- , MnO_4^-), což vede k obsáhlému použití v jodometrii.

Škrobový maz se barví jodem intensivně modře. Jde o povrchové vybarvování koloidních částic škrobu dosud neznámou sloučeninou, která se za tepla rozkládá a roztok se odbarvuje, po zchlazení opět zmodrá. Je zajímavé, že dokonale čistý jod nebarví škrobový maz; zbarvení předpokládá přítomnost stop I_3^- , které jsou v běžných preparátech vždycky přítomny. Nejlepší modré zbarvení s jodem dává bramborový škrob, kdežto rýžový, pšeničný a jiné škroby dávají zbarvení červeno-fialová až hnědá, dextrin červené.

Činidlo se připravuje rozmícháním 2 g bramborového nebo „rozpuštěného“ škrobu s 10 ml studené vody na kaši, která se zvolným proudem za míchání vleje do 100 ml horké vody. Pro konservování roztoku se přidává 1 g fluoridu draselného nebo trochu chloridu rtuťnatého. Nejcitlivější je čerstvě připravené činidlo, které indikuje i mizivé stopy jodu při mikrotitracích; v kvalitativní analýze však není třeba připravovat čerstvé činidlo, i starší roztoky dosahují $pD = 5$.

Jod v organických sloučeninách převádíme tavením s alkáliemi na jodid. Při energických oxydacích v alkalickém prostředí postupuje oxydace až na jodičnan. Při Kőrbllově-Přibilově metodě katalytického spalování (viz reakce uhlíku) vzniká jodid stříbrný, který se z reakční směsi vymyje několika kapkami 30% AgNO_3 , a vyloužený rozpustný komplex se rozloží zředěním vodou na sraženinu jodidu stříbrného [807].

Reakce I^-

Jodovodíková kyselina je stejně silnou kyselinou jako ostatní halogenovodíkové kyseliny, je však z nich nejméně stálá. Oxyduje se již vzdušným kyslíkem za vylučování stop jodu, který barví její roztoky žlutohnědě:



Oxydaci roztoků kyseliny jodovodíkové zamezujeme přidáním hoblin mědi, které současně odstraňují volný jod jako nerozpustný povlak jodidu měďného.

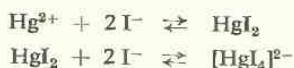
Jodidy se podobají ostatním halogenidům. Jsou z nich nejméně rozpustné. Větší polarisovatelnost jodidového iontu vede ke větší stabilitě jodokomplexů a je také příčinou charakteristického zbarvení jodidů těžkých kovů. Ve vodě jsou nerozpustné: CuI , AgI , AuI , Hg_2I_2 , HgI_2 , PdI_2 , PbI_2 , TlI , BiI_3 , $BiOI$, v přebytku jodidu se však snadno rozpouštějí na jodokomplexy s výjimkou AgI , CuI .

Konc. kyselina sírová oxyduje jodidy již za studena, vyvíjejí se fialové páry jodu. Dokonale probíhá reakce za tepla. Roztoky jodidů uvolňují primárně jodovodík, ten se však rychle oxyduje na jod. Kyselina sírová se při tom redukuje na SO_2 a ještě dále na H_2S , takže kapka roztoku $AgNO_3$, vložená na tyčince nad oxydovaný roztok, se nekalí žlutou sraženinou jodidu stříbrného, ale černohnědou sraženinkou siřníku stříbrného.

Kyselina dusičná oxyduje jodidy na jod. Kapku vzorku na filtračním papíře okyslíme kapkou zřed. kyseliny octové a okouříme nad konc. kyselinou dusičnou. Za přítomnosti jodidu vyvoláme kapkou škrobového mazu modrou skvrnu. V tomto provedení neruší Cl^- , Br^- , SCN^- .

Dusičnan stříbrný dává žlutou, velmi málo rozpustnou sraženinu AgI . Nerozpouští se ve zřed. kyselině dusičné. V amoniaku sraženina pouze zbělá, ale nerozpouští se. Rozpouští se v pyridinu a v kyanidu. Bílá sraženina jodidu stříbrného vzniká i z amoniakálních roztoků, z nichž se ostatní halogenidy nesrážejí, a reakce je velmi selektivní.

Chlorid rtuťnatý dává červenou sraženinu HgI_2 , rozpustnou v nadbytku alkalických jodidů na $[HgI_4]^{2-}$:



Roztok $[HgI_4]^{2-}$ dává s amoniakem v alkalickém prostředí hnědou sraženinu (Nessle-rova reakce).

Chlorid paladnatý dává černohnědou sraženinu PdI_2 , jenom nepatrně rozpustnou ve vodě, v alkoholu, v etheru a v minerálních kyselinách. Reakce s 1% $PdCl_2$ se používá při mikroanalytickém dělení jodidů od ostatních halogenidů. $pD = 4,7$. Ruší CN^- a SCN^- .

Oxydace jodidů na jod a jeho dokazování škrobovým mazem nebo vytřepáním do chloroformu nebo do sirouhlíku patří k nejdůležitějším reakcím pro dokazování

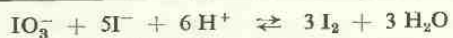
jodidů. Jodidy oxydujeme chloridem železitým nebo chromanem draselným a přidáme trochu škrobového mazu, který obarví celý roztok modře. Selektivním okysličovadlem jodidů je *dusitan draselný*, který *vylučuje ze slabě kyselých roztoků jodidů jod, kdežto bromidy ani chloridy ve slabě kyselém roztoku neoxyduje*. Dostaneme žluté až hnědé zbarvení roztoku, které škrobovým mazem zmodrá. K okyselení se používá zřed. kyseliny octové (1 : 1). Volný brom a chlor reakci se škrobovým mazem ruší. Brom reaguje také se škrobovým mazem, chlor oxyduje jodidy na jodičnany. Proto je použití dusitanu jako okysličovadla jodidů velmi výhodné.

Shora uvedené reakce volného jodu selhávají, je-li přítomno větší množství kyanidů. Uvolněný kyanovodík tvoří při reakcích velmi stálý jodkyan, a je-li kyanovodíku dostatečné množství, nedostaneme vůbec volný jod.



Proto musíme kyanidy předem odstranit, a to buď jednoduchým způsobem vzorek slabě okyslíme kyselinou octovou a kyanovodík vyvaříme, nebo vzorek předem zoxydujeme chlorovou vodou, čímž se CN^- přemění na CNO^- a I^- na IO_3^- . V tomto případě se vzorek odpaří skoro do sucha, přebytek oxydovadla se odstraní kapkou fenolu nebo kyseliny mravenčí a utvořený jodičnan se dokazuje takto:

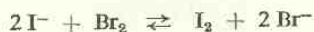
K okyselenému roztoku se přidá roztok jodidu draselného a škrobový maz, který uvolněným jodem zmodrá.



Na každý mol jodičnanu se takto vylučuje 6 atomů jodu, takže reakce je citlivá a užívá se jí často k důkazu i stanovení malých množství jodidu.

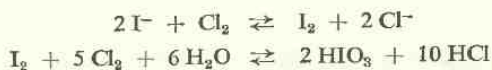
Můžeme také kyanid odstranit povařením roztoku s kyselým uhličitánem sodným a zkoušet na jodidy přímo. Je to jednoduchý a pro kvalitativní účely plně postačující postup.

Bromová voda oxyduje jodidy na jod. Z roztoků se volný jod vytřepe sirouhlíkem nebo chloroformem jako fialový roztok.



Fialový roztok je poměrně stálý, neboť oxydace jodu bromovou vodou až na jodičnan probíhá jen velmi pomalu.

Chlorová voda (nebo 10% roztok *chloraminu T*) oxyduje jodidy na jod a přebytek tak silného okysličovadla vede k další oxydaci jodu na jodičnan, při čemž fialové zbarvení sirouhlíkové vrstvy zmizí. Proto při dokazování jodidů chlorovou vodou přidáváme předem sirouhlík a potom činidlo po kapkách. Po každé kapce důkladně protřepeme, abychom vyloučení jodu nepřehlédli.



Chlorovou vodou můžeme dokazovat *jodidy a bromidy vedle sebe*. K roztoku 5–10 ml vzorku ve zkumavce se přidá 1 ml sirouhlíku a potom po kapkách a za stálého protřepávání chlorová voda. Za přítomnosti jodidů se zbarví sirouhlík nejprve fialově. Při dalším přidávání chlorové vody toto zbarvení zvolna mizí, a jsou-li přítomny bromidy, zbarví se sirouhlík nakonec hnědě, a to již trvale. Nejsou-li bromidy přítomny, zůstane vrstva sirouhlíku po zmizení fialového zbarvení jodu bezbarvá.

Přímý důkaz I^- : a) Oxydací dusitanem na jod. Ruší pouze CN^- . Kapku okyseleného roztoku vzorku dáme na škrobový papírek a přidáme kapku roztoku dusitanu draselného. Za přítomnosti jodidů dostaneme modrou skvrnu.

b) Sražení amoniakálních roztoků dusičnanem stříbrným, bílou sraženinu dají pouze I^- a $[Fe(CN)_6]^{4-}$, ruší S^{2-} .

c) Vytřepávání jodu chloroformem za zvolného přidávání oxydačních činidel.

Mikroskopický důkaz $AgCl$, $AgBr$, AgI : I v nepatrném množství sraženiny můžeme dokázat všechny tři halogenidy stříbrné postupnou extrakcí zřed. amoniakem, konc. amoniakem a pyridinem a krystalisací kapky extraktů na podložním sklíčku [843]:

Sraženinku stříbrných solí promyjeme $2\times$ vodou, vysušíme a po zchladnutí odpaříme s 2 kapkami zřed. amoniaku (1 : 100). K odparku přidáme kapku zřed. amoniaku, promícháme, roztok přeneseme pipetkou na podložní sklíčko a poklopíme hodinovým sklíčkem. Vykristalují oktaedry a krychličky chloridu stříbrného.

V odparku zbývající chlorid stříbrný rozpustíme kapkou koncentrovanějšího amoniaku (1 : 5) za míchání, roztok odsajeme filtračním papírem a bromid stříbrný extrahujeme konc. amoniakem. V oddělené kapce roztoku krystalují na podložním sklíčku trojúhelníkové a hexagonální krystalky bromidu.

Ze zbytku sraženiny odstraníme bromid stříbrný konc. amoniakem a zbývající jodid rozpustíme v kapce pyridinu, z něhož krystalují obdélníkovité průhledné krystalky, místy párovitě srostlé do tvaru V.

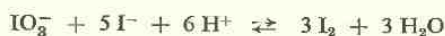
Reakce IO_3^-

Kyselina jodičná tvoří bílý prášek a je stálejší než kyselina bromičná.

Jodičnan stříbrný je nerozpustný ve zřed. kyselině dusičné, čímž se podstatně liší jodičnany od jodistanů. V konc. kyselině dusičné se rozpouští.

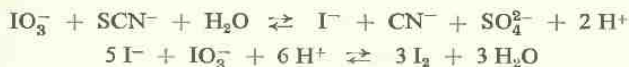
Redukcí zinkem ve zředěné kyselině sírové se přemění jodičnany na jodidy, které snadno dokazujeme. *Soli železnaté* redukují jodičnany na jod, který vytřepeme sirouhlíkem. *Kysličník siřičitý* a *sírovodík* redukují jodičnany také na jod, ale delším působením postupuje redukce až na jodid, zbarvení sirouhlíku zvolna mizí.

Jodid draselný se oxyduje v kyselém prostředí jodičnanem na jod:



Jodičnany a jodidy mohou být vedle sebe jen v neutrálních nebo v alkalických roztocích. Při okyselení se vyloučí okamžitě jod a v roztoku může zůstat jen ten z obou iontů, který je při průběhu hořejší reakce v přebytku.

Rhodanid draselný vylučuje z kyselého roztoku jodičnanů jod. Jodičnan se redukuje rhodanidem na jodid, který okamžitě reaguje se zbytkem jodičnanu za vylučování jodu:



Reakce je pro jodičnany velmi charakteristická. Jsou-li přítomny jodidy v samotném vzorku, prozrazují se vyloučením jodu již při okyselení roztoku. Reakce je vhodná pro kapkování na filtračním papíře nasyceném škrobovým mazem a vysušeném.

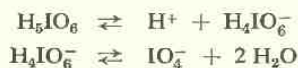
Kyselina fosforená (H_3PO_2) redukuje slabě kyselé roztoky jodičnanů na jod, neredukuje bromičnany ani chlorečnany. $pD = 4,8$ [652].

Pyrogallol se oxyduje jodičnanem v kyselém prostředí na hnědočervený purpurgallin. Rušení Fe^{3+} lze odstranit maskováním kyselinou šťavelovou [653]. Činidlo se připraví rozpuštěním 5 g pyrogallolu v 25 ml 0,1N- H_2SO_4 a zředěním vodou do 100 ml. K 5 ml roztoku vzorku se přidá 1 ml nasyc. roztoku kyseliny šťavelové a kapka činidla. Za přítomnosti IO_3^- se vyvine do 5 minut červenohnědé zbarvení o $pD = 5,3$. Neruší ClO_3^- , ClO_4^- a NO_3^- , podobně reagují IO^- , BrO_3^- a silná oxydační činidla (CrO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$). Reakce je vhodná i pro kapkování.

Jodičnany tvoří řadu pěkně krystalujících solí vhodných pro *mikroskopii*. S dusičnanem thalným bílé jehličky, s chloridem barnatým jehlice spojené ve svazčky, s chloridem vápenatým monoklinické osmistěny. Odpařováním amoniakálního roztoku jodičnanu stříbrného se vyloučí rhombické tabulky.

Reakce IO_4^-

Kyselina jodistá H_5IO_6 je velmi stálou kyselinou, tvoří bezbarvé hygroskopické krystalky, snadno rozpustné ve vodě, kde je ionisována jen do prvního stupně:

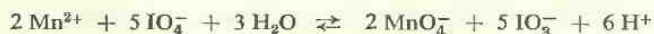


V roztocích předpokládáme bezbarvé ionty IO_4^- . Kyselina jodistá je silné oxydační činidlo, reaguje však zvolna:



U silných redukovadel postupuje redoxní reakce až k jodidům.

Soli manganaté se oxydují v kyselém prostředí jodistanem až na fialové roztoky MnO_4^- . Neruší přítomnost IO_3^- .



K 1 ml roztoku vzorku přidáme 5 kapek konc. H_2SO_4 , 5 kapek konc. H_3PO_4 , malou kapičku 0,1N- MnSO_4 , zředíme vodou do 5 ml a ponoříme na 20 minut do vroucí vodní lázně. Za přítomnosti IO_4^- vznikne fialové zbarvení, $pD = 3,7$. Citlivost se snižuje přítomností chloridů, které se oxydují jodistanem na chlor.

Větší koncentrace Mn^{2+} ruší tím, že se přebytečné ionty Mn^{2+} oxydují vznikajícím manganistanem za vylučování hnědé sraženiny MnO_2 .

Soli měďnaté dávají při zahřívání s *peroxysíranem* v alkalickém prostředí za přítomnosti jodistanů žluté až červenohnědé roztoky, v nichž předpokládáme komplexní sloučeniny mědité [654]. Ke kapce vzorku se přidá kapka zředěného roztoku síranu měďnatého (1 : 50 000), kapka 2N- NaOH a zrno pevného peroxysíranu sodného. Směs se v porcelánovém kelímku povaří. Za přítomnosti IO_4^- vznikne žlutý roztok o $pD = 3,8$ [655]. Podobně reagují pouze TeO_4^{2-} .

Redukcí vznikají z jodistanů jodičnany až jodidy, které dokazujeme. Stupeň redukce je závislý jednak na spřažené soustavě, jednak na pH roztoků.

Za přítomnosti jodičnanů můžeme jodistany dokazovat reakcí s *luminolem* a *peroxydem vodíku*. K 1 ml 0,1% roztoku luminolu ve zřed. amoniaku přidáme 4 ml vody a 0,5 ml 3% H_2O_2 a po promíchání několik kapek roztoku vzorku. Za přítomnosti jodistanů pozorujeme v temné místnosti fialovou luminiscenci roztoku. $pD = 5,7$ [1031]. Podobnou luminiscenci vyvolávají za těchto podmínek jen některé katalysátory (sloučeniny mědi a železa), jodičnany nereagují.

Ke skupině halogenů patří také nejtěžší, ale labilní halogen *astat* (At, at. č. 85). Isotop ^{211}At byl připraven působením α -záření na ^{209}Bi a má poločas jen 5,7 hodiny. Ostatní isotopy mají poločasy ještě kratší, vteřiny a zlomky vteřiny. Astat se rozpouští v tetrachloridu uhlíku podobně jako jod, ionty At^- koprecipitují s jodidem stříbrným. Určuje se radiometricky měřením α -záření.

99. Skupina netečných plynů

He, Ne, Ar, Kr, Xe, Em

Dokonalá elektronová struktura atomů těchto prvků vede k jejich *nereaktivnosti*, která je nejcharakterističtější vlastností této skupiny.

Ve vzduchu je největším podílem zastoupen argon (0,93%), ostatní jsou jen ve stopách, neon $1,8 \cdot 10^{-3}\%$, helium $5 \cdot 10^{-4}\%$, krypton $1 \cdot 10^{-4}\%$, xenon $9 \cdot 10^{-6}\%$, emanace $6 \cdot 10^{-18}\%$. Při analýze plynů zbývají společně s dusíkem po odstranění reaktivních plynů jako zcela nereaktivní složka. Dusík lze z nich oddělit převedením na nitrid kovovým hořčíkem nebo vápníkem při vyšší teplotě. Emanace, tvořená isotopy radonu, thoronu a aktinonu, se určuje radiometricky. Ostatní netečné plyny se dokazují spektrálně ve výboji zředěných plynů. Heliové světlo je třeshňové červené s hlavní spektrální čarou 587 m μ , neonové šarlachově červené s čarou 585 m μ , argon září při tlaku pod 3 mm Hg modře, při větším tlaku fialově červeně (603 m μ). Krypton má při tlaku pod 0,1 mm Hg světlo červené (587 m μ), xenon světlo fialové až modrozelené.

V plyných směsích lze zjišťovat netečné plyny také hmotovými spektry.

LITERATURA

1. *Fresenius C. R.*, Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. I. Aufl. 1841; XVII. Aufl., Braunschweig 1919.
2. *Böttger W.*, Qualitative Analyse. IV—VII. Aufl., Leipzig 1925.
3. *Biltz W.*, *Fischer W.*, Ausführung qualitativer Analysen anorganischer Stoffe. 12. Aufl., Leipzig 1955.
4. *Austin G. J.*, Analyst 67, 132 (1942); 72, 443 (1947).
5. *Kolthoff I. M.*, *Stenger V. A.*, *Moskovitz B.*, J. Am. Chem. Soc. 56, 812 (1934).
6. *Vortmann G.*, Allgemeiner Gang der qualitativen chemischen Analyse ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff. Leipzig 1919.
7. *Purgotti A.*, Gazz. 42, II. 58 (1912).
8. *Defrance E.*, Chem. Zbl. 1931, II. 3123.
Belcher R., *Burton F.*, Analyst 70, 433 (1945).
9. *Schiff R.*, *Tarugi N.*, Ber. 27, 3437 (1894).
10. *Grassini R.*, Chem. Zbl. 1900, I. 922.
11. *Wenger P.*, *Duckert R.*, *Ankadjji E.*, Helv. Chim. Acta 28, 1316, 1592 (1945).
Wenger P., *Duckert R.*, *Rusconi Y.*, Traité de chimie analytique qualitative minérale. Genève 1946.
12. *Berg R.*, *Roebling W.*, Ber. 68, 403 (1935); Angew. Chem. 48, 430 (1935).
13. *Barber H. H.*, Grzeskowiak, Anal. Chem. 21, 192 (1949).
Lipiec T., Pólmikroanaliza jakościowa. Warszawa 1959.
14. *Iljinskij M. A.*, *Knorre G.*, Ber. 18, 699 (1885).
15. *Čugajev L. A.*, Ber. 38, 2520 (1905).
16. *Ostwald W.*, Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie. I. Aufl. 1894; VII. Aufl., Leipzig 1920.
17. *Rast K.*, Ber. 55, 1051, 3727 (1922).
18. *Barger B.*, Ber. 37, 1754 (1904).
Weigh R., Analyst 73, 387 (1948).
Niedel J. B. a spol., Mikrochem. 34, 132 (1949).
Nieuwenburg C. J., *Ligten J. W.*, Anal. Chim. Acta 9, 66 (1953).
Guerrant G. O., Anal. Chem. 30, 143 (1958).
19. *Riche A.*, Mikrochem. 12, 129 (1933).
20. *Brode W. R.*, Chemical Spectroscopy. New York 1949.
Gerlach W., *Gerlach W.*, Die chemische Emissionsspektralanalyse. II. Leipzig 1933.
Gerlach W., *Schweitzer E.*, Die chemische Emissionsspektralanalyse. I. Leipzig 1930.
Havelka B., *Keprt E.*, *Hansa M.*, Spektrální analýza I. Praha 1957.
Henrici A., *Scheibe G.*, Chemische Spektralanalyse. Böttgers Physikalische Methoden der analytischen Chemie, III. Teil, Leipzig 1939, str. 133.
Prokofjev V. K., Spektrální analýza kovů a slitin I, II. Praha 1954.
Rusanov A. K., Spektrální analýza rud i mineralov. Moskva 1948.
Sawyer R. A., Experimental Spectroscopy. New York 1951.

- Scheibe G.*, Chemische Spektralanalyse. Böttgers Physikalische Methoden der analytischen Chemie, I (1932), III (1939).
- Scheller H.*, Einführung in die angewandte spektrochemische Analyse. Berlin 1953.
- Seith W.*, *Ruthardt K.*, Chemische Spektralanalyse. Heidelberg 1949.
- Sventickij N. S.*, Stiloskop i jeho primenenije, OGIZ, 1948.
21. *Formánek J.*, Kvalitativný rozbor spektrálny. Praha 1901.
 22. *Březina M.*, *Zuman P.*, Polarografie v lékařství, biochemii a farmacii. Praha 1952.
 - Heyrovský J.*, Polarographie. Böttgers Physikalische Methoden der analytischen Chemie, II. Teil, Leipzig 1936, str. 260.
 - Heyrovský J.*, Polarographie. Wien 1941.
 - Heyrovský J.*, Polarographisches Praktikum. 2. Aufl., Springer, Berlin 1960.
 - Heyrovský J.*, *Forejt J.*, Oscilografická polarografie. Praha 1953.
 - Schwabe K.*, Polarographie und chemische Konstitution organischer Verbindungen. Berlin 1957.
 - Stackelberg M.*, Polarographische Arbeitsmethoden, Berlin 1950.
 23. *Block R. J.*, *Le Strange R.*, *Zweig G.*, Paper chromatography. 1952. Chromatografie. Kruh, sv. 29. Praha 1952.
 - Griesbach R.*, Austauschadsorption in Theorie und Praxis. Berlin 1957.
 - Hais I. M.*, *Macek K.*, Papiřová chromatografie. Praha 1954.
 - Strain H. H.*, Chromatographic Adsorption Analysis. New York 1945.
 24. *Tananajev N. A.*, Z. anal. Chem. 67, 162 (1925); 70, 472 (1927); 101, 179 (1935).
 - Tananajev N. A.*, Drobnýj analiz. Moskva 1950.
 25. *Okáč A.*, Základy analytické chemie kvalitativní podle novějšího postupu. Praha 1952.
 26. *Charlot G.*, Théorie et méthode nouvelles d'analyse qualitative. Paris 1949.
 - Charlot G.*, *Bézier D.*, *Gauguin R.*, Analyse qualitative rapide des cations. Paris 1954.
 - Schleicher A.*, Mikrochim. Acta 1956, 663, 1746.
 - Schleicher A.*, Qualitative Schnellanalyse nach G. Charlot. 2. Aufl. Berlin 1956.
 27. *Brönsted I. N.*, Z. phys. Chem., roč. 1922 až 1934; Chem. Rev. 5, 231 (1928).
 - Brönsted I. N.*, Physical Chemistry. New York 1937.
 - Šatenštejn A. I.*, Theorie kyselin a zásad. Praha 1953.
 28. *Grinberg A. A.*, Chem. zvesti 13, 201 (1959).
 29. *Kortüm G.*, Z. Elektrochem. 48, 145 (1942).
 30. *Lewis G. N.*, *Randall M.*, J. Am. Chem. Soc. 43, 1112 (1921).
 31. *Hamett L. P.*, Chem. Rev. 16, 67 (1935).
 - Schwarzenbach G.*, Helv. Chim. Acta 27, 349 (1944).
 32. *Tomiček O. a spol.*, Titrace v nevodných roztocích, Chem. listy 43, 193 (1949); 44, 169, 245, 283 (1950); 46, 263 (1952); 47, 516, 521, 526 (1953).
 33. *Předpisy v knize Tomiček O.*, Chemické indikátory, Praha 1946, str. 70—75. Fysikálně chemické zákonitosti tlumivých roztoků v knize Brdička R., Základy fyzikální chemie, Praha 1952, str. 399 a násled.
 - Hanč O.*, Chemická laboratorní příručka, Praha 1951, str. 247—254.
 34. *Čůta F.*, *Kámen K.*, Chem. listy 30, 22, 129 (1936).
 35. *Heyrovský J.*, J. Chem. Soc. 117/118, 1013 (1920); Chem. News 125, 198 (1922).
 36. International Critical Tables. Vol. I.—VII. New York 1926—1930.
 37. *Kolthoff I. M.*, J. Phys. Chem. 35, 2711 (1931).
 - Treadwell W. D.*, *Hepenstrick H.*, Helv. Chim. Acta 32, 1872 (1949).
 38. *Weigel O.*, Z. phys. Chem. 58, 293 (1907).
 39. *Forbes G. S.*, *Cole H. J.*, J. Am. Chem. Soc. 43, 2492 (1921).
 40. *Karaoglanov Z.*, Z. anal. Chem. 56, 225 (1917).
 41. *Jacimírskij K. B.*, Ž. anal. chim. 9, 282 (1954).

42. Johnston J., Adams L. H., J. Am. Chem. Soc. 33, 829 (1911).
43. Okáč A., Bezdek M., Spisy přírodověd. fak. M. U. v Brně, č. 315 (1950).
44. Kul'berg L. M., Ž. obšč. chim. 8, 1132 (1938); 17, 219 (1947); 22, 969 (1952).
45. Werner A., Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. IV. Aufl., Braunschweig 1920.
46. Grinberg A. A., Úvod do chemie komplexních sloučenin, Praha 1954.
Martell A. E., Calvin M., Chemistry of Metal Chelate Compounds, N. York 1952.
Hein F., Chemische Koordinationslehre, Leipzig 1950.
47. Názor autorův.
48. Charlot G., Bézier D., Ann. chim. anal. 24, 86 (1942).
49. Liebig J., Ann. Chem. 77, 102 (1851).
50. Job P., Ann. Chim. (10) 9, 113 (1928); (11) 6, 97 (1935).
Vosburgh W. C., Cooper G. R., J. Am. Chem. Soc. 63, 437 (1941).
51. Babko A. K., Ž. obšč. chim. 16, 1544 (1946).
52. Jatkar S. K. K., Mattow B. N., J. indian chem. Soc. 31, 299 (1954).
53. Okáč A., Sommer L., Chem. listy 47, 659 (1953); 49, 1093 (1955); 50, 1711, 1746 (1956).
54. Weinland R. F., Gussmann E., Z. anorg. Chem. 66, 157 (1910); 67, 250 (1910).
55. Carlson G. A. a spol., J. Am. Chem. Soc. 67, 1334 (1945).
Calvin M., Wilson K. W., J. Am. Chem. Soc. 67, 2003 (1945).
Bjerrum J., Metal Ammine Formation in Aqueous Solution. 1941.
56. Babko A. K., Ž. anal. chim. 7, 3 (1952).
57. Daller W., Z. anal. Chem. 103, 83 (1935).
58. Schwarzenbach G., Kampitsch E., Steiner R., Helv. Chim. Acta 28, 828 (1945).
59. Přibil R., Komplexony v chemické analýse. Nakl. ČSAV, Praha 1957.
60. Přibil R. a spol., Chem. listy 44, 153 (1950); 45, 7 (1951); 46, 542 (1952).
61. Přibil R. a spol., Chem. listy 46, 337 (1952).
62. Böttger W., Z. anal. Chem. 48, 356 (1909).
63. Grinberg A. A., Jacimirskij K. B., Izv. Akad. nauk SSSR, otd. chim. nauk 1952, 211.
64. Černjajev J. J., Izv. Inst. sekt. platin. 1926, č. 4, str. 213; 1927, č. 5, str. 218; 1954, č. 28, str. 14.
65. Haitinger M., Die Fluoreszenzanalyse in der Mikrochemie. Wien 1937.
Haitinger M., Fluoreszenzmikroskopie. Leipzig 1938.
Danckwortt P. W., Eisenbrand J., Luminiszenzanalyse im filtrierten ultravioletten Licht. Leipzig 1949.
Radley J. A., Grant J., Fluorescence Analysis in Ultraviolet Light. London 1933.
Bergheim G., Guyot M., Traité d'analyses par rayons ultraviolettes filtrés. Paris 1932.
Dérivière M., Les applications pratiques de la luminiscence. Paris 1938.
Vavilov S. I., Izv. Akad. nauk SSSR 9, 279 (1945).
66. Okáč A., Collection Trav. Chim. Tchecoslov. 10, 177 (1938).
67. Brdička R., Základy fyzikální chemie. Praha 1952.
Baborovský J., Theoretická a fyzikální chemie. Praha 1926.
Lohse H. W., Catalytic Chemistry. N. York 1945.
Podrobná encyklopedie: Schwab G. M., Handbuch der Katalyse, Bd I—VII. Wien 1941 až 1943.
68. Raschig F., Ber. 48, 2088 (1915).
69. Semenov N. N., Cepnyje reakcii, Moskva 1934; Uspechi chim. 22, 521 (1953), viz Sovětská věda-chemie 4, 2 (1954).
Akulov N. S., Teorija cepnych processov. Moskva 1951.
70. Šafigullin A. G., Ž. fiz. chim. 27, 1353 (1953).

71. *Kul'berg L. M.*, Organické reaktivy v analytické chemii, Moskva 1950; v českém překladě: Organická činidla v analytické chemii. Praha 1954.
Feigl F., Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, III. Aufl., Leipzig 1938.
Feigl F., Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions. N. York 1949.
Martell A. E., Calvin M., Chemistry of the Metal Chelate Compounds. N. York 1952.
Welcher F. J.: Organic Analytical Reagents. I—IV, N. York 1947—1948.
Mellan I., Organic Reagents in Inorganic Analysis. Philadelphia 1941.
Prodinger W., Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse. Stuttgart 1937.
72. *Morgan G. T., Drew H. D.*, J. Chem. Soc. 117, 1456 (1920).
73. *Ley H.*, Z. Elektrochem. 10, 954 (1904).
74. *Kuznecov V. I.*, Ž. anal. chim. 6, 139 (1951); Ž. obšč. chim. 20, 807, 816 (1950).
75. *Calvin M., Wilson K. W.*, J. Am. Chem. Soc. 67, 2003 (1945).
76. *Sommer L., Hniličková M.*, Collection Chim. Czechoslov. Commun. 22, 209 (1957).
77. *Dubský J. V.*, Mikrochemie 23, 42 (1937—38).
78. *Čugajev L.*, Ber. 38, 2520 (1905); 39, 3382 (1906).
- 78a. *Pfeiffer P., Richarz J.*, Ber. 61, 103 (1928).
Pfeiffer P., Ber. 63, 1811 (1930).
79. *Brady O. L., Muers M. M.*, J. Chem. Soc. 1930, 1599.
80. *Atack F. W.*, Analyst 38, 316 (1913); J. Chem. Soc. 103, 1317 (1913).
81. *Hanuš J., Jilek A., Lukas J.*, Chem. listy 20, 68, 133 (1926).
82. *Soule B. A.*, J. Am. Chem. Soc. 47, 981 (1925).
83. *Čugajev L., Surejanc J.*, Ber. 40, 181 (1907).
84. *Wallach O.*, Rf. Chem. Zbl. 1924 I. 1774; 1928 I. 2177.
Wallach O., Weissenborn A., Ann. Chem. 437, 148 (1924).
85. *Sugden S.*, J. Chem. Soc. 1932, 246.
86. *Cooper M.*, Anal. Chem. 23, 880 (1951).
Ferguson R. C., Banks C. V., Anal. Chem. 23, 448, 1484 (1951).
Babko A. K., Michelson P., Ž. obšč. chim. 21, 267 (1951).
87. *Thilo E., Friedrich K.*, Ber. 62, 2990 (1929).
88. *Okáč A., Polster M.*, Chem. listy 43, 1, 4 (1949).
- 88a. *Okáč A., Šimek M.*, Collection Trav. Chim. Tchécoslov. 15, 977 (1950).
89. *Voter R. C. et alii*, Anal. Chem. 23, 1730 (1951).
90. *Dubský J. V., Okáč A.*, Collection Trav. Chim. Tchécoslov. 4, 388 (1932).
91. *Feigl F., Christiani-Kronwald A.*, Z. anal. Chem. 65, 341 (1925).
92. *Okáč A., Gruber J.*, Chem. listy 43, 155 (1949).
93. *Mironov J.*, Bull. Soc. chim. belg. 45, 1 (1936); Chem. Zbl. 1936, I, 3874.
Wenger P., Réactifs pour l'analyse qualitative minérale, II. Rapport, 1945, str. 165.
94. *Okáč A., Šimek M.*, Collection Trav. Chim. Tchécoslov. 15, 445 (1950).
95. *Okáč A., Gruber J.*, Chem. listy 45, 49 (1951).
96. *Okáč A., Jokl V.*, Chem. listy 47, 534 (1953).
97. *Pech J., Polster M., Řeřábek A.*, Chem. listy 43, 180 (1949).
98. *Banks Ch. V., Byrd E. K.*, Anal. Chim. Acta 10, 129 (1954).
99. *Feigl F.*, Ber. 57, B 758 (1924); Feigl F., Fürth M., Monatsh. 48, 445 (1927).
100. *Bardoděj Z.*, Chem. listy 48, 1779 (1954).
101. *Feigl F., Mayr C.*, Z. anal. Chem. 90, 15 (1932).
102. *Kolthoff I. M., Langer A.*, J. Am. Chem. Soc. 62, 3172 (1940).
103. *Straus F., Ekhard W.*, Ann. Chem. 444, 146 (1924).
104. *Guha-Sirgar S. S., Bhattacharya S. C.*, J. Indian chem. Soc. 18, 155 (1941).
Shome S. Ch., Anal. Chim. Acta 3, 679 (1949).
105. *Okáč A., Grácová L.*, Chem. listy 47, 367 (1953).

106. Feigl F., Ber. 56, 2083 (1923).
Feigl F., Sicher G., Singer O., Ber. 58, 2294 (1925).
107. Jennings J. S., Sharratt E., Wardlaw W., J. Chem. Soc. 1935, 818.
108. Emmert B., Diehl K., Gollwitzer F., Ber. 62, 1733 (1929).
109. Dubský J. V., Chem. obzor 13, 178 (1938).
110. Strebinger R., Mikrochemie 1, 72 (1923).
111. Ephraim F., Ber. 63, 1928 (1930); 64, 1210, 1215 (1931).
112. Feigl F., Qualitative Analyse mit Hilfe von Tröpfelreaktionen. Leipzig 1938, str. 84—87.
113. Dubský J. V., Kuraš M., Chem. listy 23, 496 (1929).
114. Jilek A., Chem. listy 14, 165 (1920).
115. Dubský J. V., Okáč A., Okáč B., Z. anorg. Chem. 216, 386 (1934).
116. Dubský J. V., Okáč A., Okáč B., Trtílek J., Chem. obzor 9, 173 (1934).
Dubský J. V., Okáč A., Trtílek J., Z. anal. Chem. 100, 408 (1935).
117. Wölbling H., Steiger B., Mikrochemie 15, 295 (1934).
Steiger B., Mikrochemie 16, 193 (1934—35).
118. Čugajev L., Izv. inst. po izučeníju platiny, sv. 7 (1929); Compt. rend. 168, 235 (1918).
Kul'berg L. M., Organická činidla. Praha 1954, str. 81.
Sauerbrun R. D., Sandell E. B., Anal. Chim. Acta 9, 86 (1953).
119. Jilek A., Vřešťál J., Chem. zvesti 6, 497 (1952); 7, 623 (1953).
120. Rice A. C., Fogg H. C., James C., J. Am. Chem. Soc. 48, 895 (1926).
121. Feigl F., Kramholz P., Rajmann E., Mikrochemie 9, 395 (1931).
122. Kuznecov V. J., Zavod. lab. 11, 263 (1945).
123. Portnov A. I., Ž. anal. chim. 9, 175 (1954).
124. Feigl F., Z. anal. Chem. 74, 380 (1928).
125. Dubský J. V., Chem. listy 35, 61, 74 (1941).
126. Holzer H., Mikrochemie 8, 271 (1930); 10, 60 (1931).
127. Blau F., Monatsh. Chem. 19, 647 (1898).
128. Smith G. F., Anal. Chem. 26, 1534 (1954); soub. ref.
Schilt A. A., Smith G. F., Anal. Chim. Acta 15, 567 (1956).
129. Smirnov A. P., Helv. Chim. Acta 4, 802 (1921).
130. Emmert B. et alii, Ber. 60, 2211 (1927); 66, 1871 (1933).
131. Willink H. D. T., Wibaut J. R., Rec. trav. chim. 54, 275 (1935).
132. Hoste J., Anal. Chim. Acta 4, 23 (1950).
Hoste J., Heiremans A., Gillis J., Mikrochemie 36/37, 349 (1951).
Hoste J., Eeckhout J., Gillis J., Anal. Chim. Acta 9, 263 (1953).
133. Okáč A., Collection Trav. Chim. Tchecoslov. 11, 531 (1939); Chem. obzor 17, 89 (1942).
- 133a. Walter J. L., Freiser H., Anal. Chem. 26, 217 (1954).
134. Jatkar S. K. K., Mattoo B. N., J. indian chem. Soc. 30, 592 (1953).
135. Harvey A. E., Manning O. L., J. Am. Chem. Soc. 72, 4488 (1950).
Schwarzenbach G., Willi A., Helv. chim. Acta 34, 528 (1951).
136. Babko A. K., Ž. obšč. chim. 15, 745 (1945).
137. Okáč A., Sommer L., Rády G., Chem. listy 48, 828 (1954).
138. Mannelli G., Bifolli R., Anal. Chim. Acta 11, 168 (1954).
139. Piccard J., Ber. 42, 4341 (1909).
140. Yoe J. H., Armstrong A. R., Anal. Chem. 19, 100 (1947).
141. Tananajev N. A., Pančenko G. A., Z. anorg. Chem. 150, 163 (1926).
142. Hauser O., Lewite A., Ber. 45, 2480 (1912).
Lenher V., Crawford W. G., J. Am. Chem. Soc. 35, 138 (1913).
Endrédy A., Brugger F., Z. anorg. Chem. 249, 263 (1942).
Müller S. H., J. Am. Chem. Soc. 33, 1506 (1911).

143. *Sommer L.*, Chem. listy 52, 1485 (1958).
144. *Rosenheim A., Raibmann B., Schendel G.*, Z. anorg. Chem. 196, 160 (1931).
145. *Wenger P., Duckert R., Blancpain C. P.*, Helv. Chim. Acta 20, 1427 (1937).
146. *Das Gupta P. N.*, Indian chem. Soc. 6, 855 (1926).
147. *Hines E., Boltz D. F.*, Anal. Chem. 24, 947 (1952).
148. Na př. *Brandt W. W., Preiser A. E.*, Anal. Chem. 25, 569 (1953).
149. *Caulfield P. H., Robinson R. J.*, Anal. Chem. 25, 982 (1953).
150. *Feigl F.*, Z. anal. Chem. 64, 41 (1924).
151. *Gillis J., Hoste J., Clayes A.*, Anal. Chim. Acta 1, 302 (1947).
152. *West P. W., Conrad J. L.*, Anal. Chem. 22, 1336 (1950).
153. *Bévilard P.*, Mikrochemie 39, 209 (1952).
154. *Combes A.*, Compt. rend. 105, 868 (1888).
155. *Morgan G. T., Moos H. W.*, J. Chem. Soc. 105, 189 (1914).
156. *Steinbach F. J., Freiser H.*, Anal. Chem. 25, 881 (1953).
157. *Feigl F., Bäcker E.*, Monatsh. Chem. 49, 401 (1928).
158. *de Boer J. H.*, Chem. Weekbl. 21, 404 (1924).
159. *Atack F. W.*, J. Chem. Soc. Ind. 34, 936 (1915).
160. *Feigl F.*, Tüpfelreaktionen, 1938, str. 101.
Kuznecov V. I., Doklady Akad. nauk SSSR 50, 227 (1945).
161. *Hahn F. L., Wolf H., Jäger G.*, Ber. 57 B, 1394 (1924).
162. *Formánek J.*, Z. anal. Chem. 39, 409 (1900); 39, 673 (1900).
163. *Dubský J. V., Chodák L.*, Chem. listy 34, 91 (1940).
164. *Uhlenhuth R.*, Chem. Ztg. 34, 887 (1910).
Ballaban H. E., Mikrochem. 17, 47 (1939).
165. *Šebor J.*, Chem. listy 31, 419 (1937).
166. *Dubský J. V., Bencko V.*, Z. anal. Chem. 94, 19 (1939).
167. *Dwyer F. P.*, Chem. Zbl. 1937, II 822; 1939, I 195, 196, 1346, 2254.
168. *Suitsu K., Okuma K.*, Am. Chem. Abstr. 1926, 3000.
Feigl F., Mikrochemie 8, 356 (1930).
169. *Dubský J. V., Okáč A.*, Chem. listy 24, 492 (1930).
170. *Kuznecov V. I.*, Ž. prikl. chim. 13, 1257 (1940).
171. *Kuznecov V. I.*, Doklady Akad. nauk SSSR 33, 45 (1941).
172. *Malowan S. L.*, Z. anorg. allgem. Chem. 108, 73 (1919).
173. *Poluektov N. S.*, Mikrochemie 14, 265 (1933/34).
174. *Davies A. a W.*, J. Chem. Soc. 107, 1678 (1915).
175. *Volochneva E. P.*, Ž. prikl. chim. 11, 369 (1938).
176. *Fredholm H.*, Z. anal. Chem. 104, 400 (1936).
Dubský J. V., Nováková M., Chem. obzor 15, 136 (1940).
177. *Baudisch O.*, Chem. Ztg. 33, 1298 (1909); 35, 1141 (1911).
178. *Furman N. H., Mason W. B., Pekola J. S.*, Anal. Chem., 21, 1325 (1949).
179. *Baudisch O., Holmes S.*, Z. anal. Chem. 119, 241 (1940).
180. *Feigl F., Krumholz P.*, Mikrochemie, Pregl Festschrift 1927, 77.
181. *Hatscher J. T., Wilcox L. V.*, Anal. Chem. 22, 567 (1950).
182. *Korenman I. M.*, Ž. anal. chim. 2, 153 (1947).
183. *Korenman I. M., Šenjanova F. R.*, Ž. anal. chim. 7, 128 (1952).
184. *Komarovskij A. S., Poluektov N. S.*, Mikrochemie 14, 315 (1933—34).
185. *Feigl F.*, Mikrochemie 1, 4 (1923).
186. *Schoorl N.*, Z. anal. Chem. 46, 658 (1907).
187. *Malissa H.*, Anal. Chim. Acta 4, 1 (1950).
188. *Gillis J.*, Mikrochemie 36/37, 151 (1951); 38, 50 (1951).

189. *Okáč A., Černý P.*, Chem. listy 46, 14 (1952).
190. *Glazunov A.*, Chimie & industrie 21, 425 (1929).
191. *Glazunov A.*, Chem. listy 25, 352 (1931).
Teindl J., Chem. listy 33, 43 (1939).
192. *Rosický V., Kokta J.*, Příručka pro určovací praktikum mineralogické, Praha 1939, str. 73.
193. *Jirkovský R.*, Chem. listy 25, 254 (1931).
194. *Arnold E.*, Chem. listy 27, 73 (1933).
195. *Glazunov A., Paukner J., Vondráček V.*, Chem. listy 35, 17 (1941).
196. *Behrens H., Kley P. D.*, Mikrochemische Analyse, IV. Aufl., Leipzig 1921.
197. *Kofler L. u. A., Branstätter M.*, Thermo-Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische, Weinheim 1954.
198. *Isakov I. M.*, Kačestvennyj analiz rud i mineralov metodom rastiraniya poroškov, Moskva 1953.
199. *Merck E.*, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, V. Aufl., Darmstadt, 1939.
200. *Jureček M.*, Organická analýza, Praha, 1950; nakl. ČSAV, Praha 1955.
Veibel St., Analytik organischer Verbindungen. Berlin 1960.
Bauer K., Moll H., Die organische Analyse, 3. Aufl., Leipzig 1954; v ruském překladě Analiz organičeskich sojedinenij, Moskva 1953.
201. *Kahane E.*, Z. anal. Chem. 88, 392 (1932); 91, 160 (1933); 98, 260 (1934); 104, 150 (1936); 106, 213 (1936); 107, 11 (1937).
Okáč A., Chem. listy 34, 5 (1940).
202. *Tananajev N. A.*, Besstružkovyj metod analiza černych, cvetnych i dragocennych splavov, Moskva 1948.
V českém překladě Beztržisková metoda, Praha 1953.
203. *Tananajev N. A.*, Drobnýj analiz, Moskva 1950.
204. *Blok N. I.*, Trudy komisii po analitičeskoj chimii AN SSSR 6, 5 (1951).
Blok N. I., Kačestvennyj chimičeskij analiz, Moskva 1952.
205. *Cartledge G. H.*, J. Am. Chem. Soc. 50, 2863 (1928); 52, 3078 (1930).
206. *Nekrasov B. V.*, Kurs obščej chimii, Moskva 1948.
207. *Schürmann E.*, Ann. Chem. 249, 326 (1888).
208. *Smith P. G., Semon W. L.*, J. Am. Chem. Soc. 46, 1325 (1924).
Feigl F., Z. anal. Chem. 65, 25 (1924).
209. *Jensen K. A.*, Z. anorg. Chem. 252, 227 (1944).
210. *Holness H., Trewick R. F.*, Analyst 75, 276 (1950).
211. *Feitknecht W.*, řada prací v Helv. Chim. Acta, roč. 1932—1950.
212. *Hantzsch A.*, Z. anorg. Chem. 30, 289 (1902).
213. *Hanuš J., Quadrát O.*, Z. anorg. Chem. 63, 306 (1909).
214. *Bartušek M.*, Diplomová práce 1953 (nepubl.).
215. *Faucherre J.*, Bull. soc. chim. France 1954, 253.
216. *Malen Ch., Bévillard P.*, Anal. Chim. Acta 8, 493 (1953).
217. *Nichols M. L., Willits C. O.*, J. Am. Chem. Soc. 56, 769 (1934).
- 217a. *Sarkar P. B., Grosh N. W.*, Anal. Chim. Acta 14, 209 (1956).
218. *Riegler E.*, Chem. Ztg. Rep. 21, 307 (1897).
219. *Jureček M., Jeník J.*, Chem. listy 51, 1312 (1957).
220. *Feigl F.*, Mikrochemie 13, 129 (1933).
221. *Schwarzenbach G.*, Allgemeine und anorganische Chemie, Leipzig 1950.
222. *Votoček E., Heyrovský J.*, Chemie anorganická, Praha 1940.
Wichterle O., Petrů F., Anorganická chemie, Praha 1953.
223. *Pročiv D.*, Collection Trav. Chim. Tchecoslov. 1, 95 (1929).
224. *Pročke O., Uzel R.*, Mikrochim. Acta 3, 107 (1938).

- Pročke O., Šlouf A., Collection Trav. Chim. Tchécoslov. 11, 273 (1939).
225. Caley E. R., J. Am. Chem. Soc. 52, 2754 (1930).
 226. Rây P., Sarkar P. B., Mikrochemie, Emich Festschrift 243 (1930).
 227. Kolthoff I. M., Z. anal. Chem. 70, 397 (1927).
 228. Schoorl N., Z. anal. Chem. 48, 604 (1909).
Kolthoff I. M., Pharm. Weekblad 60, 1251 (1923).
 229. Caley E. R., J. Am. Chem. Soc. 51, 1965 (1929).
 230. Okatov A., Ž. fiz. chim. 60, 661 (1928).
Chem. Zbl. 1928, II, 1699.
 231. Lenz W., Schoorl N., Z. anal. Chem. 50, 263 (1911).
 232. Schoorl N., Chem. Weekbl. 5, 107 (1908).
Behrens H., Z. anal. Chem. 30, 125 (1891).
 233. Ball W. C., J. Chem. Soc. 95, 2126 (1909).
 234. Koninck L. L., Z. anal. Chem. 20, 390 (1881); 49, 53 (1910).
 235. Wittig G., Raff P., Ann. Chem. 573, 195 (1950).
 236. Raff P., Brotz W., Z. anal. Chem. 133, 241 (1951).
Flaschka H., Z. anal. Chem. 136, 99 (1952).
Sporek K., Williams A. F., Analyst 80, 347 (1955).
 237. Rüdorff W., Zannier H., Z. anal. Chem. 137, 1 (1952); 140, 241 (1953).
Ijevinsk A. F., Gudrinjace E. J., Ž. anal. chim. 9, 270 (1954).
 238. Burgess L. L., Kamm O., J. Am. Chem. Soc. 34, 652 (1912).
 239. Schoorl N., Z. anal. Chem. 48, 603 (1909).
 240. Robinson J. W., Chem. Age 66, 507 (1952).
 241. Gillis J., Hoste J., Anal. Chim. Acta 1, 326 (1947).
 242. Carnot A., Ber. 9, 1434 (1876).
 243. Winterton R. J.: Anal. Chim. Acta 8, 1 (1953).
 244. Cuttica V., Gazz. chim. Ital. 53, 185 (1923).
 245. Kisser J., Pharm. Presse 28, 2 (1923).
Rf. Chem. Abstr. 17, 1812 (1923).
 246. Behrens H., Z. anal. Chem. 30, 125 (1891).
 247. O'Leary W. J., Papish J., Z. anal. Chem. 98, 359 (1934).
 248. Suschnig E., Monatsh. Chem. 42, 399 (1921).
 249. Nieuwenburg C. J., Hoek T., Mikrochemie 18, 175 (1935).
 250. Tananajev N. A., Ž. anal. Chem. 88, 343 (1932).
 251. Jurány R., Mikrochemie 28, 14 (1939).
 252. Gravestein H., Mikrochemie, Emich Festschrift 135 (1930).
 253. O'Leary W. J., Papish J., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 6, 107 (1934).
 254. Burkser E., Rublov S., Mikrochemie 5, 137 (1927).
 255. Wenger P., Gutzeit G., Manuel de chimie analytique qualitative, Genève 1933.
 256. Turkevič N. M., Ž. anal. chim. 10, 47 (1955).
 257. Fischer H., Z. anal. Chem. 73, 54 (1928).
 258. Haitinger M., Mikrochemie 16, 321 (1935).
 259. Caglioti V., Mikrochemie 7, 142 (1929).
 260. Underwood A. L., Neumann F., Anal. Chem. 21, 1348, 1352 (1949).
 261. Dubský J. V., Krametz E., Mikrochemie 20, 57 (1936).
Dubský J. V., Krametz E., Langer A., Mikrochemie 22, 108 (1937).
 - 261a. Kuznecov V. I., Ž. anal. chim. 10, 276 (1955).
 262. Kosel G. E., Neumann W. F., Anal. Chem. 22, 936 (1950).
 263. Denigès G., Compt. rend. 175, 1206 (1922).
 264. White Ch. E., Lowe C. S., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 13, 809 (1941).

265. *Přibil R.*, Chem. listy 44, 153 (1950).
266. *Schoorl N.*, Z. anal. Chem. 48, 593 (1909).
267. *Hahn F. L.*, Chem. Ztg. 50, 754 (1926).
Robitschek J., Chem. obzor 2, 325 (1927).
268. *Suitsu K., Okuma K.*, Rf. Chem. Abstr. 20, 3000 (1926).
Dubský J. V., Okáč A., Chem. listy 24, 492 (1930).
269. *Hahn F. L., Wolf H., Jäger G.*, Z. anal. Chem. 66, 106 (1925).
270. *Kolthoff I. M.*, Chem. Weekbl. 24, 254 (1927).
271. *Knop J.*, Chem. listy 41, 273 (1947).
272. *Eegriwe E.*, Z. anal. Chem. 76, 354 (1929).
- 272a. *Gazliardi E., Theis M.*, Z. anal. Chem. 144, 113, 264 (1955).
273. *Feigl F., Hirsch G., Tamchyna J.*, Mikrochemie 7, 10 (1929).
274. *Heller K.*, Mikrochemie 9, 451 (1931).
Germuth F. G., Mitchell Cl., Am. J. Pharm. 101, 46 (1929).
Tougarinov B., Ann. soc. sci. Bruxelles 50, 145 (1930).
Kolthoff I. M., Mikrochemie Emich Festschrift 180 (1930).
Eichler H., Z. anal. Chem. 96, 22 (1934).
Dubský J. V., Wagner E., Mikrochemie 17, 186 (1935).
Zahradníček J., Biochem. Ztschr. 191, 61 (1927).
Dwyer F. P., Austral. Chem. Inst. 3, 184 (1936) a j. v.
- 274b. *Theis M.*, Z. anal. Chem. 144, 192 (1955) aj.
275. *Senhofer C., Brunner C.*, Monatsh. Chem. 1, 468 (1880).
276. *Okáč A., Pech J.*, Chem. listy 42, 161 (1948).
277. *Pech J.*, Chem. listy 43, 8 (1949).
278. *Feigl F.*, Spot tests, I., Amsterdam 1954, str. 208.
279. *Karaoglanov Z.*, Z. anal. Chem. 56, 138 (1917).
280. *Kisser J.*, Mikrochemie 1, 95 (1923).
281. *Kovářík M., Moučka M.*, Z. anal. Chem. 150, 416 (1956).
282. *Feigl F.*, Mikrochemie 2, 186 (1924).
283. *Behrens H.*, Z. anal. Chem. 30, 125 (1891).
284. *Dufler G.*, Dissert. Delft 1935.
285. *Wohlers H. E.*, Z. anorg. Chem. 59, 203 (1908).
Feigl F., Aufricht W., Rec. trav. chim. 58, 1127 (1939).
286. *Jucker H., Treadwell W. D.*, Helv. Chim. Acta 37, 2002 (1954).
287. *Nikitin B. A.*, Rf. Chem. Zentr. 1938, I, 850.
288. *Atack F. W.*, J. Soc. Chem. Ind. 34, 936 (1915).
Feigl F., Stern R., Z. anal. Chem. 60, 1 (1920).
289. *Goppelsroeder F.*, J. prakt. Chem. 101, 408 (1867); Z. anal. Chem. 7, 195 (1868).
290. *Schantl E.*, Mikrochemie 2, 174 (1924).
291. *Charlot G.*, Anal. Chim. Acta 1, 218 (1947).
292. *White C. E., Lowe C. S.*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 9, 430 (1937); 13, 810 (1941).
Bourstyn M., Bull. soc. chim. France 8, 533 (1940).
293. *Hamett L. P., Sottery C. T.*, J. Am. Chem. Soc. 47, 142 (1925).
Nieuwenburg C. J., Uitenbroek G., Anal. Chim. Acta 2, 88 (1948).
294. *Schoorl N.*, Chem. Weekbl. 4, 819 (1907); 8, 268 (1911).
295. *Holzbecher Z.*, Chem. listy 47, 680 (1953); Collection 49, 241 (1954).
296. *Kolthoff I. M.*, Chem. Weekbl. 24, 447 (1927).
297. *Kershner K., Duff R. D.*, J. Chem. Educ. 9, 1271 (1932).
298. *Eegriwe E.*, Z. anal. Chem. 76, 438 (1929).
299. *Kul'berg L. M., Mustafin J. S.*, Dokl. Akad. nauk SSSR 77, 285 (1951).

300. *Fegriwe E.*, Z. anal. Chem. 108, 268 (1937); 76, 440 (1929).
301. *Kuznecov V. J.*, *Karanovič G. G.*, *Drapkina D. A.*, Zavod. Lab. 16, 787 (1950).
302. *Jean M.*, Anal. Chim. Acta 10, 526 (1954).
303. *Štěrba-Böhm J. S.*, *Melichar M.*, Collection Trav. chim. Tchécoslov. 7, 57, 131 (1935).
304. *Fischer W.*, *Bock R.*, Z. anorg. Chem. 249, 146 (1942).
305. *Beck G.*, Mikrochim. Acta 2, 9 (1937).
306. *Ostroumov E. A.*, Ž. anal. chim. 3, 153 (1948).
307. *Beck G.*, Mikrochemie 27, 47 (1939).
308. *Pokras L.*, *Kilpatrick M.*, Anal. Chem. 25, 1270 (1953).
309. *Komarovskij A. S.*, *Korenman I. M.*, Z. anal. Chem. 94, 247 (1933).
310. *Krüger D.*, *Tschirch E.*, Ber. 62, 2776 (1929).
311. *Marinsky J. A.*, *Glendenin L. F.*, *Coryell C. D.*, J. Am. Chem. Soc. 69, 2781 (1947).
312. *Beck G.*, Mikrochim. Acta 1954, 337.
313. *Kuznecov V. I.*, Ž. anal. chim. 7, 226 (1952).
314. *Meinke W. W.*, *Anderson R. E.*, Anal. Chem. 26, 907 (1954).
315. *Schubert J.*, Anal. Chem. 22, 1358 (1950).
316. *Fassel V. A.*, *Heidel R. H.*, Anal. Chem. 26, 1134 (1954).
317. *Moeller T.*, *Brantley J. C.*, Anal. Chem. 22, 433 (1950).
318. *El'jaševič M. A.*, Spektiry redkich zemel', Moskva 1953.
319. *Spedding F. H. a spol.*, J. Am. Chem. Soc. 69, 2777, 2786, 2812 (1947); 73, 4840 (1951).
Harris D. H., *Tompkins E. R.*, J. Am. Chem. Soc. 69, 2792 (1947).
320. *Ketelle B. H.*, *Boyd G. E.*, J. Am. Chem. Soc. 69, 2800 (1947); 73, 1862 (1951).
321. *Lukas J.*, *Jilek A.*, Z. anal. Chem. 76, 348 (1929).
322. *Berg R.*, *Becker E.*, Z. anal. Chem. 119, 1 (1940).
323. *Feigl F.*, Österr. Chem. Ztg. 22, 124 (1919).
324. *Šenjakin F. M.*, *Belokon S. N.*, Izv. Akad. nauk SSSR, otd. chim. nauk 18, 275 (1938);
Chem. Zbl. 1938, II 363.
325. *Wenger P.*, *Rusconi Y.*, *Duckert R.*, Helv. Chim. Acta 27, 1479 (1944).
326. *Kul'herg L. M.*, Ž. prikl. chim. 8, 1452 (1935); Rf. Chem. Zbl. 1936, I 4335.
327. *Šenjakin F. M.*, Z. anorg. Chem. 17, 272 (1934).
328. *Koczis E. A.*, Mikrochemie 25, 13 (1938).
Komenda J., Chem. listy 47, 743 (1953).
329. *Nast R.*, *Krakai T.*, Uspechi chim. 22, 583 (1953).
330. *Anderson J. S.*, *D'Eye R. W. M.*, J. Chem. Soc. 1949, 244.
- 330a. Société Chimique de France, Classification périodique des éléments (1955).
331. *Venkataramaniah M. a j.*, Analyst 77, 103 (1952).
332. *Suryanarayana T. V.*, *Raghava Rao B. S.*, J. indian chem. Soc. 28, 511 (1951).
333. *Gordon L.*, *Wanselew C. H.*, Anal. Chem. 21, 1323 (1949).
334. *Murthy K. T. S.*, *Rao B. R. L.*, *Raghava Rao B. S.*, J. indian chem. Soc. 27, 610 (1950).
335. *Murthy D. S. N. a j.*, J. indian chem. Soc. 27, 459 (1950).
336. *Krishnamurty K. V.*, *Venkatesvarlu C.*, Rec. trav. chim. 71, 668 (1952).
337. *Murthy D. S.*, *Raghava Rao B. S.*, J. indian chem. Soc. 28, 218 (1952).
338. *Kofa J.*, Chem. listy 27, 100, 128, 150, 194 (1933).
339. *Černichov J. A.*, *Uspenskaja T. A.*, Zavod. lab. 9, 276 (1940).
340. *Koss M.*, Chem. Ztg. 36, 686 (1912).
341. *Kuznecov V. I.*, Ž. obšč. chim. 14, 914 (1944).
Margerum D. W. a j., Anal. Chem. 25, 1219 (1953).
Thomason P. F., *Perry M. A.*, *Byerly N. M.*, Anal. Chem. 21, 1239 (1949).
Palmer A. R., Anal. Chim. Acta 19, 458 (1958).
342. *Pavelka F.*, Mikrochemie 4, 199 (1926).

343. *Hecht F., Reich-Rohrwig W.*, Monatsh. Chem. 53/54, 594 (1929).
Frere F. J., J. Am. Chem. Soc. 55, 4362 (1933).
Berg R., Becker E., Z. anal. Chem. 119, 1 (1940).
Eswaranarayana N., Raghava Rao B. S., Anal. Chim. Acta 11, 339 (1954).
344. *Berg R.*, J. prakt. Chem. (2), 115, 178 (1928).
Hecht F., Reich-Rohrwig W., Monatsh. Chem. 53/54, 596 (1929).
345. *Sarver L. A.*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 10, 378 (1938).
346. *Price G. R., Ferretti R. J., Schwarz S.*, Anal. Chem. 25, 322 (1953).
347. *Currah J. E., Beanish F. E.*, Annal. Chem. 19, 609, (1947).
348. *Martini A.*, Mikrochemie 6, 152 (1928).
349. *Fesenko N. G.*, Zavod. lab. 10, 491 (1941), ref. Chem. Zbl. 1943, I, 65.
350. *Hovorka V., Sýkora V.*, Chem. listy 32, 187, 211, 241 (1938).
351. *Canneri G., Fernandez L.*, Gazz. Chim. ital. 54, 770 (1924).
352. *Das Gupta P. N.*, J. Indian chem. Soc. 6, 763 (1929).
353. *Rodden C. J.*, Analytical Chemistry of the Manhattan Project, New York 1950.
354. *Maláč B.*, Věst. čs. akad. zeměd. 7, č. 6—7 (1931).
355. *Knecht E.*, Chem. Ztg. 31, 639 (1907).
356. *Schenk M.*, Helv. Chim. Acta 19, 625 (1936).
357. *Schönn.*, Z. anal. Chem. 9, 41, 330 (1870).
358. *Schenk M.*, Helv. Chim. Acta 19, 1127 (1936).
359. *Castagnon R., Ducléon G.*, Rf. C. A. 48, 6908h.
360. *Hines E., Bolter D. F.*, Anal. Chem. 24, 947 (1952).
361. *Schröder K.*, Z. anorg. Chem. 72, 89 (1911).
Žukovskaja S. S., Baljuk T. S., Zavod. lab. 3, 485 (1934).
362. *Berg R., Teitelbaum M.*, Z. anal. Chem. 81, 1 (1930).
363. *Feigl F., Krumholz P., Rajmann E.*, Mikrochemie 9, 395 (1931).
Feigl F., Rajmann E., Mikrochemie 19, 60 (1935—36).
Simpson C. T., Chandlee G. C., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 10, 642 (1938).
364. *Tananajev N. A., Tananajeva A. V.*, Z. anal. Chem. 104, 374 (1936).
365. *Pavelka F.*, Mikrochemie 8, 345 (1930).
366. *de Boer J. H.*, Rec. trav. chim. 44, 1071 (1925).
367. *Alford W. C. a spol.*, Anal. Chem. 23, 1149 (1951).
368. *Grimaldi F. S., White C. E.*, Anal. Chem., 25, 1886 (1953).
369. *Bellucci I., Savoia G.*, Atti del I. Congr. Nat. di Chim. pura ed appl. 1923, 483; ref. Chem. Zbl. 1924, I, 2531.
370. *Thornton W. M., Hayden E. M.*, Z. anorg. Chem. 89, 377 (1914).
Hüniger M., ref. Z. anal. Chem. 66, 63 (1925).
Lundell G. E., Knowles H. B., J. Am. Chem. Soc. 42, 1439 (1920) a j.
371. *Kumins C. A.*, Anal. Chem. 19, 376 (1947).
Asmanina A. A., Ostroumov E. A., Ž. anal. chim. 6, 27 (1951);
Mills E. C., Herman S. E., Analyst 78, 256 (1953).
372. *Klingenberg J. J., Papucci R. A.*, Anal. Chem. 24, 1861 (1952);
Papucci R. A., Felishman D. M., Anal. Chem. 25, 1750 (1953).
Belcher R., Sykes A., Tatlow J. C., Anal. Chem. 10, 34 (1954).
373. *Venkataramaniam M., Raghava Rao B. S.*, J. Indian chem. Soc. 28, 257 (1951).
Klingenberg J. J., Vlanues P., Mendel M. G., Anal. Chem. 26, 754 (1954).
374. *Venkataramaniam M., Raghava Rao B. S.*, Z. anal. Chem. 133, 248 (1951).
375. *Sastry T. V., Raghava Rao B. S.*, J. Indian chem. Soc. 28, 530 (1951).
376. *Venkataramaniam M., Raghava Rao B. S.*, Analyst 76, 107 (1951).
377. *Purnshottam A., Raghava Rao B. S.*, Analyst 75, 684 (1950).

378. Venkateswarlu Ch., Raghava Rao B. S., J. indian chem. Soc. 28, 354 (1951).
379. Okáč A., Chem. listy 39, 61 (1945).
380. Coster D., Hevesy G., Nature 111, 182 (1923).
381. Willard H. H., Freund H., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 18, 195 (1946).
Huffman E. H., Beaufait L. J., J. Am. Chem. Soc. 71, 3179 (1949).
Gruen D. M., Katz J. J., J. Am. Chem. Soc. 71, 3843 (1949).
Larsen E. M., Terry G., J. Am. Chem. Soc. 75, 1560 (1953).
382. Stret K., Seaborg G. T., J. Am. Chem. Soc. 70, 4268 (1948).
Kraus K. A., Moore G. E., J. Am. Chem. Soc. 71, 3263 (1949).
Hansen R. S. a spol., J. Am. Chem. Soc. 72, 5043 (1950).
383. Borovskij I. B., Blochin M. A., Izv. Akad. nauk SSSR, ser. geol. 1937, 185; Chem. Zbl. 1937, II, 2719.
Mortimore D. M., Noble L. A., Anal. Chem. 25, 296 (1953).
384. Ephraim F., Helv. Chim. Acta 14, 1266 (1931).
385. Viz soubornou práci Kuznecov V. I., Kozyreva L. S., Ž. anal. chim. 8, 90 (1953).
- 385a. Tanaka J., Mikrochim. Acta 1954, 701.
386. Werther G., J. prakt. Chem. [1], 83, 195 (1861).
387. Lukas J., Jilek A., Chem. listy 23, 417 (1929).
388. Komarovskij A. S., Poluektov N. S., Redkije metalli 2, 43 (1933); Chem. Zbl. 1934, I, 3773.
389. Jilek A., Vicovský V., Chem. listy 26, 16 (1932).
390. Schaefer Z., Chem. listy 35, 225 (1941).
391. Bach J. M., An. Asoc. quím. argent. 28, 108 (1940); Chem. Zbl. 1941, I, 3118.
392. Gutzeit G., Monnier R., Helv. Chim. Acta 16, 239 (1933).
393. Ashburn G., Reedy J. H., J. Eng. Chem. Ind., Anal. Ed. 17, 63 (1945).
394. Turner W. A., Am. J. Science [4], 41, 339 (1914); Chem. Zbl. 1918, I, 870.
395. Přibil R., Michal J., Chem. listy 48, 621 (1954).
396. Schoeller W. R., The Analytical Chemistry of Tantalum and Niobium. London 1937.
397. Kraus K. A., Moore G. E., J. Am. Chem. Soc. 71, 3855 (1949); *ibid.* 73, 2900 (1951).
398. Burstall F. H., Williams A. F., Analyst 77, 983 (1952); J. Chem. Soc. 1952, 1497.
399. Giles W. B., Chem. News 96, 1, 37 (1907); Chem. Zbl. 1907, II, 1056.
400. Šapiro M. I., Ž. prikl. chim. 11, 1028 (1938); Chem. Zbl. 1939, I, 1612.
Moir J., Chem. News 113, 256 (1916).
Freund H., Levitt A. E., Anal. Chem. 23, 1813 (1951).
- 400a. Flaschka H., Lassner E., Mikrochim. Acta 1956, 778.
401. Schoeller W. R. a spol., Analyst 50, 485 (1925); 54, 453 (1929); Z. anal. Chem. 96, 252 (1934).
402. Karjakin I. V., Teležnikova K. M., Ž. prikl. chim. 19, 435 (1946).
403. Platonov M. S., Krivošlikov N. F., Rf. Analyst 73, 175 (1948).
Hunt E. C., Wells R. A., Analyst 79, 345 (1954).
404. Tomíček O. a spol., Chem. listy 46, 6, 9, 11, 144 (1952); Collection 18, 757 (1953).
405. Tananajev N. A., Z. anorg. Chem. 140, 320 (1924); *ibid.* 170, 113 (1928).
406. Martini A., Mikrochemie 8, 143 (1930).
407. Rumpf M. E., Ann. Chim. [11] 8, 456 (1937); Chem. Zbl. 1938, I, 2517.
408. Thiesse X., Bull. soc. chim. France [5] 7, 523 (1940).
409. Koenig P., Chem. Ztg. 35, 277 (1911).
410. Wenger P. a spol., Traité de chimie analytique qualitative minérale. Genève 1946, str. 215.
411. Cazeneuve P., Compt. rend. 131, 346 (1900).
412. Bose M., Anal. Chim. Acta 10, 201, 209 (1954).
413. Pflaum R. T., Howick L. C., J. Am. Chem. Soc. 78, 4862 (1950).
414. Wagenaar M., Pharm. Weekbl. 66, 1073 (1929); Chem. Zbl. 1930, I, 869.
Augusti S., Mikrochemie 17, 17 (1935).

415. *Braun C. D.*, Z. anal. Chem. 2, 36 (1863).
416. *Krauskopf F. C., Swartz C. E.*, J. Am. Chem. Soc. 48, 3021 (1926).
417. *Komarovskij A. S., Poluektov N. S.*, Ž. prikl. chim. 10, 565 (1937); Mikrochim. Acta 1, 264 (1937).
418. *Falciola P.*, Annali Chim. appl. 17, 261 (1927); Chem. Zbl. 1927, II, 854.
419. *Tamchyna J. V.*, Chem. listy 24, 31, 465 (1930); Mikrochemie 9, 229 (1931).
420. *Komarovskij A.*, Chem. Ztg. 37, 957 (1913).
421. *Spiegel L., Maass T. A.*, Ber. 36, 512 (1903).
422. *Knowles H. B.*, Bureau Standards Journ. Research Paper 9, Nr 435, 1 (1932); Rf. Z. anal. Chem. 98, 362 (1934).
423. *Martini A.*, Mikrochemie 12, 112 (1932).
424. *Seifter S., Novic B.*, Anal. Chem. 23, 188 (1951).
Yoe J. H., Will F., Anal. Chem. Acta 6, 450 (1952).
425. *Gillis J., Claeys A., Hoste J.*, Anal. Chim. Acta 1, 421 (1947).
426. *Wells J. E., Pemberton R.*, Analyst 72, 185 (1947).
Bagshawe B., Truman R. J., Analyst 72, 189 (1947).
Miller Ch. C., Analyst 69, 109 (1944).
Allen S. H., Hamilton M. B., Anal. Chim. Acta 7, 483 (1952).
427. *Feigl F.*, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, Leipzig 1938, str. 201.
428. *Sousa A. D.*, Anal. Chim. Acta 7, 24 (1952).
429. *Birk E.*, Z. angew. Chem. 41, 751 (1928).
430. *Lukas J., Jilek A.*, Chem. listy 24, 320 (1930).
431. *Willfort M.*, podle Feigla F., Qualitative analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. Leipzig 1938. str. 202.
432. *Gusev S. J., Kumov V. J.*, Ž. anal. chim. 3, 374 (1948).
433. *Hovorka V.*, Collection Trav. Chim. Tchécoslov. 10, 518, 527 (1938).
434. *Feigl F., Stern R.*, Z. anal. Chem. 60, 1 (1921).
435. *Tananajev N. A., Tananajev I.*, Z. anorg. allgem. Chem. 170, 119 (1928).
436. *Dennstedt M.*, Ber. 44, 15 (1911).
437. *Marshall H.*, Chem. News 83, 76 (1901).
Kropf A., Chem. Ztg. 49, 517, 537 (1925).
438. *Willard H. H., Greathouse L. H.*, J. Am. Chem. Soc. 39, 2366 (1917).
439. *Szebellédy L., Bartfay M.*, Z. anal. Chem. 106, 408 (1936).
440. *Heslinga J.*, Chem. Weekbl. 19, 274 (1922).
Kuznecov V. I., Budanova L. M., Ž. anal. chim. 8, 55 (1953).
441. *Denigès G.*, Bull. Trav. Soc. Pharmac. Bordeaux 70, 101 (1932).
442. *Hovorka V., Holzbecher Z.*, Rozpravy II. tř. České akademie 60, č. 14 (1950); Collection Trav. Chim. Tchécoslov. 15, 281 (1950).
443. *Kul'berg L. M.*, Zavod. lab. 7, 905 (1938); Rf. Chem. Zbl. 1940, II, 1477.
444. *Feigl F.*, Oesterr. Chem. Ztg. 22, 124 (1919).
Stratton R. C., Ficklen J. B., Hough W. A., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 4, 2 (1932).
445. *Korenman I. M.*, Ž. priklad. chim. 10, 938 (1937); Rf. Chem. Zbl. 1938, I, 4696.
- 445a. *Mendelejev D. I.*, Ann. Chem. 8, 133, 205 (1877).
446. Union Internationale de Chimie pure et appliquée, Compt. rend. XIV. Conférence 1949, 58.
447. *Perrier C., Sergé E.*, J. Chem. Phys. 5, 712 (1937); 7, 115 (1939).
448. *Tribalat S., Beydon J.*, Anal. Chim. Acta 8, 22 (1953).
449. Soubor. referát: *Hakney D.*, J. Chem. Educ. 1951, 4, 186; překlad Uspechi chim. 21, 74 (1952).
450. *Tribalat S.*, Anal. Chim. Acta 3, 113 (1949).
451. *Geilmann W., Wrigge F. W., Weibke F.*, Z. anorg. Chem. 208, 217 (1932).

452. Poluektov N. S., *Ž. prikl. chim.* 11, 534 (1938), *Rf. Chem. Zbl.* 1939, I, 1811.
453. Tougarinov B., *Bull. soc. chim. Belg.* 43, 111 (1934).
454. Geilmann W., Brünner K., Wrigge F. W., *Z. anorg. Chem.* 199, 77 (1931), 231, 66 (1937).
455. Piria R., *Ann. Chem.* 29, 301 (1838).
456. Wenger P. a spol., *Traité de chimie analytique*, Genève 1946, str. 206.
457. Iljinskij M., Knorre G., *Ber.* 18, 2728 (1885).
458. Yoe J. H., *J. Am. Chem. Soc.* 54, 4139 (1932).
459. Traube I., *Ber.* 31, 1569 (1898).
Yoe J. H., Jones A. L., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 16, 111 (1944).
460. Heller J., Schwarzenbach G., *Helv. Chim. Acta* 34, 1876 (1951).
461. Čugajev L., *Z. anorg. Chem.*, 46, 144 (1905).
Čugajev L., Orelkin B., *Z. anorg. Chem.* 89, 401 (1914).
462. Küster W., Schiller K., *Z. physiol. Chem.* 155, 165 (1926).
463. Vlácil F., Hovorka V., *Chem. listy* 45, 439 (1951).
464. Wolf C. H., *Z. anal. Chem.* 18, 38 (1879).
465. Goldberg G. S., *Ž. anal. chim.* 9, 56 (1954).
466. Korenman I. M., Ashbel E. M., *Zavod. lab.* 10, 493 (1941).
Duval R., Duval C., *Anal. Chim. Acta* 2, 307 (1948).
467. Iljinskij M., *Ber.* 17, 2581 (1884).
Iljinskij M., Knorre G., *Ber.* 18, 699 (1885).
Atack F. W., *J. Chem. Soc. Ind.* 34, 641 (1915).
468. Willard H. H., Kaufman S., *Anal. Chem.* 19, 505 (1947).
469. Schoorl N., *Z. anal. Chem.* 48, 209 (1909).
470. Korenman I. M., *Z. anal. Chem.* 95, 44 (1933).
471. Rây P., *Z. anal. Chem.* 79, 94 (1930).
472. Malatesta G., Di Nola E., *Boll. chim. farm.* 52, 819, 855 (1913); *ref. Chem. Zbl.* 1914, I, 820.
473. Babko A. K., Korošun M. V., *Ž. obšč. chim.* 24, 597 (1954).
Komárek K., *Collection Trav. Chim. Tchécoslov.* 12, 399 (1947).
Leacer A. J., Sozzi J. A., *Mikrochemie* 36/37, 239 (1951).
Ablov A. V., Syrzova G. P., *Ž. obšč. chim.* 25, 1304 (1955).
474. Martini A., *Mikrochemie* 7, 30 (1929).
475. Tougarinov B., *Ann. soc. sci. Bruxelles B* 50, 145 (1930); *ref. Chem. Zbl.* 1931, I, 1321.
Okáč A., Čelechovský J., *Chem. listy* 43, 7 (1949).
476. Korenman I. M., *Mikrochemie* 9, 223 (1931).
477. Gillis J. a spol., *Mikrochim. Acta* 3, 244 (1953).
478. Ferguson R. C., Banks C. V., *Anal. Chem.* 21, 1320 (1949); 23, 1486 (1951).
479. Feigl F., *Ber. B* 57, 758 (1924).
480. Rollet A. P., *Compt. rend.* 183, 212 (1926).
481. Babko A. K., *Ž. anal. chim.* 3, 284 (1948).
Jacimirskij K. B., Grafova Z. M., *Ž. obšč. chim.* 23, 935 (1953).
Kuraš M., Ružička E., *Chem. listy* 45, 100 (1951).
Nadeždina L. S., Kovalenko P. N., *Ž. obšč. chim.* 24, 1734 (1954).
482. van Zijp C., *Pharm. Weekbl.* 72, 414 (1935); *ref. Chem. Zbl.* 1935, II, 1065.
483. Grossmann H., Schück B., *Ber.* 39, 3356 (1906); *Z. anal. Chem.* 47, 168 (1908).
484. Nevin W. M., *Anal. Chem.* 25, 1612 (1953).
485. Hahn F. L., *Mikrochemie* 8, 77 (1930).
486. Westland A. D., Beamish F. E., *Anal. Chem.* 26, 739 (1954).
487. Wöhler L., Metz L., *Z. anorg. Chem.* 138, 368 (1924).
488. Whitmore W. F., Schneider H., *Mikrochemie* 17, 279 (1935).
488a. Bankovskij V. F., Kul'berg L. M., *Izv. sekt. platiny* 29, 141, 149 (1955).

489. *Hirsch M.*, Chem. Ztg. 46, 390 (1922).
490. *Čugajev L. A.*, Compt. rend. 167, 235 (1918).
Busev A. I., Ž. anal. chim. 4, 49 (1949).
491. *Bardoděj Z.*, Chem. listy 48, 1870 (1954).
492. *Ogburn S. C.*, J. Am. Chem. Soc. 48, 2493, 2507 (1926).
493. *Ivanov V. N.*, Ž. fiz. chim. 50, I, 460 (1918); Rf. Chem. Zbl. 1923, IV, 135.
494. *Ayres G. H.*, *Maddin Ch. M.*, Anal. Chem. 26, 670 (1954).
495. *Ryan E. D.*, Analyst 75, 557 (1950); 76, 310, 731 (1951).
496. *Ryan E. D.*, Anal. Chem. 22, 599 (1950).
497. *Ryan E. D.*, Analyst 76, 167 (1951).
498. *Chlopin W.*, Izv. Inst. platin. metal. 4, 324 (1926); Rf. Chem. Zbl. 1926, II, 1672.
499. *Čugajev L. A.*, Izv. Inst. platin. metal. 7, 205 (1929); Rf. Chem. Zbl. 1930, I, 3169.
500. *Wöhler L.*, *Witzmann W.*, Z. anorg. Chem. 57, 323 (1908).
501. *Ayres G. H.*, *Quick Q.*, Anal. Chem. 22, 1403 (1950).
502. *Wunder M.*, *Thüringer V.*, Z. anal. Chem. 52, 101 (1913).
503. *Feigl F.*, Chemistry & Industry 16, 1161 (1938).
504. *Pierson G. G.*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 6, 437 (1934).
505. *Šeintsis O. G.*, Ž. prikl. chim. 8, 596 (1938); Rf. Chem. Zbl. 1939, I, 4507.
Wunder M., *Thüringer V.*, Z. anal. Chem. 52, 737 (1913).
506. *Schmidt W.*, Z. anorg. Chem. 80, 335 (1913).
507. *Schöntal R.*, Mikrochemie 24, 20 (1938).
508. *Voříšek J.*, *Vejdělek Z.*, Chem. listy 37, 50, 65, 91 (1943).
509. *Yoe J. H.*, *Overholser L. G.*, J. Am. Chem. Soc. 61, 2058 (1939); 63, 3224 (1941).
Yoe J. H., *Kirkland J. J.*, Anal. Chem. 26, 1335 (1954).
510. *Wagner A.*, Z. anal. Chem. 20, 349 (1881).
Ragg M., Chem. Ztg. 32, 630, 654, 677 (1908).
Dubský J. V., J. prakt. Chem. (2) 90, 61 (1914); (2) 93, 142 (1916).
511. *Callan T.*, *Henderson J. A.*, Analyst 54, 650 (1929).
512. *Levenson G. I. P.*, Analyst 73, 31 (1948).
513. *Sedivec V.*, *Vašák V.*, Chem. listy 45, 435 (1951).
- 513a. *Kovářík M.*, *Vuňš V.*, Z. anal. Chim. 147, 401 (1955).
Valcha J., Chem. zvesti 10, 368 (1956).
514. *Sedivec V.*, *Vašák V.*, Collection Trav. Chim. Tchécoslov. 15, 260 (1950).
515. *Oudemans A. C.*, Z. anal. Chem. 6, 129 (1867).
516. *Hahn F. L.*, *Leimbach G.*, Ber. 55, 3070 (1922).
517. *Feigl F.*, *Neuber F.*, Z. anal. Chem. 62, 369 (1923).
518. *Batalin A. K.*, Ž. anal. chim. 8, 182 (1953).
519. *Spacu G.*, Z. anal. Chem. 64, 330 (1924); 67, 27 (1926); 71, 185 (1927).
520. *Souchay P.*, Bull. soc. chim. France 1940, 787.
521. *Okáč A.*, *Čelechovský J.*, Chem. listy 45, 52 (1951).
522. *Montequi R.*, Rf. Chem. Zbl. 1927, I, 2453.
523. *Michal J.*, *Zýka J.*, Chem. listy 48, 915 (1954).
- 523a. *Diviš L.*, Chem. listy 46, 660 (1952).
- 523b. *Diviš L.*, *Škoda J.*, Chem. listy 46, 662 (1952); 48, 539 (1954).
- 523c. *Knop J.*, *Malcher J.*, Chem. obzor 14, 209 (1939).
524. *Okáč A.*, *Horák J.*, Chem. listy 49, 1402 (1955).
525. *Fischer H.*, Rf. Chem. Zbl. 1926 II, 620; Mikrochemie 8, 319 (1930).
526. *Knorre G.*, Ber. 20, 283 (1887).
Sarver L. A., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 10, 378 (1938).
527. *Berg R.*, Z. anal. Chem. 70, 341 (1927).

528. *Clarke S. G., Jones B.*, Z. anal. Chem. 81, 137 (1930).
Kolthoff I. M., J. Am. Chem. Soc. 52, 2222 (1930).
Babko A. K., Volkova A. I., Ž. obšč. chim. 22, 1108 (1952).
529. *Funk H., Ditt M.*, Z. anal. Chem. 93, 241 (1933).
530. *Rây P., Bose M. K.*, Z. anal. Chem. 95, 400 (1933).
531. *Šachkeldian A.*, Ž. prikl. chim. 2, 495 (1929); Rf. Chem. Zbl. 1929, II, 2230.
532. *Okáč A., Večeřa Z.*, Chem. listy 40, 211 (1946).
533. *Příbil R., Doležal J., Simon V.*, Chem. listy 47, 88 (1953).
534. *Stathis E. C.*, Anal. Chem. 20, 271 (1948).
535. *Velculescu A. J.*, Z. anal. Chem. 90, 111 (1932).
536. *Uzel R.*, Collection Trav. Chim. Tchécoslov. 2, 200 (1930).
537. *Mylius F.*, Z. anorg. Chem. 70, 203 (1911).
538. *Duval C., Fauconnier P.*, Mikrochim. Acta 3, 30 (1938).
539. *Doležal J., Beran P.*, Chem. listy 48, 618 (1954).
Stathis E. C., Gatos H. C., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 18, 801 (1946).
540. *Hynes W. A., Janowski L. K., Ransford J. E.*, Mikrochemie 35, 160 (1950).
541. *Popov M. A.*, Zavod. lab. 14, 105 (1948).
542. *Holzer H., Reif W.*, Z. anal. Chem. 92, 12 (1933).
543. *Carney R. J.*, J. Am. Chem. Soc. 34, 32 (1912).
544. *Schreiner H., Brantner H., Hecht F.*, Mikrochemie 36/37, 1056 (1951).
- 544a. *Mac Nevin W. M., Lee I. L.*, Anal. Chim. Acta 12, 544 (1955).
545. *Hála M.*, Zkoušení slitin drahých kovů. Praha 1946.
546. *Donau J.*, Mikrochemie 13, 165 (1933); 17, 174 (1935); Z. anal. Chem. 104, 257 (1936).
547. *Haber F., Jaenicke J.*, Z. anorg. Chem. 147, 156 (1925).
Haber F., Z. angew. Chem. 40, 303 (1927).
548. *Sandell E. B.*, Anal. Chem. 20, 253 (1938).
549. *Kul'berg L. M.*, Ukraj. chim. žurn. 8, 190 (1933); Rf. Chem. Zbl. 1936, I, 818.
550. *Kolthoff I. M., Hamer H.*, Pharm. Weekbl. 61, 1222 (1924); Rf. Chem. Zbl. 1925, I, 262.
551. *Rush R. M., Yoe J. H.*, Anal. Chem. 26, 1345 (1954); Anal. Chim. Acta 6, 526 (1952).
552. *Szebellédy L., Tanay S.*, Z. anal. Chem. 106, 342 (1936).
553. *Belcher R., Nutton A. J.*, J. Chem. Soc. 1951, 544.
- 553a. *Holzbecher Z.*, Chem. listy 49, 684 (1955).
554. *Geilmann W.*, Z. anorg. Chem. 155, 192 (1926).
555. *Noelting E., Binder F.*, Ber. 20, 3004 (1887).
Fischer B., Wimmer H., Ber. 20, 1581 (1887).
556. *Krumholz P., Hönel F.*, Mikrochim. Acta 2, 177 (1937).
557. *Pavelka F., Kolmer E.*, Mikrochemie 8, 277 (1930).
558. *Alimarin I. P., Archangelskaja V. N.*, Kačestvennyj polumikroanaliz. Moskva 1952.
559. *Majer Vl.*, Chem. listy 28, 228, 244 (1934).
560. *Norlander B. W.*, Ind. Eng. Chem. 19, 518 (1927).
561. *Stone J.*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 5, 220 (1933).
562. *Feigl F.*, J. Chem. Educ. 22, 344 (1945).
563. *Tananajev N. A.*, Z. anal. Chem. 82, 469 (1930).
564. *Lucena-Conde F.*, Mikrochemie 40, 8 (1952).
565. *Artmann P.*, Z. anal. Chem. 60, 81 (1921).
van Dalen E., van't Riet B., Anal. Chim. Acta 6, 101 (1952).
566. *Denigès G.*, Bull. soc. pharm. Bordeaux 68, 207 (1930); Rf. Chem. Zbl. 1931, II, 1168.
567. *Hovorka V., Diviš L.*, Rozpravy II. tř. České akademie 59, č. 22 (1949).
568. *Holzbecher Z.*, Chem. listy 45, 442 (1951).
569. *Malát M., Suk V.*, Sborník I. celostátní konference analyt. chemiků, Praha 1953, str. 156.

570. *Tananajev N. A.*, Z. anorg. Chem. 133, 372 (1924); Z. anal. Chem. 65, 362 (1924/25).
571. *Tananajev N. A.*, Z. anal. Chem. 98, 331 (1934).
572. *Jilek A., Brandstetr J.*, Chem. listy 48, 386 (1954).
573. *Trtílek J.*, Chem. obzor 8, 3 (1933).
574. *Schmidt E., Tornow E.*, Chem. Ztg. 56, 187 (1932).
575. *Porter L. E., Browning P. E.*, J. Am. Chem. Soc. 41, 1491 (1919), viz též úpravu Poluektova N. S., Mikrochemie 19, 248 (1935/36).
576. *Patrovský V.*, Chem. listy 47, 676, 1338 (1953).
577. *Lacroix S.*, Anal. Chim. Acta 2, 167 (1948).
578. *Heyrovský J.*, Chem. listy 19, 168 (1925).
579. *Martini A.*, Mikrochemie 6, 28 (1928).
- 579a. *Albrecht H. O.*, Z. phys. Chem. 136, 321 (1928).
580. *Poluektov N. S.*, Redkije metally 2, 41 (1933); Chem. Zbl. 1934, I, 3240.
581. *Wenger P., Rusconi Y.*, Helv. Chim. Acta 26, 2263 (1943).
582. *Feigl F.*, Spot Tests I. Amsterdam 1954, str. 149.
583. *Šeintsis O. G.*, Zavod. lab. 4, 1047 (1935); Z. anal. Chem. 109, 197 (1937).
584. *Sill C. W., Peterson H. E.*, Anal. Chem. 21, 1266 (1949).
585. *Mahr C.*, Z. anal. Chem. 115, 254 (1938).
586. *Jurany H.*, Mikrochemie 35, 310 (1950).
587. *Anderson J. R.*, Anal. Chem. 25, 108 (1953).
588. *Walter J. L., Freiser H.*, Anal. Chem. 26, 217 (1954).
589. *Alimarin I. P., Ivanov Emin N. B.*, Mikrochemie 21, 1 (1936).
590. *Komarovskij A. S., Poluektov N. S.*, Mikrochemie 18, 66 (1935).
591. *Schwarz R., Giese H.*, Ber. 63, 2428 (1930).
592. *Poluektov N. S.*, Mikrochemie 18, 48 (1935).
593. *Bévilard P.*, Mikrochemie 39, 209 (1952).
594. *Gillis J., Hoste J., Claeys A.*, Anal. Chim. Acta 1, 302 (1947).
595. *Browning P. E., Scott S. E.*, Am. J. Sci. 45, 13 (1917); 46, 663 (1918).
596. *Ivanov-Emin B. N.*, Zavod. lab. 13, 161 (1947).
597. *Feigl F.*, Chem. Ztg. 43, 861 (1919).
598. *Charlot G.*, Analyse qualitative 1949, str. 224.
599. *Gutzeit G.*, Helv. Chim. Acta 12, 713, 829 (1929).
600. *Ružička E.*, Chem. listy 47, 1014 (1953).
601. *Schmatolla O.*, Chem. Ztg. 25, 468 (1901).
Hahn F. L., Z. anal. Chem. 82, 113 (1930).
602. *Clark R. E.*, Analyst 61, 242 (1936); 62, 661 (1937); 82, 177 (1958); 83, 396 (1958).
603. *Kenyon C., Ovenston T. C.*, Nature 167, 727 (1951).
604. *Anderson J. R., Garnett J. L.*, Anal. Chim. Acta 8, 393 (1953).
605. *Portnov A. I.*, Ž. anal. chim. 9, 175 (1954).
606. *Tananajev N. A.*, Z. anorg. allgem. Chem. 167, 81 (1927).
607. *Schenk W.*, Ann. Chem. 363, 313 (1908).
608. *Denigès G.*, Précis de chimie analytique. Paris 1913.
609. *Trillat A.*, Compt. rend. 136, 1205 (1903).
610. *Ivanov V. N.*, Chem. Ztg. 38, 450 (1914).
611. *Schoorl N.*, Z. anal. Chem. 47, 209 (1908).
612. *Pavelka F.*, Mikrochemie 7, 301 (1929).
613. *Mahr C., Ohle H.*, Z. anorg. Chem. 234, 224 (1937).
Mahr C., Mikrochemie 26, 67 (1939).
614. *Kolthoff I. M.*, Pharm. Weekbl. 53, 1739 (1916); Z. anal. Chem. 88, 329 (1932).
615. *Batalin A. K.*, Ž. anal. chim. 5, 123 (1950).

616. *Dauvé M.*, Ann. chim. anal. [3] 10, 320 (1928).
617. *Sneed M. C.*, J. Am. Chem. Soc. 40, 187 (1918).
618. *Denigès G.*, Compt. rend. 171, 802 (1920).
619. *Gutzeit G.*, Pharm. Ztg. 24, 263 (1879).
620. *Winkler L. W.*, Z. angew. Chem. 30, 113 (1917).
621. *Vašák V.*, *Šedivec V.*, Chem. listy 46, 341 (1952); Sborník I. celostátní pracovní konference analytických chemiků, Praha 1953, str. 208.
622. *Jenšovský L.*, Chem. listy 42, 31 (1948).
623. *Bettendorf A.*, Z. anal. Chem. 9, 105 (1870).
624. *Bougault J.*, J. pharm. chim. [6] 15, 527 (1902).
625. *Njegovan V.*, Chem. Ztg. 45, 681 (1921).
626. *Eegriwe E.*, Z. anal. Chem. 70, 400 (1927).
Onishi H., *Sandell E. B.*, Anal. Chim. Acta 11, 444 (1954).
627. *Kuznecov V. I.*, Ž. anal. chim. 2, 179 (1947).
Popov N. A., Zavod lab. 14, 178 (1948).
628. *Jean M.*, Anal. Chim. Acta 11, 82 (1954).
629. Podle nepublikovaných pokusů M. Šimka.
630. *Feigl F.*, Mikrochemie 1, 74 (1923); Z. anal. Chem. 64, 41 (1924).
631. *Gillis J.*, *Hoste J.*, *Claeys A.*, Anal. Chim. Acta 1, 291 (1947).
Nazarenko V. A., *Lebedeva N. V.*, Ž. anal. chim. 10, 289 (1955).
632. *Dubský J. V.*, Chem. listy 34, 1 (1940).
633. *Léger E.*, Bull. soc. chim. France (2) 50, 91 (1888).
634. *Tommila E.*, Rf. Chem. Zbl. 1934, II, 643.
635. *Vanino L.*, *Treubert F.*, Ber. 31, 1118 (1898).
Tananajev N. A., *Tananajeva A. V.*, Ž. prikl. chim. 8, 1457 (1935).
Karaoglanov Z., Z. anal. Chem. 114, 81 (1938).
636. *Tananajev N. A.*, Z. anal. Chem. 105, 419 (1936).
637. *Mahr C.*, Z. anorg. Chem. 208, 313 (1932).
638. *Hagen K. S.*, Mikrochemie 15, 313 (1934).
639. *Ellms J. W.*, *Hauser S. T.*, Ind. Eng. Chem. 5, 915, 1030 (1913).
640. *Olszewski W.*, *Radestock H.*, Pharmaz. Zentralhalle 68, 733 (1927); Rf. Chem. Zbl. 1928, I. 382.
641. *Kolthoff I. M.*, Chem. Weekbl. 23, 203 (1926).
642. *Hovorka V.*, Anorganická kvalitativní analýsa, 1951, str. 163 (scriptum).
643. *Morandat J.*, *Duval Cl.*, Mikrochemie 35, 194 (1950).
644. *Pamfilov A.*, *Jofinov V.*, Chem. Ztg. 48, 541 (1924).
- 644a. *Sheal A. C.*, *Bailey P. S.*, Mikrochem. 33, 1 (1947).
645. *Hofmann K. A. a spol.*, Ber. 43, 2624 (1910).
646. *Hahn F. L.*, Z. angew. Chem. 39, 451 (1926).
Fedorova O. S., Ž. fiz. chim. 59, 265 (1927); Rf. Chem. Zbl. 1927, II, 1739.
647. *Baubygn H.*, Compt. rend. 125, 654 (1897).
648. *Denigès G.*, Compt. rend. 155, 721 (1912).
649. *Mason C. W.*, *Chamat E. M.*, Mikrochemie 4, 145 (1926).
650. *Uzel R.*, Čas. čs. lékár. 15, 143 (1935).
651. *Denigès G.*, Bull. soc. pharm. Bordeaux 81, 5 (1943).
652. *Brükl A.*, *Behr M.*, Z. anal. Chem. 64, 23 (1924).
653. *Gotlib A. L.*, Ž. prikl. chim. 11, 135 (1938).
654. *Vrtiš M.*, Rec. trav. chim. 44, 425 (1925).
Brauner B., *Kužma B.*, Ber. 40, 3362 (1907).
655. *Feigl F.*, *Uzel R.*, Mikrochemie 19, 133 (1935—36).

656. *Oveston T. C., Watson J. H.*, Analyst 79, 383 (1954).
657. *Nicloux M.*, Bull. soc. chim. biol. 12, 1326 (1930).
Winkler L. W., Ber. 21, 2843 (1888).
658. *Dubský J. V., Sobol A.*, Collection Trav. Chim. Tchécoslov. 3, 548 (1931).
659. *Fischer K.*, Angew. Chem. 48, 394, 776 (1935).
660. *Biltz W.*, Ber. 40, 2182 (1892).
661. *Lindner J.*, Ber. 55, 2025 (1922); 63, 949, 1123, 1396, 1672 (1930); Z. anal. Chem. 66, 305 (1925); Mikrochemie 31, 254 (1943).
662. *van Nieuwenburg C. J.*, Mikrochim. Acta 1, 71 (1937).
663. *Dietrich K. B., Conrad G.*, Z. angew. Chem. 44, 538 (1931).
664. *Baker B. B., Mc Nevin W. M.*, Anal. Chem. 22, 364 (1950).
665. *Kempf R.*, Z. anal. Chem. 89, 88 (1934).
666. *Schönbein C. F.*, J. prakt. Chem. 79, 67 (1859).
667. *Denigès G.*, Compt. rend. 211, 196 (1940).
668. *van Itallie L.*, Pharm. Weekbl. 75, 258, 1445 (1938).
669. *Kral H.*, Z. anal. Chem. 36, 696 (1897).
670. *Zuman P., Kabát M.*, Chem. listy 48, 368 (1954) a soukr. sdělení P. Zumana.
671. *Feigl F.*, Z. anal. Chem. 74, 369 (1928).
Metz L., Z. anal. Chem. 76, 347 (1929).
672. *Fischer E.*, Ber. 16, 2234 (1883).
673. *Lukas J.*, Chem. listy 26, 26 (1932).
674. *Rosenthaler L.*, Mikrochemie 5, 27 (1927).
675. *Bödecker C.*, Ann. Chem. 117, 193 (1861).
676. *Eegriwe E.*, Z. anal. Chem. 65, 182 (1924/25).
677. *Votoček E.*, Ber. 40, 414 (1907).
678. *Haber F., Braun F.*, Z. phys. Chem. 35, 84 (1900).
Böttger W., Thomä E., J. prakt. Chem. 147, 11 (1936).
679. *Sander A.*, Chem. Ztg. 39, 945 (1915).
680. *Hovorka V., Holzbecher Z.*, Rozpr. II. tř. České akademie 60, č. 15 (1950). Collection Trav. Chim. Tchécoslov. 15, 117 (1950).
681. *Miller A. D.*, Ž. anal. chim. 6, 71 (1951).
682. *Knorre G.*, Z. anal. Chem. 49, 469 (1910).
683. *Monnier A.*, Ann. chim. anal. 20, 237 (1916).
684. *Schmidt J., Hinderer W.*, Ber. 65B, 87 (1932).
685. *Lenz W., Richter E.*, Z. anal. Chem. 50, 537 (1911).
686. *Meunier J.*, Compt. rend. 163, 332 (1916).
687. *Hovorka V.*, Chem. listy 29, 73 (1935).
688. *Poluektov N. S.*, Mikrochemie 15, 32 (1934).
Peirce A. W., Z. anorg. Chem. 12, 409 (1896).
689. *Simon V., Grim V.*, Chem. listy 48, 1774 (1954).
690. *Hovorka V.*, Chem. listy 29, 203, 268 (1935).
691. *Jannasch P., Müller P.*, Ber. 31, 2388 (1898).
692. *Tomiček O.*, Bull. soc. chim. France 41, 1399 (1927).
693. *Fidler J.*, Chem. listy 46, 221 (1952).
694. *Ljung H. A.*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 9, 328 (1937).
695. *Falciola P.*, Ann. chim. appl. 17, 357 (1927).
696. *Berg R., Teitelbaum M.*, Mikrochemie, Emich Festschr. 23 (1930).
697. *Levine V. E.*, Rf. Chem. Zbl. 1926, II, 925.
698. *Schmidt E.*, Arch. Pharm. 252, 161 (1914); Rf. Chem. Zbl. 1914, II, 894.
699. *Fritsch R.*, Z. physiol. Chem. 104, 59 (1918).

700. Schulz F., Chem. Ztg. 35, 1129 (1911).
701. Hoste J., Anal. Chim. Acta 2, 402 (1948).
Hoste J., Gillis J., Anal. Chim. Acta 12, 158 (1955).
Cheng K. L., Anal. Chem. 28, 1738 (1956).
702. Chaleckij A. M., Pesin V. G., Ž. obšč. chim. 24, 133 (1954).
703. Toul F., Dostál K., Chem. listy 46, 132 (1952).
704. Šimek A., Chem. listy 25, 420 (1929).
705. Browning P. E., Am. J. Sci. 40, 349 (1915).
706. Clauder O. E., Z. anal. Chem. 89, 270 (1932).
707. Gutbier A., Ber. 34, 2724 (1901).
Lehner V., Kao C. H., J. Am. Chem. Soc. 47, 2454 (1925).
708. Štolba F., Z. anal. Chem. 11, 437 (1872).
709. Vřešťál J., Sborník celostát. pracovní konfer. analyt. chemiků, Praha 1953, 171.
Jílek A., Vřešťál J., Chem. zvesti 6, 497 (1952); 7, 33, 623 (1953).
Nielsch W., Gießer L., Z. anal. Chem. 145, 347 (1955).
710. Brukl A., Maximovič V., Z. anal. Chem. 68, 14 (1926).
711. Reith J. V., Bouwmann J. H., Pharm. Weekbl. 67, 475 (1930).
712. Curtius T., Yay R., J. prakt. Chem. (2) 39, 44 (1889).
713. Feigl F., Rec. trav. chim. 58, 471 (1939).
- 713a. Kul'berg L. M., Iljina T. S., Ukraj. chim. žurn. 21, 97 (1955).
714. Blom J., Ber. 59, 121 (1926).
715. Dané M., Bull. soc. chim. France (4) 9, 354 (1911); Rf. Chem. Zbl. 1911, I, 1763.
716. Griess P., Ber. 12, 426 (1879).
Ilosvay L., Bull. soc. chim. France (3) 2, 347 (1889).
Dubský J. V., Okáč A., Spisy přírodovědecké fakulty v Brně 83 (1927).
717. Hovorka V., Diviš L., Rozpravy II. tř. České akademie 59, č. 21 (1949).
718. Busch M., Ber. 38, 858 (1905).
719. Ingold C. K., J. Chem. Soc. 1933, 1120.
Sidgwick N. V., J. Chem. Soc. 1937, 694.
Warren F. L., J. Chem. Soc. 1938, 1100.
720. Pesez M., J. pharm. chim. 29, 460 (1939).
721. Malychin F., Chem. listy 35, 305 (1941).
722. Murty G., Gopalarao G., Z. anorg. Chem. 231, 298 (1937).
723. Werr F., Z. anal. Chem. 109, 81 (1937).
724. Vagi S., Z. anal. Chem. 66, 14, 101 (1925).
725. Kersting R., Ann. Chem. 125, 254 (1863).
726. Sommer F., Pincas H., Ber. 48, 1963 (1915).
727. Baumgarten P., Marggraff I., Ber. 63, 1019 (1930).
728. Wadelin C., Mellon M. G., Anal. Chem. 25, 1668 (1953).
729. Maksimova N. V., Kozlovskij M. T., Ž. anal. chim. 2, 353 (1947).
730. Feigl F., Z. anal. Chem. 61, 454 (1922); 77, 299 (1929).
731. Riegler E., J. Chem. Soc. 108, II, 368 (1915).
732. Bell R. D., Davis E. A., J. Biol. Chem. 44, 55 (1920).
Martland M., Robinson R., J. Chem. Soc. 126, II, 626 (1924).
733. Pouget I., Chouchak D., Bull. soc. chim. France (4) 5, 104 (1909).
734. Grégoire A., Bull. soc. chim. Belg. 29, 253 (1920); Rf. Chem. Zbl. 1920, IV, 496.
735. Mueller J., J. prakt. Chem. 95, 53 (1917).
736. Auger V., Wang J., Mikrochem. Acta 3, 24 (1938).
737. Kolthoff I. M., Z. anal. Chem. 57, 14 (1918).
738. Francis C. K., Connel W. B., J. Am. Chem. Soc. 35, 1624 (1913).

- 738a. Kolthoff I. M., Z. anal. Chem. 63, 188 (1923).
739. Barnebey O. L., J. Am. Chem. Soc. 36, 1092 (1914).
740. Rosenthaler L., Rf. Chem. Zbl. 1922, IV, 1124.
- 740a. Moir J., Chem. News 102, 17 (1910).
741. Hynes W. A., Janovský L. K., Mikrochemie 23, 1 (1937—38).
742. Podle nepublikovaných prací s M. Šimkem.
743. Spacu G., Bull. Soc. Stiinte, Cluj 1, 302 (1922); Rf. Chem. Zbl. 1922, IV, 735.
744. Kolthoff I. M., Mikrochemie 8, 176 (1930).
745. Čelechovský J., Chem. listy 48, 391 (1954).
746. Dalen E., Vries G., Anal. Chim. Acta 4, 235 (1950).
747. Němejc A., Chem. listy 32, 361 (1938).
748. Hahn F., Compt. rend. 197, 762 (1933).
749. Daube F., Ber. 3, 609 (1870).
Vaubel W., Bartelt E., Chem. Ztg. 29, 629 (1905).
750. Zorkin F. P., Ž. prikl. chim. 9, 1505 (1936).
Hatcher J. T., Wilcox L. V., Anal. Chem. 22, 567 (1950).
571. Ellis G. H. et alii, Anal. Chem. 21, 1345 (1949).
Brewster D. A., Anal. Chem. 23, 1809 (1951).
752. Thilo E. a spol., Z. anorg. allg. Chem. 1949—1959.
753. White Ch. E., Weissler A., Busker D., Anal. Chem. 19, 802 (1947).
White Ch. E., Hoffman D. E., Anal. Chem. 29, 1105 (1957).
754. Jewsbury A., Osborn G. H., Anal. Chim. Acta 3, 481 (1949).
755. Neelakontam K., Rangaswami S., Proc. Indian Acad. Sci 17 (1943).
756. Neelakontam K., Bamachandra L., Proc. Indian Acad. Sci 16 (1942).
757. Jureček M., Jenik J., Chem. listy 48, 1771 (1954).
758. Damour A., Compt. rend. 43, 976 (1857).
Krüger D., Tschirsch E., Ber. 62, 2776 (1929); 63, 826 (1930); Mikrochemie 8, 218 (1930).
759. Bayer A., Drewsen V., Ber. 15, 2856 (1882).
Feigl F., Sanchez J. V., Zappert R., Mikrochemie 17, 165 (1935).
760. Feigl F., Frehden O., Mikrochemie 18, 272 (1935).
761. Egrive E., Z. anal. Chem. 89, 121 (1932).
762. Žarovskij F. G., Pilipenko A. T., Zavod. labor. 1958, 1192.
763. Suter H. A., Suter P. H., Mikrochim. Acta 1956, 1136.
764. Ziegler M., Glemser O., Mikrochim. Acta 1956, 1152.
765. Ebel J. P., Colas J., Busch M., Bull. soc. chim. France 1955, 1087.
766. Kato T. aj., Jap. Analyst, 4, 84 (1955); Rf. Z. anal. Chem. 150, 286 (1956).
767. Wendlandt W. W., Bryant J. M., Chemist-Analyst 44, 52 (1955).
768. Duval C., Tran Ba Loc, Mikrochim. Acta 1956, 458.
769. Barlot J., Mikrochim. Acta 1956, 179.
770. Sogani N. C., Rhattacharya S. C., Anal. Chem. 28, 81, 1616 (1956); 29, 397 (1957).
771. Kul'berg I. M., Vorzova L. D., Ukraj. chim. žur. 22, 100 (1956).
772. Kuznecov V. I., Budanova L. M., Matrosova T. V., Zavod. labor. 1956, 406.
773. Flaschka H., Sadek F., Z. anal. Chem. 150, 339 (1956).
774. Crummet W. B., Anal. Chem. 28, 410 (1956).
775. Alimarin I. P., Koreneva V. V., Zavod. labor. 1956, 402.
776. Kreškov A. P. aj., Ž. anal. chim. 8, 306 (1953).
777. Suter H. A., West P. W., Anal. Chim. Acta 13, 501 (1955).
778. Bažant V., Chvalovský V., Rathouský J., „Silikony“, Praha 1954.
779. Almássy Gy., Acta Chim. Hung. 7, 245, 325 (1955).
780. Berg F. W., Senn W. L., Anal. Chem. 27, 1255 (1955).

781. *Omishi H.*, Anal. Chem. 27, 832 (1955).
782. *Kul'berg L. M., Cugrejeva N. V.*, Učenyje zapiski, Saratov 30, 203 (1952).
783. *Šub N. S.*, Ž. anal. chim. 11, 251 (1956).
784. *Žarovskij F. G.*, Ukraj. chim. žur. 22, 232 (1956).
785. *Cueilleron J., Charret M.*, Bull. soc. chim. France 1956, 800.
786. *Syrokonskij V. S., Prošenkova N. N.*, Ž. anal. chim. 2, 247 (1947).
787. *Szabo Z.*, Phys. Rewiev. 76, 147 (1949).
788. *Ricca B., Faraone G.*, Gaz., 76, 78 (1946).
789. *Schlesinger H. J., Walkenburgh H. B.*, J. Am. Chem. Soc. 53, 1212 (1931).
790. *Dupuis Th.*, Mikrochim. Acta 1956, 1415.
791. *Keggin, Miles*, Nature 137, 577 (1936).
Davidson, J. Chem. Educ. 14, 238, 277 (1937).
792. *Milburn R. N., Vosburgh W. C.*, J. Am. Chem. Soc. 77, 1352 (1955).
793. *Sundaram A. N., Sandell E. B.*, J. Am. Chem. Soc. 77, 855 (1955).
794. *Bovy R., Duyckaerts G.*, Anal. Chim. Acta 11, 134 (1954).
795. *Benedict J., Schumb W., Coyell C.*, J. Am. Chem. Soc. 76, 4765 (1954);
Larsen E., Wang P., J. Am. Chem. Soc. 76, 6223 (1954).
796. *Kakihana H.*, Mikrochim. Acta 1956, 682.
797. *Burstall F. H. aj.*, J. Am. Chem. Soc. 1950, 516.
798. *Sommer G.*, Z. anal. Chem. 151, 336 (1956).
799. *Janák J.*, Chem. listy 47, 817 (1953) a násl.
800. *Data S. K.*, J. Indian Chem. Soc. 33, 257 (1956).
801. *Vlček A.*, Chem. listy 50, 1072 (1956).
802. *Čuta F., Ksandr Z., Hejtmánek M.*, Chem. listy 50, 1064 (1956).
803. *Gayer K. H., Garret A. B.*, J. Am. Chem. Soc. 71, 2973 (1949).
804. *Jena P. K., Prasad B.*, J. Indian Chem. Soc. 33, 122 (1956).
805. *Briton H. T. S.*, J. Chem. Soc. 1925, 2116.
806. *Körbl J., Přibil R.*, Chem. listy 50, 236 (1956).
Körbl J., Mikrochim. Acta 1956, 1705.
807. *Körbl J.*, Chem. listy 49, 858 (1955);
Šatava V., Körbl J.: Chem. listy 51, 27 (1957).
808. *Jureček M., Jeník J.*, Chem. listy 48, 1771 (1954);
Jureček M., Mikrochim. Acta 1955, 1088;
Jureček M., Nepraš M., Mikrochim. Acta 1956, 1762.
809. *Okáč A., Vrchlabský M.*, Chem. listy 50, 2042 (1956).
810. *Večeřa M., Spěvák A.*, Chem. listy 50, 765 (1956).
811. *Roth H.*, Mikrochemie 36, 379 (1951).
812. *Liška M.*, Chem. zvesti 10, 343 (1956).
813. *Ruf E.*, Z. anal. Chem. 151, 169 (1956).
814. *Meloche V. W., Kalbus L.*, Anal. Chem. 28, 1047 (1956).
815. *Souchay P., Lourijsen M.*, Bull. soc. chim. France 1956, 893.
816. *Vašák V.*, Chem. listy 50, 1116 (1956).
817. *Kuznecov V. I., Bankovskij J. A., Jeviš A. F.*, Ž. anal. chim. 13, 267 (1958).
818. *Ahrens L. H.*, Wavelength Tables, Cambridge 1951.
Gerlach W., Riedel E., Die chemische Emissionsspektralanalyse III. Tabellen, Leipzig 1942.
Harrison G. R., Wavelength Tables, New York-London 1939.
Kalinin S. K., Marzuvanov V. L., Fajn J. E., Spektralnye linii dlja analiza mineralnogo sirja, Alma-Ata 1957.
Kayser H., Ritschel R., Tabelle der Hauptlinien der Linienspektren aller Elemente, Leipzig 1939.

818. *Löwe F.*, Atlas der Analysenlinien der wichtigen Elemente, Dresden-Leipzig 1936.
Saidel A. N., Prokofjev V. K., Raiski S. M., Spektraltabellen, Berlin 1935.
Smith D. M., Visual Lines for Spectrum Analysis, London 1928.
Twyman F., Smith D. M., Wavelength Tables for Spectrum Analysis, London 1931.
819. *Kokar N. P.*, Osnovy kačestvennogo chimičeskogo analiza, Izd. Charkovskogo universiteta, 1955.
820. *Lapin L. N., Reis N. V.*, Ž. anal. chim. 13, 426 (1958).
Turkington R. W., Tracy F. N., Anal. Chem. 30, 1699 (1958).
821. *Alber A.*, Mikrochemie 14, 234 (1933/34).
822. *Vlček A. A.*, Tabulky půlvlnových potenciálů anorganických depolarisátorů, Praha 1956.
823. *Sand H. J. S.*, Analyst 55, 309 (1930).
824. *Okáč A., Sommer L.*, Chem. listy 48, 1137 (1954).
825. *Sommer L.*, Chem. listy 48, 1151 (1954).
826. *Smoler I., Štátný J.*, Věstník Čs. akademie zeměd. 9, 599 (1933).
827. *Okáč A., Smolik L.*, Bodenkundliche Forschungen 8, 206 (1944).
828. *Heyrovský J.*, Chem. listy 43, 149 (1949).
829. *Cvet M. S.*, Chromatografičeskij adsorbcionnyj analiz, Moskva 1946.
830. *Rjabčikov D. I., Terenteva J. A.*, Uspechi chim. 24, 260 (1955).
831. *Bent H. E., French C. L.*, J. Am. Chem. Soc. 63, 568 (1941).
Edmonds S. M., Birnbaum N., J. Am. Chem. Soc. 63, 1471 (1941).
Gould R. K., Vosburgh W. C., J. Am. Chem. Soc. 64, 1636 (1942).
832. *Nemodruk A. A.*, Ž. anal. chim. 14, 260 (1959).
833. *Turkevič N. M., Belič V. F.*, Ž. anal. chim. 11, 180 (1956).
834. *Berg R.*, J. prakt. Chem. 115, 178 (1927).
835. *Cohn W. E., Parker W., Tompkins E. R.*, Nucleonics 3, 22 (1948).
836. *Schwarzenbach G., Gübeli O., Züst H.*, Chimia 12, 84 (1958).
837. *Sanzoni B.*, Chem. Technik 10, 580 (1958).
838. *Kraus K. A., Moore G. E.*, J. Am. Chem. Soc. 75, 1457, 1460 (1953).
839. *Steel A. E.*, Nature 173, 315 (1954).
840. *Friedlander G., Kennedy J. W.*, Introduction to Radiochemistry, New York, 1949; *Wahl A. C., Bonner N. A.*, Radioactivity applied in Chemistry, New York 1951; *Baranow W. I.*, Radiometria, Moskva, 1955; *Wasiljev V. G.*, Primenenije metoda mečennych atomov v chimii, Moskva 1955; *Spicyn V. I.*, Metody práce s radioaktivními indikátory, Praha 1957.
841. *Davidson D.*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 12, 40 (1940).
842. *Hahn F. L.*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 17, 199 (1945).
843. *Wilson D. W., Wilson C. L.*, J. Chem. Soc. 1939, 1956.
844. *Rudnev N. A.*, Ž. anal. chim. 12, 433 (1957).
845. *de Nardo L. U.*, Compt. rend. 188, 563 (1929).
846. *Pietsch R.*, Mikrochim. Acta 1956, 1490.
847. *Beck G.*, Mikrochim. Acta 1956, 1495.
848. *Vřešťál J.*, Disertace, Brno 1956. Collection Czechoslov. chem. Commun. 25, 443 (1960).
849. Podle pokusů J. Horáka.
850. *Banerjee G.*, Naturwiss. 7, 177 (1955).
851. *Moeller T., Tecotzky M.*, Anal. Chem. 27, 1056 (1955).
852. *Milton R. F., Chivers J. E.*, Analyst 72, 43 (1947).
853. *Willard H. H., Horton C. H.*, Anal. Chem. 22, 1190 (1950).
854. *Busew A. I., Shur.* anal. chim. 4, 234 (1949).
855. *Lukin A. M., aj.*, Sbornik rabot laborat. Instituta, Moskva, 1956, 1, 10.
856. *Alimarin I. P., Stepanjuk E. I.*, Zavod. labor. 1956, 1149.

857. Alimarin I. P., Rudnev N. A., Guseva L. J., *Primenenije mečennych atomov v analitičeskoj chimii*, Moskva 1955.
858. Alimarin I. P., Burova T. A., *Ž. prikl. chim.* 18, 289 (1945).
859. Ziegler M., Glemser O., Petri M., *Z. anal. Chem.* 153, 415 (1956).
860. Zajkovskij F. V., *Ž. anal. chim.* 11, 553 (1956).
861. Ziegler M., Glemser O., Petri M., *Z. anal. Chem.* 153, 241 (1956).
862. Stipanits P., Hecht F., *Z. anal. Chem.* 152, 185 (1956).
863. West P. W., Mc Coy T. C., *Anal. Chem.* 27, 1820 (1955).
864. Deckert W., *Z. anal. Chem.* 150, 421 (1956); 153, 189 (1956).
865. Lukin A. M., Zavarichina G. B., *Ž. anal. chim.* 11, 393 (1956).
866. Lederer M., Kerbes S., *Anal. Chim. Acta* 12, 142 (1955); 15, 226 (1956).
867. Sozzi J. A., Niederl J. B., *Mikrochim. Acta* 1956, 1512.
868. Feigl F., *Z. anal. Chem.* 152, 52 (1956).
869. Hahn F. L., Likhans R., *Z. anal. Chem.* 149, 172 (1956).
870. Das J., Nanda C., Patnaik D., *J. Indian Chem. Soc.* 33, 243, 559 (1956).
871. Korabehnik R. K., *Zavod. labor.* 1956, 1297.
872. Alimarin I. P., Sincevič E. P., *Zavod. labor.* 1956, 1276.
873. Alimarin I. P., Fried B. I., *Mikrochemie* 23, 17 (1937).
874. Babkin M. P., *Ž. anal. chim.* 11, 503 (1956).
875. Taimni I. K., Manohar Lal, *Anal. Chim. Acta* 17, 367, 372 (1957); 21, 105 (1959).
876. Kyrš M., Zvjagincev O. E., *Ž. neorgan. chim.* 3, 2582 (1958); 4, 227 (1959).
877. Bokije G. B., Bacanova S. S., *Vestnik Moskovskogo gosudar. universiteta* 1952—1955.
878. Okáč A., Hnilíčková M., *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* 25, 68 (1960).
879. Belcher R., Weisz H., *Mikrochim. Acta* 1956, 1847; 1958, 571.
880. Martell A. E., Calvin M., *Chemistry of the Metal Chelate Compounds*, New York 1953.
881. Schewket O., *Biochem. Ztschr.* 224, 329 (1930).
882. Lassaigne, *Compt. rend.* 16, 387 (1843).
883. Delépine M., *Bull. soc. chim. France* 1940, M 905.
884. Jureček M., Mužik F., *Chem. listy* 44, 165 (1950).
Piccard, de Montmollin, Helv. Chim. Acta 6, 1020 (1923).
885. Callahan C. M., Fernelius W. C., Block B. P., *Anal. Chim. Acta* 16, 101 (1957).
886. Majumdar A. K., Chakrabarty M. M., *Z. anal. Chem.* 154, 262 (1957); 165, 100 (1959).
887. Tourky A. R., Issa I. M., Hewaidy I. F., *Anal. Chim. Acta* 16, 151 (1957).
888. Meier J., Schwarzenbach G., *Chimia* 12, 328 (1948).
889. Berger W., Elvers H., *Z. anal. Chem.* 154, 114 (1957).
890. Reeve W., Christoffel I., *Anal. Chem.* 29, 102 (1957); 31, 1066 (1959).
891. Tananajev N. A., Rukša N. P., Verchorubova A. N., *Ž. anal. chim.* 3, 271 (1948).
892. Sommer L., Hnilíčková M., *Chem. listy* 50, 1573, 1580 (1956).
893. Černý P., *Chem. listy* 51, 735 (1957).
894. Vanag G. J., Mackanova M. A., *Ž. anal. chim.* 12, 149 (1957).
895. Rüdorff W., Brodersen K., *Z. anorg. allg. Chem.* 270, 145 (1952).
896. Lukin A. M. *af.*, *Sověščanije po primeneniju organ. reagentov*, Moskva, 1956.
Lukin A. M., Zavarichina G. B., *Ž. anal. chim.* 13, 66 (1958).
Karanovič G. G., Jonova L. A., Podolskaja B. L., *Ž. anal. chim.* 13, 439 (1958).
897. Kovařík M., Moučka M., *Anal. Chim. Acta* 16, 249 (1957).
898. Calzolari C., Donda A., *Ann. chim. Roma* 44, 280 (1954); *Rf. Chem. Abstr.* 49, 4446 (1955).
899. Seaborg G. T., Wahl A. C., *J. Am. Chem. Soc.* 70, 1128 (1948).
900. Okáč A., Šimek M., *Chem. listy* 52, 1903, 2285 (1958).
901. Schönberg A., Urban W., *Ber.* 67 B 1999 (1934).
902. Allen K., Furman N. H., *J. Am. Chem. Soc.* 54, 4625 (1932).

903. *Siegbahn M.*, Spektroskopie de Röntgenstrahlen, 2. vyd., Berlin 1931.
904. *Martinek J., Hovorka V.*, Chem. listy 50, 1450 (1956).
905. *Weisz H.*, Mikrochim. Acta 1956, 667; Analyst 82, 132 (1957).
906. *Osnova S. P., Dimitrijevič V. E.*, Ž. anal. chim. 13, 503 (1958).
907. *Ziegler M., Glemser O.*, Z. anal. Chem. 149, 101 (1955).
908. *Nielsch N.*, Mikrochim. Acta 1954, 532.
909. *Feigl F., Gentil V., Goldstein D.*, Anal. Chim. Acta 9, 393 (1953).
910. *Crouthamel C. E.*, Anal. Chem. 29, 1756 (1957).
911. *Petrů F., Procházka V., Hájek B.*, Chem. listy 51, 672 (1957).
912. *Štěrbá-Böhm J.*, Chem. listy 7, 336, 380 (1913).
913. Société Chimique de France, Classification périodique des éléments (1957).
914. *Alimarin I. P., Zolotov J. A.*, Uspechi chimii 26, 625 (1957).
915. *Metz Ch. F.*, Anal. Chem. 29, 1748 (1957).
916. *Milsted J.*, Nature 180, 1012 (1957).
917. *Yoe J. H., Koch H. J.*, Trace Analysis, New York 1957.
918. *Kuznecov V. I.*, Ž. anal. chim. 7, 226 (1952).
919. *Weisz H.*, Mikrochim. Acta 1956, 1227.
920. *Peškova V. M., Gromova M. I.*, Vestnik Moskov. universiteta 7, 85 (1952).
921. *Krölunke F.*, Ber. 60, B 527 (1927).
922. *Feigl F.*, Tüpfelreaktionen, Leipzig 1938, str. 88, 89.
923. *Brenneis H. J.*, Mikrochemie 9, 385 (1931).
924. *Čerkesov A. I., Busev A. I.*, Ž. anal. chim. 12, 268 (1957).
925. *Rjabčikov D. L., Lazarev A. I.*, Ž. anal. chim. 10, 228 (1955).
926. *Berman S. S., Beamish F. E., McBryde W. A.*, Anal. Chim. Acta 15, 363 (1956).
927. *Westland A. D., Beamish F. E.*, Anal. Chem. 27, 1776 (1956).
928. *Newel G. F.*, J. Chem. Phys. 24, 1049 (1956).
929. *Wolf L., Massonne J.*, Chem. Technik 10, 290 (1958); J. prakt. Chem. 3, 178 (1956); 5, 14, 21 (1957).
930. *Wolf L., Stather D.*, J. prakt. Chem. 2, 329 (1955).
931. *Kuznecov V. I.*, Ž. anal. chim. 2, 181 (1947).
932. *Almássy Gy., Desző I., Szell T.*, Acta Chim. Hung. 14, 241 (1958).
933. *Okáč A., Horák J.*, Collection czechoslov. chem. Commun. 22, 322 (1957).
934. *Počínok Ch. N., Počínok V. J.*, Ž. anal. chim. 4, 244 (1949).
935. *Blom J.*, Biol. Z. 194, 385 (1928).
936. *Rieck G. R.*, Einführung in die Massenspektroskopie, Berlin 1956.
937. *Clark R. E., Tamale-Szali Ch. E.*, Analyst 84, 16 (1959).
938. *Dömgens E.*, Z. anorg. allg. Chem. 253, 337, 345 (1947).
939. *Kalvoda R.*, Chem. listy 51, 696 (1957).
- Kemula V., Kublik Z.*, Anal. Chim. Acta 18, 104 (1958).
940. Podle pokusů J. Toulá.
941. *Cazenave P.*, Compt. rend. 131, 346 (1900); Chem. Zbl. 1901, II. 682.
942. *Chimičeskije reaktivy. Trest sojuzreaktiv*, Moskva 1959.
943. *Barnes R. B. a spol.*, Infrared Spektroskopy, New York 1944.
- Herzberg G.*, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, New York 1946.
944. *Bhagavantam S.*, Scattering of Light and the Raman Effect, Broocklyn, New York 1942.
945. *Danckwort P. W.*, Lumineszenzanalyse im filtrierten ultravioletten Licht, Leipzig 1949.
- Holzbecher Z.*, Luminescenční analýsa, Praha 1957.
946. *Jánošíková V., Jánošík J., Kovařík M.*, Chem. analit. (Warszawa) 4, 399 (1959).
947. *Krüger G., Thilo E.*, Z. anorg. allg. Chem. 308, 242 (1961).
948. *Alimarin I. P., Petrikova M. N.*, Neorganičeskij ultramikroanaliz. Moskva 1960.

949. *Sommer L.*, Chim. Acta Hung. 1961 (v tisku).
950. *Sommer L., Hnilíčková M.*, Collection Czechoslov. Chem. Communs. 22, 1432 (1957).
951. *Karaoglanov Z.*, Z. anorg. allg. Chem. 229, 313 (1936).
952. *Vrchlabský M., Okáč A.*, Collection Czechoslov. Chem. Communs. 1961 (v tisku).
953. *Vrchlabský M., Okáč A.*, Collection Czechoslov. Chem. Communs. 1961 (v tisku).
954. *Kerr J. R. W.*, Analyst 85, 867 (1960).
955. *Williams K. T., Wilson J. R.*, Anal. Chem. 33, 244 (1961).
956. *Covington L. C., Miles M. J.*, Anal. Chem. 28, 1728 (1956).
957. *Zolotuchin V. K.*, Ž. anal. chim. 11, 508 (1956).
958. *Kaličenko L. P., Strachov N. P., Kaliničenko I. I.*, Zavod. labor. 24, 22 (1958).
959. *Bussmann A.*, Z. anal. Chem. 148, 413 (1955).
960. *Kuznecov V. I., Budanova L. M., Nenaševa L. A.*, Zavod. labor. 24, 1053 (1958).
961. *Goldstein D., Stark-Mayer C.*, Anal. Chim. Acta 19, 437 (1958).
962. *Okáč A., Vrchlabský M.*, Sdělení na III. analyt. konferenci v Praze 1958.
963. *Weisz H.*, Mikrochim. Acta 1959, 29.
964. *Egriwe E.*, Z. anal. Chem. 76, 438 (1929).
- Jones W. F.*, Mikrochim. Acta 1959, 544.
965. *Berg L.*, Oester. Chem. Ztg. 60, 99 (1959).
966. *Meloche C., Vrátný F.*, Anal. Chim. Acta 20, 415 (1959).
967. *Babko A. K., Jeremenko O. M.*, Ž. anal. chim. 13, 206 (1958).
968. *Garnett J. L., Lock L. C.*, Anal. Chim. Acta 17, 351 (1957).
969. *Lukjanov V. F., Savoin S. B., Nikolskaja I. V.*, Zavod. labor. 1959, 1156.
970. *Bieber B., Večeřa Z.*, Chem. listy 52, 439 (1958).
971. *Marz E.*, Z. anal. Chem. 166, 417 (1959).
972. *Bergstresser K. S.*, Anal. Chem. 29, 532 (1957).
973. *Strocchi P. M., Rebora P.*, Z. anal. Chem. 169, 1 (1959).
974. *Sotnikov V. S., Alimarin I. P.*, Naučnyje dokl. vyššej školy (chimia) 1959, 296.
975. *Alimarin I. P., Cee Jun-san*, Ž. anal. chim. 14, 574 (1959).
976. *Sant S. B., Sant R. B.*, Anal. Chim. Acta 21, 221 (1959).
977. *Baiulescu Ch., Turcu L.*, Anal. Chim. Acta 21, 33 (1959).
978. *Alimarin I. P., Borzenkova N. I.*, Vestnik Moskovskogo universiteta 1958, 191.
979. *Rai R.*, J. Indian Chem. Soc. 33, 657 (1956).
980. *Ablöv A. V., Konunova-Frid C. B.*, Ž. neorgan. chim. 4, 578 (1959).
981. *Almássy Gy., Végvári M.*, Acta Chim. Hung. 20, 243 (1959).
982. *Jacimírskij K. B., Rigin V. I.*, Ž. anal. chim. 13, 112 (1958).
983. *Bartušek M., Okáč A.*, Collection Czechoslov. Communs. 26, 52, 883 (1961); Z. anal. Chem. 178, 198 (1960).
984. Podle pokusů J. Toula.
985. *Yoe J. H., Harwey Jr. A. E.*, J. Am. Chem. Soc. 70, 648 (1948).
- Liang Shu-Chuan, Li Min-Sheng*, Science Record 3, 79 (1959).
986. *Feigl F., Goldstein D.*, Analyst 81, 709 (1956).
987. *Yoe J. H., Wingfield H. C.*, Anal. Chim. Acta 14, 446 (1956).
- Steele E. L., Yoe J. H.*, Anal. Chim. Acta 20, 205 (1959); Anal. Chem. 29, 1622 (1957).
988. *Knight S. B. a spol.*, Anal. Chem. 29, 571 (1957).
989. *Banks C. V., O'Laughlin J. W.*, Anal. Chem. 29, 1412 (1957).
990. *Peškova V. M., Šlenskaja V. I., Raševskaja A. I.*, Izv. sekt. platiny 1955, č. 32, 60.
991. *Ziegler M., Glemser O.*, Mikrochim. Acta 1956, 1152.
992. *Buddhadey Sen*, Anal. Chem. 31, 881 (1959).
993. *Kolthoff I. M., Lingane J. J.*, Mikrochem. Molisch Festschr. 274 (1936).
994. *Bankovskis J. A., Jeviš A. F.*, Ž. anal. chim. 13, 643 (1958).

995. *Papafil E. a spol.*, Anal. Stiint. Univ. Iasi 1955, 287; Rf. Z. anal. Chem. 158, 282 (1957).
996. *Jakubke D.*, Z. anal. Chem. 160, 6 (1958).
997. *Berg E. W., Day M. C.*, Anal. Chim. Acta 18, 578 (1958).
998. *Haywood L. J., Sutchiffe P.*, Analyst 81, 651 (1956).
999. *Dutta R. L.*, J. Indian Chem. Soc. 33, 389 (1956).
1000. *Hartkamp H.*, Naturwiss. 45, 211 (1958); Z. anal. Chem. 170, 399 (1958).
1001. *Bähr G., Thiele D.*, Chem. Technik 10, 420 (1958).
1002. *Platte J. A., Marcy V. M.*, Anal. Chem. 31, 1226 (1959).
1003. *Maier R. H., Kuykendall J. R.*, Chemist Analyst 47, 4 (1958).
1004. *Coursier J., Huré J., Platzer R.*, Anal. Chim. Acta 13, 379 (1955).
1005. *Poluektov N. S., Kiseleva N. K.*, Ž. anal. chim. 13, 555 (1958).
1006. *Nazarenko V. A., Vinkoveckaja S. J.*, Ž. anal. chim. 13, 327 (1958).
1007. *Rašilova N. I.*, Ž. anal. chim. 13, 545 (1958).
1008. *Večeta M.*, Mikrochim. Acta 1958, 12.
1009. *Siewert A., Hermsdorf A.*, Z. anorg. Chem. 34, 3 (1921).
Caldas A., Gentil V., Talanta 2, 220 (1959).
1010. *Hillebrandt A., Hoste J.*, Anal. Chim. Acta 18, 569 (1958).
Burton J. D., Riley J. P., Mikrochim. Acta 1959, 586 a j.
1011. *Nagy Z., Pólyik E. N.*, Acta Chim. Hung. 16, 9 (1958).
1012. *Ružička E.*, Chem. listy 52, 1716 (1958).
1013. *Siewert A.*, Mikrochim. Acta 1958, 814.
1014. *Coyle C. F., White C. E.*, Anal. Chem. 29, 1486 (1957).
1015. *Feigl F., Aramali J. R.*, Anal. Chem. 30, 1148 (1958).
1016. *Dixon B. E., Hands G. C., Bartlett A. F.*, Analyst 83, 199 (1958).
1017. *Robinson J. W., West P. W.*, Mikrochem. Journ. 1, 93 (1957).
1018. *Quinby O. T., McCune H. W.*, Anal. Chem. 29, 248 (1957).
1019. *Stoljarov K. P., Grigorjev N. N.*, Ž. anal. chim. 14, 71 (1959).
1020. *Nazarenko V. A., Lebedeva N. V.*, Ž. anal. chim. 10, 289 (1955).
1021. *Sotnikov V. S., Alimarin I. P.*, Ž. anal. chim. 14, 710 (1959).
1022. *Wickert K., Jaap E.*, Z. anal. Chem. 145, 338 (1955).
1023. *Babko A. K., Ševčenko L. L.*, Dopovidi AN URSR 1958, 1212.
1024. *Babko A. K., Mitjureva T. T.*, Ž. neorgan. chim. 3, 2082 (1958).
1025. *Taeko Danzuka, Keihei Ueno*, Anal. Chem. 30, 1370 (1958).
1026. *Belcher R., Nutton A. J., Stephen W. I.*, Anal. Chem. 26, 772 (1954).
1027. *Ružička E.*, Collection trav. czechosl. chem. Commun. 24, 2062 (1959).
1028. *Schulek E., Körös E.*, Z. anal. Chem. 139, 20 (1953).
1029. *Müller E.*, Z. phys. Chem. 100, 346 (1922).
1030. *Barcza L., Schulek E.*, Mikrochim. Acta 1960, 261.
1031. *Berka A.*, Collection Czechoslov. Chem. Commun. 24, 2062 (1959).
1032. *Lazarev A. I.*, Ž. anal. chim. 14, 362 (1959).
1033. *Ingram G., Toms B. A.*, Analyst 85, 766 (1960).
1034. *Ayres G. H., Johnson F. L. Jr.*, Anal. Chim. Acta 23, 448 (1960).
1035. *Sen Gupta J. G.*, Anal. Chim. Acta 23, 462 (1960).
1036. *Alimarin I. P., Shen Han-Si*, Ž. anal. chim. 15, 31 (1960).
1037. *Nazarenko V. A., Lebedeva N. V.*, Zavod. labor. 25, 899 (1959).
1038. *Zincke T.*, Liebigs Ann. Chem. 333, 304 (1904).
1039. *König W.*, J. prakt. Chem. 69, 105 (1904).
1040. *Kratochvíl V.*, Collection Czechoslov. Chem. Commun. 25, 299 (1960).
1041. Podle pokusů autora.
1042. *Asmus E., Garschagen H.*, Z. anal. Chem. 138, 404 (1953).

1043. Svěrák A., Kratochvíl V., Večeřa M., Collection Czechoslov. Chem. Commun 26, 887 (1961).
1044. Holzbecher Z., Collection Czechoslov. Chem. Commun 26, 1204 (1961).
1045. Charlot G., Bézier D., Ann. chim. anal. 24, 86 (1942).
1046. Kirshen A., Freiser H., Anal. Chem. 29, 288 (1957).
1047. Day R. A., Powers R. M., J. Am. Chem. Soc. 76, 3895 (1954) aj.
1048. Desmuth G. S., Tatwawadi S. V., Ann. chimica (Roma) 50, 428 (1960); Rf. Z. anal. Chem. 179, 376 (1961).
1049. Priydarshini Usha, Tandon S. G., Anal Chem. 33, 435 (1961).
1050. Hoenes H. J., Stone K. G., Talanta 4, 250 (1960).
1051. Neeb R., Z. anal. Chem. 152, 158 (1956); 154, 24 (1957); 177, 20 (1960).
1052. Okáč A., Vrchlabský M., Z. anal. Chem. (v tisku).
1053. Šulcek Z., Michal J., Doležal J., Chemist Analyst. 50, 13 (1961).

KNIŽNÍ LITERATURA K ANALYTICKÉ CHEMII KVALITATIVNÍ

- Ackermann G., Einführung in die qualitative anorganische Halbmikroanalyse, Verl. Technik, Berlin 1959.
- Aleksejev V. I., Kurs kačestvennogo chimičeskogo polumikroanaliza, Moskva 1958.
- Aleksejev V. N., Kačestvennyj analiz, Goschimizdat, Moskva 1953.
- Alimarin I. P., Archangel'skaja V. N., Kačestvennyj polumikroanaliz, Goschimizdat., Moskva 1952.
- Behrens-Kley, Mikrochemische Analyse, L. Voss, Leipzig 1921.
- Belcher R., Wilson C. L., New Methods in Analytical Chemistry, Chapman Hall, London 1955.
- Benedetti-Pichler A. A., Mikrotechnique of Inorganic Analysis, New York 1942; ruský překlad Technika neorganického mikroanaliza, Izd. inostrannoj liter., Moskva 1951.
- Biltz W., Fischer W., Ausführung qualitativer Analysen anorganischer Stoffe, 12. Aufl. Akad. Verlagsges. Geest-Portig, Leipzig 1954.
- Block N. I., Kačestvennyj chimičeskij analiz, Moskva 1952; něm. překlad Verl. Wissensch.-Berlin 1958.
- Böttger W., Qualitative Analyse IV.—VIII. Aufl., Engelmann, Leipzig 1925.
- Dankwortt P. W., Luminiszenanalyse im filtrierten ultravioletten Licht, Akad. Verlagsges., Leipzig 1949.
- Doležal J., Simon V., Základy kvalitativní semimikroanalýsy, Nakl. ČSAV, Praha 1953.
- Duval C., Traité de micro-analyse minérale I.—III., Press Scient. — Paris 1954—1956.
- Feigl F., Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, III. Auf., Akad. Verlagsges., Leipzig 1938.
- Feigl F., Specific and Special Reactions, Nordeman Publ. Comp., New York, 1940.
- Feigl F., Spot Tests, I, II, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam 1954.
- Feigl F., Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions, Acad. Press Inc., New York 1949.
- Fresenius R., Jander G., Handbuch der analytischen Chemie, Qualitative Nachweisverfahren, Enzyklopedie Bd. I—VII.
- Griessbach R., Austauschadsorption in Theorie und Praxis, Akad. Verlag. Berlin 1957.
- Hála M., Zkoušení slitin drahých kovů, Prometheus, Praha 1946.
- Hecht F., Zacherl M., Handbuch der mikrochemischen Methoden I, II, Springer — Wien 1954—1955.
- Heisig G. B., Semimicro Qualitative Analysis, Saunders Comp., Philadelphia 1946.
- Holzbecher Z., Luminiscenční analyza, Praha 1957.

- Hovorka V., Anorganická kvantitativní analýsa. Scriptum, Vědecko-technické nakl., Praha 1951.
- Charlot G., L'analyse qualitative et les réactions en solution, 4. Ed., Masson-Paris 1957.
- Charlot G., Théorie et méthode nouvelles d'analyse qualitative, Masson et Cie, Paris 1949.
- Charlot G., Bézier D., Gauguin R., Analyse qualitative rapide des cations, Dunod-Paris 1955.
- Chimija redkich elementov, Akad. nauk SSSR, Moskva 1954.
- Isakov P. M., Kačestvennyj analiz rud i mineralov metodom rastiraniya poroškov, Gosgeolizdat, Moskva 1953; slovenský překlad SNTL, Praha 1954.
- Jirkovský R., Analytická chemie pro hutníky, horníky a geology. SNTL, Praha 1960.
- Komar N. P., Osnovy kačestvennogo chimičeskogo analiza, Charkov 1955.
- Komárek K., Mikrochemie I, Melantrich, Praha 1948.
- Krepelka J. H., Kvalitativní chemická analýsa, Čs. chem. spol., Praha 1947.
- Kuznecov V. I. et alii, Chimičeskije reaktivy a preparaty, Goschimizdat, Moskva 1953.
- Kul'berg L. M., Organičeskije reaktivy v analitičeskoj chemii, Gostekhnizdat, Moskva 1950. V českém překladě: Organická činidla v analytické chemii, Nakl. ČSAV, Praha 1954.
- Lipiec T., Pólmikroanaliza jakościowa, Warszawa 1959.
- Majer Vl., Úvod do mikrochemie, Učeb. texty v. š., Stát. ped. nakl., Praha 1953.
- Maljarov K. L., Kačestvennyj mikrochimičeskij analiz, Moskva 1951; německý překlad, Veb-Verlag, Berlin 1954.
- Marczenko Z., Odczynniki organiczne w analizie nieorganicznej, Warszawa 1959.
- Měničie iontů, jejich vlastnosti a použití, St. nakl. technické literatury, Praha 1954.
- Merck E., Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, Merck, Darmstadt 1939.
- Okáč A., Základy analytické chemie kvalitativní podle novějšího postupu. Přírodověd. vyd., Praha 1952.
- Okáč A., Výklad k základním operacím v chemické analýse. Cesta k vědění, sv. 18, Jednota čs. matematiků a fysiků, Praha, 1. vyd. 1941; 2. vyd. 1946.
- Okáč A., Analytické reakce. I. Reakce kationtů. Cesta k vědění, sv. 17, Jednota čs. matematiků a fysiků, Praha, 1. vyd. 1942; 2. vyd. 1946; 3. vyd. 1950.
- Okáč A., Analytické reakce II. Reakce aniontů. Cesta k vědění, sv. 19, Jednota čs. matematiků a fysiků, Praha 1. vyd. 1942; 2. vyd. 1946; 3. vyd. 1950.
- Okáč A., Analytické reakce. Nakl. ČSAV, Praha 1961.
- Patrovský V., Analytická chemie vzácných prvků, SNTL, Praha 1956.
- Popov M. A., Polevyje metody chimičeskogo analiza, Gostekhnizdat, Moskva 1953.
- Pristavka D., Analytická chemia kvalitativna. SVTL, Bratislava 1960.
- Réactifs pour l'analyse qualitative minérale, Wepf et Cie, Bale 1945.
- Réactifs pour l'analyse qualitative minérale. Soc. d'Édition d'enseignement supérieur, Paris 1950.
- Reedy J. H., Theoretical Qualitative Analysis, Graw-Hill Co., London 1938.
- Schleicher A., Qualitative Schnellanalyse nach G. Charlot, 2. Aufl., W. de Gruyter Co., Berlin 1956.
- Smeykal Vl., Wagner A., Chemie analytická I, II, nakl. Práce, Praha 1950.
- Stankoviánsky S., Krátky prehľad analytickej chémie látok minerálnych, Spolek chemikov Slovákov v Banskej Štiavnici, 1942.
- Strebingner R., Praktikum der qualitativen chemischen Analyse, Deuticke, Wien 1944.
- Tables of Reagents for Inorganic Analysis, I. Report., Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1938.
- Tables of Reagents for Inorganic Analysis, III. Report. Librairie Istra, Paris 1948.
- Tananajev N. A., Besstružkovij metod, Metallurgizdat, Moskva 1948, v českém překladě: Beztržková metoda, Přírodověd. vyd., Praha 1953.
- Tananajev N. A., Drobnýj analiz, Goschimizdat, Moskva 1950.
- Tananajev N. A., Kapel'nyj metod, Goschimizdat, Moskva 1954; v českém překladě: Kapková analýsa anorganických látek, SNTL, Praha 1957.

Tomlček O., Analytická chemie speciální I, II, Učeb. texty v. š., St. nakl. učebnic, Praha 1951.

Welcher F. J., Organic Analytical Reagents, I—IV, Nostrand Comp., New York 1947 to 1948.

Welcher F. J., Hahn R. B., Semimicro Qualitative Analysis, New York 1955.

Wenger P. E., Duckert R., Rusconi Y., Traité de chimie qualitative minérale, Libr. de l'université, Genève 1946.

Wiig E. O., Line W. R., Flagg J. F., Semimicro Qualitative Analysis, Nostrand, New York 1954.

Yoe J. H., Koch H. J., Trace Analysis, John Wiley-New York 1955.

REJSTŘÍK

A

absolutní citlivost 110
 absorpce světla 71
 absorpční spektra 19
 acetátokomplexy 68, 181, 315
 acetylaceton 98, 100, 239
 acidobasické reakce 32
 aciskupiny 81
 acyloinoximy 89
 aditivní zbarvení 72
 adsorpce 57
 adsorpční chromatografie 119
 afinní skupiny 82
 Achmatov P. N. 14
 aktinidy 265
aktinium 267
 aktivita 40
 aktivitní koeficienty 40
 alizarin 101, 253
 alizarinsulfonan 253
 alkalické hydroxydy, reakce 167
 — kovy 220
 — spalování 144
 — tavení 37, 146
 — — oxydační 147
 — — se sírou 146
 — zeminy 235
 aluminon 255
americium 274
 amfiprotý 46
 amfoterní hydroxydy 47
 amoniak 110, 200, 427
 amonium 200
 amonné soli 414
 amosloučeniny 154, 157
 analytická činidla 105
 analytické reakce 18
 — skupiny 149
 anexy 190
 anionty organických kyselin 391

anionty těkavých kyselin 215
 antrachinonarseničná kyselina 93
antimon 447
 antimonitě soli 448
 antimonová rumělka 449
 antimonovodík 450
argon 506
 Arrheniova teorie 26, 27, 32, 34
arsen 441
 arseničnany 444
 arsenitany 442
 arsenovodík 441
 arsinová skupina 92
 arsiny 441
astat 506
 Attack F. W. 83
 atest 130
 aurintrikarbonová kyselina 255
 autokatalytické reakce 76
 autoprotolytická konstanta 37
 azidy 412
 azobarviva 102

B

barvcvé křivky 19
 — reakce 71
 Bargerova metoda 17
 barnaté soli 209, 250
 barvení plamene 138
baryum 249
 Beerův vztah 71
 Beilsteinova zkouška 486
 Bjerrumova teorie tavenin 37
 — — stupňovité disociace 68
 benzinová modř 74
 benzildioxim 83
 benzoinoxim 89, 343
 Bergman T. 14
 berillon II IREA 239
berkelium 275

berlinát 313
 berlínská modř 313, 429, 432
beryllium 237
Berzelius J. 14
Bettendorfova reakce 446
 beztržisková metoda 147
 bezvodé prostředí 37
Blokova N. I. 152
 bobtnání 30
 bod rozkladu 16
 — tání 16
 — varu 16
bor 461
 boraxové perličky 142
 boritá kyselina 374, 375
 boritany 374
Bořický E. 115
Boyle R. 14
Böttger W. 14
Brady O. L. 83
Braggův zákon 20
Brauner B. 442
brom 498
 bromičnany 500
 bromidy 499
 bromová voda 498
Brønstedova teorie 34
Bunsen R. 15

C

cadion 102, 364
Carnotova reakce 231
Cassiov purpur 355
celtium 284
cer 263
 ceričité soli 264
 cerité soli 263
cesium 233
cín 399
 cínaté soli 400
 ciničité soli 400, 403
cis-efekt 73
cis-trans-isomerie 73
 citlivost absolutní 110
 — praktická 110
 — reakcí 108
Coster B.-Hevesy G. 284
cuproin 95, 346
curidy 265
curium 274

Cvět M. S. 15
 cykloheptandiondioxim 84
 cyklohexandiondioxim 84
 cykloskupiny 81
 cyklus řetězové reakce 78

Č

černá modř pontachrom R 255
 činidla 129, 132
 — organická 79, 82
 — skupinová 155
 čistota preparátů 105, 107, 108
 — vody 108
Čugajev L. A. 15, 83, 84, 85, 87, 88, 325

D

Davidsonova zkouška 458
 deformace elektron. obalů 65
Denigěsovo činidlo 490
Delépine M. 412
 destilovaná voda 132
deuterium 220
 dělení alkalických kovů 172, 173, 194
 — — zemin 197
 — Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} 205
 — amoniakem 204, 205
 — aniontů 215
 — Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} 205
 — Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} 205
 — fosforečnanů 195
 — Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} 204
 — halogenidů 492, 493
 — chloridů 196, 197
 — Li^+ 224
 — pomocí ionexů 126
 — síranů 197, 198
 — sírníkem amonným 195, 203
 — sírníků 201
 — sirovodíkem 202
 — skupin aniontů 215, 216
 — skupin kationtů 193
 — uhličitánem amonným 194
 diacetyldioxim viz dimethylglyoxim
 diacetylmonoxim 85, 88
 diaminoanthrachinon 102, 106
 diazotační reakce 421
 diethyldithiokarbaminan stříbrný 446, 450
 difenoly 97, 99, 100

difenylaminová modř 471
 difenylkarbadiazon 295
 difenylkarbazid 105, 295, 373
 difenylkarbazon 105, 373
 difenylthiokarbazon 105, 295
 difenylmočovina 388
 difenylthiomočovina 91
 dichinoly 95, 346
 diisónitrosoaceton 88
 diketony 100
 diliturová kyselina 104
 dikyan 427
 dimerkaptothiobiazol 92, 445
 dimethylaminobenzenarseničná kyselina 93
 dimethylaminobenzylidenrhodanin 94
 dimethylglyoxim 82, 325, 336
 dimethylglyoximátónikličitan 86, 87
 dinitrodifenylkarbazid 364
 dipiazselenol 380, 381
 dioximy 83
 dipikrylamin 104, 229
 dipolové momenty 65
 dipyridyl 94, 317
 disociace komplexů 68
 diithiol 100, 402
 diithizon 105, 408
 dixanthylmočovina 434
 draslík 228
Dubský J. V. 90, 93
 důkaz chloridů vedle halogenidů 492
 — kyanoželeznatanů vedle rhodanidů 432
 — kyanidů vedle rhodanidů 431
 — rhodanidů vedle kyanidů 477
 — S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ vedle sebe 472
 dusičitý kyslíčník 420
 dusičnany 423
 dusík 411
 dusitany 450
 dusnatý kyslíčník 419
 dusný kyslíčník 419
 dvojchromany 294
 dvojfosforečnany 440
 dvojrozměrná chromatografie 122

E

EDTA 70
einsteinium 275
 ekvivalentová vodivost 25
 elektrody 129
 elektrografie 114

elektronové orbity aktinidů 266
 — — lanthanidů 259
 elektrolysa 127
 elektrolytické koncentrování 128
emanace 506
 endioly 98
 cosin 498
 estery kyseliny borité 105
 ethylendiamintetraoctová kyselina 70
 extinkční křivky 19
 extrakce 118

F

Fehlingovo činidlo 347
Feigl F. 84, 89, 90, 91, 412
 fenanthrolin 94, 317
 fenoly 96
 fenylarseničné kyseliny 93, 281
 fenylendiamin 86
 fenylfluoron 99
 fenyltrihydroxyfluoron 99
fermium 375
 filtrace a promývání 116
 filtrační papír 111
 filtry vláknité 118
Fischer K. 461
 flotace 118
fluor 486
 fluorescein 498
 fluorescence 74
 — lanthanidů 261
 fluoridy 487
 fluorokomplexy 69
 fluorokřemičitany 397
 fluoron 99
 formaldoxim 284
 formálně normální potenciály 50
Formánek J. 19
 fosfátokomplexy 69
 fosfin 436
fosfor 435
 fosforečná kyselina 438
 fosforečnany 181, 438
 fosforečné perličky 142
 fosforescence 74
 fosforitany 437
 fosfornany 437
 fosgen 388
francium 223
Fresenius K. R. 14

Freundlichova isoterma 56
funkčně analytické skupiny 82
furildioxim 83

G

galium 378
gallion IREA 378
gallová kyselina 399
gallocyanin 452
germaničitany 398
germanium 397
Glazunov A. 114
glucinium 237
glyoxal-bis-(2-hydroxyanil) 246
gossypol 99
Griessova reakce 412, 422
Grinberg A. A. 70, 73
Guldbergův-Waageův zákon 26
Gutzeitova reakce 445

H

hafnium 284
Hahnova metoda 465
halogenidy, dělení 492, 493
halogeny 485
Hanuš J. 83
helium 506
hemoglobinová reakce 386
heparová reakce 473
heptoxim 84
hexanitrodifenylamin 104
Heyrovský J. 15, 22, 23, 47
hliník 252
hmotová spektra 23
hořčík 240
hořečnatá soluce viz soluce
hořečnaté soli 240
hustota 17
hydrazin 416
hydroxyaldoximy 90
hydroxyanthrachinony 101, 106
hydroxyazobarviva 103
hydroxydy 167
— alkalické, reakce 167
— amfoterní 169, 175
— neamfoterní 169, 174
hydroxychinolin 105
hydroxylamin 417

CH

chalkogeny 457
Charlotova metoda dělení 206
cheláty 79
chemická analýza 13, 24
chemiluminiscence 74
chinalizarin 102, 243
chinolylypyridin 95
chinonoximy 87
Chlopinův vztah 60
chlor 489
chloramin T 499
chlorečnany 495
chloridy 490
— nerozpustné 156
chloristany 497
chloritany 495
chlornany 494
chlorokomplexy paladnaté 67
— železité 67
chloroplatičitá kyselina 339
chlorová voda 489
chlorovodíková kyselina 490
chlorozlatitá kyselina 355
chrom 291
chromany 186, 292
chromatografie 119
chromatografické dělení lanthanidů 262
chromité soli 292
chromnaté soli 292
chromotrop 106
chromotropová kyselina 97, 277
chromová modř 294
— žlutá 406
chromylchloridová reakce 491

I

Ijinskij M. A. 15, 87
Ilosvayovo činidlo 385
iminoskupina 93
indikátor universální 46
indikátorové papírky 46
indium 379
indukované reakce 75
infračervená spektra 20
inhibitory 78
iniciátory 78
ionexy 123

ionexy, dělení 126
 —, struktura 125
 ionizační konstanta 26
 — stupně 26
 iontová síla roztoku 40
 iontový potenciál 150
 ionty hydroniové 34
iridium 334
Isakov I. M. 115
 isoelektrický bod 30
isonitrosoaceton 88
isonitrosoacetylaceton 319
isonitrosobarbiturová kyselina 89
isonitrosobenzoylmetan 319
isonitrosoguanidin 85
isonitrosoketony 88, 319
 isoterma adsorpce 56

J

Jacimirskij K. B. 70
jod 501
 jodazidová reakce 76, 467, 472
 jodičnany 504
 jodidy 184, 502
 jodistany 505
 jodkyan 430
 jodotufnatany 68

K

kadmium 362
kalifornium 275
 kapacita tlumičů 45
 kapilární dělení 113
 kapiláry 117
 kapkové reakce 111, 155
 — zkoušky plynů 114
 karát 354
 karbidy 384
 karbonátokomplexy 177
 karbonylchlorid 388
 karboxyhemoglobin 386
 karmínová kyselina 102
 katalytické reakce 75
 — — platinových kovů 330
 katexy 123
Kirchhoff G. 15
 klasická soustava dělení kationtů 201
 klatráty 60
Knorre G. 87

koagulace 30
kobalt 320
 kobaltnaté soli 321
 kobaltité soli 320
 koeficient aktivity 40
Kohlrauschův vztah 27
 kojová kyselina 97
 koloidy 29
Kolthoff I. M. 87
 komplexany 70
 komplexní konstanty 61, 65
 — sloučeniny 60
 komplexy diamagnetické 62
 — kobaltu 66
 — paramagnetické 63
 — přičleněné 61
 — včleněné 61
 — vklíněné 64
 koncentrace roztoků 133, 134
 konstanta autoprotolytická 37
 -- ionizační 26
 — komplexní 61, 65
 koprecipitace 56, 58
 kopulace 422
Körblová-Přibilova metoda 384, 412, 465
 kovy alkalické 220
 — alkalických zemin 235
 — platinové skupiny 328
krypton 506
 krystalky směsné 59
 křemičitany 395
křemík 394
 křivky neutralizační 44
Kul'berg L. M. 82
 kupelace 357
 kupferon 104, 279, 315
 kupral 345
 kupron 89
 kurkuma 106
 kurkumin 106
Kuznecov V. I. 103
 kvartace 358
 kyanáty 434
 kyanidy 428
 kyanokomplexy 69
 kyanovodík 427
 kyanoželezitany 433
 kyanoželeznatany 432
 kyselé tavení 146
 kyselina antimonická 448

kyselina aurintrikarbonová 255
 — boritá 375
 — dusičná 423
 — fenylarseničná 93, 281
 — fluorokřemičitá 398
 — fluorovodíková 487
 — fosforečná 438
 — gallová 394
 — chlorečná 495
 — chloristá 497
 — chloroplaticitá 339
 — chlorovodíková 490
 — chromotropová 97, 277
 — jodistá 505
 — jodovodíková 502
 — karminová 102
 — kojová 97
 — molybdenová 297
 — octová 39
 — peroxyiniobičná 289
 — peroxysírová 475
 — peroxytitanicitá 276
 — peroxyvanadičná 285
 — pyrogallolkarbonová 246
 — sírová 473
 — sířičitá 468
 — šfavelová 372
 — uhličitá 389
 — vinná 393
 — wolframová 301
 kysličník antimonitý 448
 — antimonitý 447
 — arsenitý 441
 — cínitý 400
 — dusičitý 420
 — dusnatý 419
 — dusný 419
 — fosforečný 435
 — germanitý 398
 — chloritý 496
 — iriditý 335
 — křemičitý 395
 — manganičitý 305
 — olovitý 409
 — osmičelý 332
 — ruthenitý 331
 — selenitý 479
 — selenový 481
 — sířičitý 471
 — uhelnatý 385

kysličník uhličitý 388
kyslík 357

L

lakmus 46
 laky 101
 Langer A. 87
 lanthan 258
 lanthanidy 259
 Lassaigneova zkouška 465
 Lavoisier A. L. 14
 literatura 507
lithium 223
 lithium-wolframová bronz 302
 lithné soli 223
 Lomonosov M. V. 14
 Lovic T. E. 14
 lučavka 145
 luminiscence 74
 luminol 463
 lyfanové papírky 46

M

magneson 242
 magneson IREA 241
 magnetický moment 62
mangan 303
 manganany 305
 manganaté soli 304
 manganičitý kysličník 305
 manganistany 308
 manganité soli 303
 Marshova-Liebigova zkouška 445
 maskování reakcí 69
 masurium 308
 maximální tlumivost 45
 maz škrobový 501
měď 371
 měďnaté soli 341, 342
 měďné soli 341
 Mendělejev D. I. 15, 151, 284, 286
mendělevium 275
 merichinoidní struktura 74
 merkaptochinolin 105
 methylfluoron 99, 451
 methyloranž 46
 methyltrihydroxyfluoron 99
 metoda beztrisková 147
 — elektrografická 114

metoda otiskovací 114
 mez postřehu 109
 mezní koncentrace rozšíření prvků 110
 — poměr 110
 — zředění 108
 mikroskopická analýza 115
 mikroskopický důkaz AgCl, AgBr, AgI 504
 mikrovlnná spektra 21
 mineralisace 144
 míra acidity 36
Mitscherlichova zkouška 435
 modř benzinová 74
 — berlínská 313
 — difenylaminová 423
 — chromová 294
 — wolframová 301
 molalita 25
 molarita 25
 molekulová refrakce 17
 — váha 17
 molybdátosforečnany 297
 molybdátogermaničitany 398
 molybdátokřemičitany 396
molybden 296
 molybdenany 297
 molybdenová kyselina 297
 — modř 297
 molybdenová soluce 439
 morin 254
Moseleyův zákon 20

N

neamfoterní hydroxydy 169, 174
Nekrasov 152
 neokupferron 104
neon 506
neptunium 273
 nerozpustné hydroxydy 167
 — chloridy 156
 — fosforečnany 181, 183
 — chromany 186
 — jodidy 184
 — sírany 157
 — sírníky 159, 165
 — soli barnaté 209, 211
 — — stříbrné 211, 213
 — uhličitan 177, 179
Nesslerovo činidlo 415
 netečné plyny 506
 neutralisace 32

neutralizační křivky 44
 nevodná rozpouštědla 37
Nieloux M. 458
 nikelnaté soli 325
nikl 324
niob 288
 niobičnany 289
 nioxim 84
 nitrační reakce 424
 nitrobenzen-azo-orcin 237
 nitrobenzen-azo-resorcin 242
 nitrobenzendiazoniumchlorid 415
 nitroindandion 417
 nitrodifenylkarbazid 364
 nitron 424
 nitrosofenoly 87
 nitrosofenylhydroxylamin 104
 nitrosoguanidin 328
 nitrosoaftoly 87
 nitrosoaftylaminy 88
 nitrosoaftylhydroxylamin 104
 normalita 25
 normální potencionály 49
 normy čistoty chemikálií 130

O

octan berylia 235
 — sodný, reakce 180
 octany 391
 oddělení alkalických kovů 194
 — — zemin 195
 — fosforečnanů 195
 — nerozpustných chloridů 196
 — — síranů 197
 — — sírníků 202, 203
 — těžkých kovů 208
 odkuřování solí amonných 414
 odmaskování 70
 odpařování s HNO₃ 145
 odstraňování dusitanů 426
 odstředování 117
 ochranné koloidy 32
 „ol“ soli 167
 olovitý kyslík 409
 olovnaté soli 405
olovo 404
 organická činidla 79, 82
 organické kyseliny 391
 orientační zkoušky 136
 oscilografická polarografie 22

osmičelý kysličník 332
osmium 332
Ostwald W. 15, 27
 otiskovací metody 114
 oxalendiamiddioxim 84
 oxalendiuramiddioxim 84
 oxim-iminová skupina 82
 oximy 83
 oxin viz hydroxychinolin
 oxydace 49
 — jodem 214
 — manganistanem 214
 — solí manganatých 304
 ozon 459

P

paladium 335
 papír filtrační 111
 papírky indikátorové 46
 — lyfanové 46
 papírová chromatografie 121
 papír želatinovaný 113
 peptisace 30
 periodická soustava 151
 perličky 142
 peroxyboritany 375
 peroxyd vodíku 462
 peroxydy 463
 peroxyhydrát uranylu 272
 peroxyniobičná kyselina 289
 peroxysirová kyselina 475
 peroxysloučeniny 463
 peroxytitanicitá kyselina 276
 peroxyvanadičná kyselina 285
Petersův vztah 49
 pH roztoků 41–45
 pH silných kyselin a zásad 39, 40
 pH slabých kyselin a zásad 41
 pH solí 43, 44
 pH srážení hydroxydů 169
 pH (výpočty) 41
 piazselenol 480, 481
 plamenná spektra 222
 platičité soli 339
platina 339
 platinové kovy 328
 — slitiny 329
plutonium 273
 plyny, kapkové reakce 114
 — netečné 506

polarografie 21
polonium 485
 popis vzorku 136
 postup analýsy 135, 201
 — klasické analýsy 201
 potenciál formálně normální 50
 — iontový 150
 — normální 49
 pravidlo směšovací 135
 promývání 116
protaktinium 267
 provedení skupinových reakcí 153
 pruběrská zkouška na platinu 340
 — — — stříbro 351
 — — — zlato 357
 přehled rozpustností 148
 — skupinových reakcí aniontů 216
 — — — kationtů 189–192, 192
 příprava roztoků činidel 134
 purpur Cassiův 355
 pyridylpyrrol 95
 pyrogallolkarbonová kyselina 246
 pyrokatechin 96
 pyrrolaldoxim 89

R

radikálové reakce 78
 radioaktivační analýsa 24
 radiometrické metody 23
radium 251
Ramanova spektra 20
Rastova mikrometoda 17
 reagenční papírky 113
 reakce acidobasické 32
 — Ag^+ 211, 350
 — Al^{3+} 235
 — alkalických fosforečnanů 181
 — — hydroxydů 167
 — amoniaku 175, 414
 — AsO_3^{3-} 442
 — AsO_4^{3-} 444
 — autokatalytické 76
 — autoprotolytické 37
 — $[\text{AuX}_4]^-$ 354
 — Ba^{2+} 209, 249
 — barevné 71
 — Be^{2+} 237
 — Bi^{3+} 453
 — borité kyseliny 375
 — Br^- 499

reakce Br_2 498

- BrO_3^- 500
- Ca^{2+} 244
- Carnotova 231
- CaSO_4 157
- Cd^{2+} 362
- CdS a ZnS 164
- Ce^{3+} 363
- Ce^{4+} 364
- CH_3COO^- 391
- $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ 373
- Cl^- 156, 490
- Cl_2 489
- ClO_2 496
- ClO_2^- 495
- ClO_3^- 495
- ClO_4^- 497
- CN^- 428
- CNO^- 434
- Co^{2+} 321
- CO 395
- CO_3^{2-} 389
- COCl_2 388
- $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 392
- Cr^{3+} 291
- CrO_4^{2-} a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 186, 292
- Cs^+ 233
- Cu^{2+} 342
- diazotační 421
- F^- 487
- Fe^{2+} 316
- Fe^{3+} 312
- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 433
- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 432
- fluorescenční 74
- fosforečnanů 181, 438
- Ga^{3+} 378
- Ge^{4+} 398
- H_2 219
- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 158, 392
- HCl 156
- Hg^{2+} 369
- Hg_2^{2+} 367
- H_2O 460
- H_2O_2 462
- HPO_3^{2-} 437
- HPO_4^{2-} 181, 438
- H_2PO_2^- 437
- H_2SO_4 157
- In^{3+} 379

reakce indukované 75, 77

- $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ 334
- I^- 184, 215, 502
- I_2 214, 501
- IO_3^- 504
- IO_4^- 505
- jodazidová 76, 467, 472
- K^+ 228
- kapkové 111, 155
- katalytické 75
- křemičitanů 396
- kyseliny chlorovodíkové 156
- — sirové 157
- — šťavelové 158
- La^{3+} 258
- lanthanidů 260
- Li^+ 223
- maskovací 69
- Mg^{2+} 240
- mikroskopické 115
- Mn^{2+} 304
- MnO_4^- 214, 308
- MoO_4^{2-} 297
- N_3^- 412
- Na^+ 225
- NbO_4^{3-} 289
- neutralizační 33
- NH_2NH_3^+ 417
- NH_3OH^+ 416
- NH_4^+ 414
- Ni^{2+} 325
- nitrační 424
- NO 419
- NO_2 420
- NO_2^- 420
- NO_3^- 423
- O_2 457
- O_3 459
- octanu sodného 180
- organických činidel 79, 82
- $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ 332
- Pb^{2+} 405
- Pd^{2+} 335
- PO_4^{3-} 438
- $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 440
- $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 339
- radikálů 78
- Rb^+ 232
- redoxní 48
- ReO_4^- 309

- reakce Rh^{3+} 333
 - roztírání 115
 - Ru^{3+} 331
 - řetězové 77
 - S^{2-} a SH^- 465
 - Sb^{3+} 448
 - Sc^{3+} 257
 - SCN^- 476
 - selektivní 107
 - SeO_3^{2-} 479
 - SeO_4^{2-} 481
 - SiF_6^{2-} 397
 - SiO_3^{2-} 395
 - siřníku amonného 165
 - sirovodíku 159
 - síry 464
 - skupinové 107
 - sloučenin arsenu 445
 - Sn^{2+} 400
 - Sn^{IV} 403
 - SO_3^{2-} 468
 - SO_4^{2-} 473
 - $S_2O_3^{2-}$ 471
 - soli 43
 - specifické 107
 - spojené se vznikem komplexů 60
 - Sr^{2+} 248
 - srážeci 51
 - TaO_3^{3-} 290
- reakce TeO_3^{2-} 483
 - TeO_4^{2-} 484
 - Th^{4+} 267
 - Ti^{3+} 276
 - Ti^{4+} 276
 - Tl^+ 381
 - uhličitanu amonného 179
 - – sodného 177
 - UO_2^{2+} 270
 - VO_4^{3-} 285
 - WO_4^{2-} 301
 - výměnné 124
 - Y^{3+} 258
 - zkumavkové 111
 - Zn^{2+} 359
 - Zr^{4+} 280
- redoxity 127
- redoxní potenciály 49, 188
 - reakce 48
- redukce CrO_4^{2-} 292
 - Fe^{3+} thiosíranem 76
 - redukce dusičnanů 426
 - na Bunsenově tyčince 143
 - na uhlí 143
 - s HI 215
 - zinkem 187
 - refrakce 17
 - Reinschova zkouška na arsen 446
 - R_F -hodnoty 121
 - resoflavin 279
 - rentgenová spektra 19
 - rhenistany 309
 - rhenium 309
 - rhodanidy 476
 - rhodanin 93
 - rhodanokomplexy železité 67
 - rhodité soli 333
 - rhodium* 333
 - rhodizonan sodný 250
 - Rosenheim A. 98
 - rostlinné extrakty 14
 - rozdělení reakcí 32
 - skupin aniontů 207, 215
 - rozdělovací chromatografie 123
 - koeficient 118
 - rozklad dusitanů 426
 - fluoridů 146
 - křemičitanů 146
 - kyselinou dusičnou 145
 - lučavkou 145
 - tavením 146
 - žháním 137
 - rozpuštění kovů 145
 - ocelí a slitin 147
 - vzorku 143
 - rozpuštěnost 52, 53, 54, 148
 - $AgCl$ 54
 - barnatých solí 210
 - fluoridů 487
 - fosforečnanů 183
 - halogenidů 52
 - hydroxydů a siřníků 53
 - chloridu olovnatého 405
 - chromanů 52
 - siranů 52
 - siřníků 53
 - – v siřníku amonném 164, 167
 - solí alkalických zemin 236
 - – ve vodě a v kyselinách 148
 - šfavelanů 52
 - uhličitanů 52

roztírací reakce 115
 roztoky činidel 132, 134
 — tlumivé 45
rtuť 366
 rtuťnaté soli 369
 rtuťné soli 367
 rubeanovodík 344
rubicium 232
ruthenium 331

Ř

řada napětí kovů 127
 — rozpustnosti siřníků 164
 řetězové reakce 77

S

sádrová voda, reakce 157
salicylaldazin 417
salicylaldoxim 90
salicyliden-o-aminofenol 256
salicylová kyselina 96, 97
 selektivní reakce 107, 219
 — skupiny 82
selen 478
 selenany 481
 seleničitany 479
 selenidy 478
 selenovodík 478
 semichinoidní struktura 74
Scheeleova zeleň 443
Schönbergovo činidlo na síru 464
 silany 394
 silikony 395
 silné kyseliny a zásady 39
šlá 464
 sírany 473
 — nerozpustné 157
 siřníky 159, 465
 sírová kyselina 473
 sirovodík 465
 sirovodíková soustava 14, 201
 siřičitany 468
skandium 257
 skupina aktinidů 265
 — alkalických kovů 220
 — Al, Sc, Y, La, Ac 252
 — B, Al, Ga, In, Tl 373
 — C, Si, Ge, Sn, Pb 383
 — Cr, Mo, W 291

skupina Cu, Ag, Au 341
 — Fe, Co, Ni 311
 — halogenů 485
 — Mn, Tc, Re 303
 — N, P, As, Sb, Bi 410
 — O, S, Se, Te, (Po) 457
 — platinových kovů 358
 — S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ 472
 — Ti, Zr, Hf 275
 — V, Nb, Ta 284
 — Zn, Cd, Hg 358

skupinová činidla 155
 skupinové reakce 107, 153
 — — Ag^+ 211
 — — alkalických hydroxydů 167
 — — amoniaku 175
 — — aniontů 207, 216
 — — Ba^{2+} 209
 — — fosforečnanu sodného 181
 — — chloridů 156
 — — chromanu draselného 186
 — — jodidu draselného 184
 — — jodu 214
 — — kationtů 156, 189, 204
 — — kyseliny šťavelové 158
 — — manganistanu draselného 214
 — — octanu sodného 180
 — — síranů 157
 — — siřníku amonného 165
 — — sirovodíku 159
 — — uhličitanu amonného 179
 — — — sodného 177
 skupiny afinní 82
 — analytické 149
 — funkčně analytické 82
 slabé kyseliny a zásady 41
 slitiny platiny 329
 — zlata 354, 357
 směšovací pravidlo 135
 směsné krystalky 59
sodík 225
 soli 45
 — zásadité 167, 175
 slouce hořečnatá 440
 — molybdenová 439
 součiny rozpustnosti 51, 52, 53
Soule B. A. 83
 soustava periodická 151
 — sirovodíková 201
 soustavy dělení aniontů 215

soustavy dělení kationtů 201
 Sørensenův výraz pH 33, 39
 spalování 143
 — alkalické 144
 specifická točivost 17
 — vodivost 25
 specifické reakce 107
 spektra alkalických kovů 222
 — lanthanidů 262
 — oblouková, jiskrová 18
 — plamenná 18, 222
 spektrální analýza 18, 19
 sražecí reakce 51
 sražení kysličníkem zinečnatým 55
 sraženiny amorfni 52
 stálost komplexů 62, 65
 stárnutí sraženin 31
 stilbazo 257
 stopové látky 59, 217
 strhování na sraženiny 59
stroncium 247
 struktura ionexů 125
 — merichinoidní 74
 — sírníků 159
 stříbrné soli 211, 350
stříbro 349
 stupně čistoty preparátů 130
 stupnice pH 37
 stupňovitá disociace komplexů 68
 — tvorba komplexů 67
 Sugden S. 83
 sulfosalicylová kyselina 96
 světelná absorpce 71
 syncresis 31

Š

škrobový maz 501
 šfavelany 158, 392
 Štěrbá-Böhm J. S. 257

T

Tananajev N. A. 206, 335
tantal 288
 tantaličnany 290
 tavení 142, 146
technecium 308
 těkavé kyseliny 215
 těkavost solí amonných 414
telur 482

telurany 484
teluričtany 483
 teoretická citlivost 108
 teorie Arrheniova 26—34
 — Brönstedova 34
 terosit 95
 terosol 95
thallium 380
 thiazolová žluť 243
 thioamidy 91
 thiohydantoin 94
 thiomocovina 91
 thiooxin 105
 thiosirany 471
 thiosloučeniny 160
thorium 267
 thoron 269
 tiron 96, 97
titan 275
 titaničité soli 276
 titanité soli 276
 titanová žluť 243
 tlumivé roztoky 45
 Tomíček O. 37
trans-efekt 73
transurany 265, 273
 tritium 220

U

uhelnatý kysličník 385
 uhličitán amonný, reakce 179
 — sodný, reakce 177
 uhličitany 177, 389
 uhličitý kysličník 388
uhlik 383
 universální indikátor 46
uran 270
 uranidy 265

V

valence aktinidů 266
vanad 284
 vanadičnany 285
vápník 244
 vinany 393
 violurová kyselina 89, 319
vizmut 453
 vizmutiol 92, 455
 vizmutité soli 453

vláknité filtry 118
 vnitromolekulární disociace 80
 vnitřně komplexní soli 80
 vnitřní elektrolysa 128, 403
 voda 460
 vodík 219
 vodivost elektrolytů 25
 volné radikály 78
Votoček E. 470
 vybarvování Mg(OH)_2 241
 výměnná chromatografie 123
 výměnné reakce 124
 výpočty $[\text{H}^+]$ a pH 41
 vývoj kvalitativní analýsy 13
 vzácné zeminy 259

W

Wallach O. 84
Weinlandův komplex 68
Werner A. 73, 80
Winkler L. W. 446
wolfram 301
 wolframany 301
 wolframová modř 301

X

xanthogenany 103
 xanthidrol 434
xenon 506

Y

ytrium 258

Z

základní pojmy 13
 — skupinové reakce 149
 zákon **Guldbergův-Waageův** 26
 zásadité soli 175
 závislost rozpustnosti na pH 54

závislost srážení hydroxydů na pH 55
 zbarvení a konstituce 72
 — lanthanidů 259
 — plamene 138, 222
Zinckeho-Königova reakce 430
 zinečnaté soli 359
zinek 358
zinkon 361
zirkonium 280
 zkoušení čistoty alkalických hydroxydů 132
 — — amoniaku 132
 — — kyselin 132
 — — preparátů 131
 — — vody 132
 zkouška **Beilsteinova** 486
 — **Davidsonova** 458
 — konc. kyselinou sírovou 139
 — **Lassaigneova** 465
 — **Marshova-Liebigo** 445
 — **Reinschova** 446
 — zřed. kyselinou sírovou 139
 zkoušky orientační 136
 — perličkami 142
 — redukcí na uhlí 143
 — rozpustnosti 139
 — v baničce 140
 — v plameni 137
 zkumavkové reakce 111
 zlatité soli 355
 zlatné soli 355
zlato 354
 ztráty strhování 57

Ž

želatinovaný papír 113
 železité soli 312
 železnaté soli 316
železo 311
 žluť chromová 406
 — thiazolová 243
 — titanová 243

SELEKTIVNÍ REAKCE PODLE PRVKŮ

aktinium 267	chlor 489	rhodium 333
americium 274	chrom 291	rtuť 366
antimon 447		rubidium 232
argon 506	indium 379	ruthenium 331
arsen 441	iridium 334	
astat 506	jod 501	samarium 259—262
		selen 478
baryum 249	kadmium 362	síra 464
berkelium 275	kalifornium 275	skandium 257
beryllium 237	kobalt 320	sodík 225
bor 461	krypton 506	stroncium 247
brom 498	křemík 294	stříbro 349
	kyslík 457	
cer 263	lanthan 258	tantal 288
cesium 233	lithium 223	technecium 308
čín 399	lutecium 259—262	telur 482
curium 274		terbium 259—262
	mangan 303	thallium 380
draslík 228	měď 391	thorium 267
dusík 411	mendělevium 275	thulium 259—262
dysprosium 259—262	molybden 296	titan 275
einsteinium 275	neodym 259—262	uhlík 383
emanace 506	neon 506	uran 270
erbio 259—262	neptunium 273	
europium 259—262	nikl 324	vanad 383
	niob 288	vápník 244
fermium 375	nobelium 275	vismut 453
fluor 486		vodík 219
fosfor 435	olovo 404	wolfram 301
francium 223	osmium 332	
		xenon 506
gadolinium 259—262	paladium 335	
galium 378	platina 339	ytterbium 259—262
germanium 397	plutonium 273	ytrium 258
	praseodym 259—262	
hafnium 284	promethium 259	zinek 358
helium 506	protaktinium 267	zirkonium 280
hliník 252		zlato 354
holmium 259—262	radium 251	
hořčík 240	rhénium 309	železo 311



Prof. dr. Arnošt Okáč, ScDr.

ANALYTICKÁ
CHEMIE
KVALITATIVNÍ

Vydalo Nakladatelství Československé akademie věd, Praha 1961

Přebal a vazbu navrhl Josef Prchal

Redaktorka publikace Jarmila Klejnová

Graficky upravil Jindřich Řehák

Vydání 2. — 552 stran

Vytiskl Knihtisk, n. p., závod 05, Praha 8

41,78 AA — 42,46 VA — D-07*10349

Náklad 3400 výtisků — 03/6 — DT 544 — 3034

Cena vázaného výtisku 41,50 Kčs

63/II-6

Analytická chemie kvalitativní

Autor je známý vědecký pracovník a zkušený pedagog, profesor analytické chemie na Universitě J. E. Purkyně v Brně. Jeho škola se stala průkopníkem nových analytických metod a postupů a zaměřila se také na kvalitativní analýzu, která v rychlém vývoji fyzikálně chemických metod zaostávala na klasických soustavách dělení. Ani základní zákonitosti periodické soustavy, které byly objeveny až 30 let po sirovdíkové soustavě Freseniově, se v kvalitativní analýze neuplatnily.

Analytický ústav brněnské fakulty se zabýval pokusy o hledání nových cest v kvalitativní analýze již před válkou. Za války, po uzavření vysokých škol, byly výsledky těchto pokusů revidovány a znovu byly studovány základy klasického dělení. Tyto studie vedly k jednoznačnému závěru o empiričnosti klasického sirovdíkového postupu a většiny postupů nově navrhovaných.

Analytickým reakcím, které rovněž ovlivňovaly analytickou soustavu jen velmi málo, ač jejich dosah již umožňoval velká zjednodušení, věnoval autor svou pozornost v příručkách Analytické reakce aniontů a Analytické reakce kationtů, které dosáhly v letech 1942—1950 tří vydání. Přířaděly přehled nejdůležitějších reakcí, které se staly základem dalších změn v kvalitativních postupech, vycházejících z kombinace skupinových a selektivních reakcí. Dlouholeté praktické zkušenosti daly vznik nové příručce Základy analytické chemie kvalitativní podle novějšího postupu (1952), jež podminila zpracování Analytické chemie kvalitativní (1956). První vydání této vysokoškolské učebnice bylo brzy rozebráno. O knihu projevila zájem i NDR, a tak v r. 1960 vyšel v Lipsku nově upravený překlad.

Potřeba učebnice, která vedle teoretických základů shrnuje reakce a postupy pro základní i pokročilá cvičení a uvádí hlavní reakce všech prvků, si vynutila druhé vydání Analytické chemie kvalitativní, doplněné novými poznatky z posledních let.

Ve svém celku obsahuje nové vydání soubor z universitních přednášek, zkušeností z praktických cvičení posluchačů a opírá se o výsledky laboratorních výzkumů.

**NAKLADATELSTVÍ
ČESKOSLOVENSKÉ AKADEMIE VĚD**

*Další odborné knihy NČSAV,
které Vám pomohou v práci i při studiu:*

E. R. Alexander: Základy iontových organických reakcí

Kniha pro posluchače vysoké školy a pracovníky v organické chemii. Autor se zabývá téměř výhradně reakcemi, které probíhají iontovým mechanismem, tj. reakcemi, při nichž se uplatňuje heterolytické štěpení kovalentní vazby. Z anglického originálu *Principles of Ionic Reactions* přeložil kolektiv Chemického ústavu ČSAV.

Stran 295, 5 obrázků, vázáno Kčs 34,30

B. Havelka, E. Kepřt, M. Hansa: Spektrální analýza I

První svazek rozsáhlého kolektivního díla o spektrální analýze, metodě, která se v současné době stala nepostradatelnou v našem výzkumu i ve výrobě. Látka je rozdělena do dvou částí: „Konstrukce spektrálních přístrojů“ a „Budící zdroje pro emisní spektrální analýzu“. Výklad doplňuje řada vyobrazení.

Stran 666, 555 obrázků, vázáno Kčs 44,50

Z. Holzbecher: Luminiscenční analýza

Publikace seznamující s dnešním stavem zajímavé analytické metodiky, jež má pro svou rychlost, citlivost a selektivnost všechny předpoklady pro další rozvoj. Pojednává souborně o metodách důkazů a stanovení jednotlivých prvků a organických látek, které jsou založeny na fluorescenčních a termoluminiscenčních jevech.

Stran 359, 31 obrázků, vázáno Kčs 41,50

M. Jureček: Organická analýza I a II

Učebnice organické analýzy je rozdělena do dvou dílů. V prvním díle se autor zabývá způsoby charakterisace organického individua a kvalitativní analýsou směsí organických látek. Výklad je doplněn četnými tabulkami. Druhý díl probírá kvantitativní analýzu organického individua; podává souhrnný přehled známých metod a vybrané metody podrobně popisuje a kriticky hodnotí.

I. díl stran 543, 70 tabulek, vázáno Kčs 39,50

II. díl stran 461, 68 obrázků, vázáno Kčs 36,—

Č. Michalec, J. Kořínek, J. Musil, J. Růžička:

Elektroforeza na papíře a v jiných nosičích

Elektroforeza na papíře a v jiných nosičích představuje dnes jednu z analytických metodik, která je v popředí zájmu pracovníků v nejrozličnějších oborech přírodních věd u nás i v zahraničí. Kromě teoretických základů přináší publikace nejužší techniky elektroforezy na papíře a uvádí přehled a příklady nejvhodnějších systémů pro dělení organických nízkomolekulárních látek, anorganických iontů a vysokomolekulárních látek.

Stran 313, 98 obr., 57 tabulek, vázáno Kčs 34,50

Knihy obdržíte v každé knižní prodejně

**NAKLADATELSTVÍ
ČESKOSLOVENSKÉ AKADEMIE VĚD**

Praha 1 — Nové Město, Vodičkova 40

Arnošt Okáč • Analytická chemie kvalitativní

Arnošt Okáč

**Analytická
chemie
kvalitativní**

Nakladatelství
Československé
akademie věd