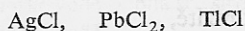


sraženiny SiO_2 a B(OH)_3 . Prvá je gelovitá, nerozpustná v horké vodě, druhá se v horké vodě snadno rozpouští a z roztoku při chladnutí krystaluje v charakteristických perleťově lesklých šupinkách. Rovněž wolframany, molybdenany, niobičnany a tantalíčnany vylučují při okyselení roztoků bílé sraženiny volných kyselin. Podobně se chovají antimoničnany. Kyselina molybdenová, antimoničná a tantalíčná se rozpouštějí v přebytku konc. kyseliny chlorovodíkové, kyselinu wolframovou rozpouštíme v amoniaku, kyselinu tantalíčnou převádíme do roztoku tavením s uhličitanem sodným.

Alkalické roztoky amfoterních hydroxidů a thiosolů vylučují při neutralizaci roztoku sraženiny hydroxidů nebo zbarvených siřníků (Al(OH)_3 , Zn(OH)_2 , Cr(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 zkusíme zřed. kyselinou chlorovodíkovou. V tomto případě vzniká pouze sraženina nerozpustných chloridů:



Skupinová reakce zřed. kyseliny chlorovodíkové může být negativní za přítomnosti velkého přebytku iontů rtuťnatých, které tvoří přednostně rozpustný, ale nedisociovaný chlorid rtuťnatý, takže sraženina nerozpustných chloridů může vzniknout teprve po přidání dostatečného množství kyseliny chlorovodíkové.

3. Reakce zřed. kyseliny sírové

Nerozpustné sírany dává triáda iontů alkalických zemin Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} (a také Ra^{2+}). Jejich nerozpustnost vzrůstá s atomovou vahou, nejméně rozpustný je síran BaSO_4 (a RaSO_4). Do skupiny nerozpustných síranů patří také síran olovnatý, málo rozpustný ve vodě i ve zředěných kyselinách. Svými vlastnostmi se však podstatně odlišuje od síranů alkalických zemin (sírovodíkem zčerná, rozpouští se v alkalických hydroxidech a v amoniakálních roztocích organických kyselin). Málo rozpustný je také síran stříbrný, sráží se však jen z koncentrovanějších roztoků. Sírovodíkem rovněž zčerná. Ionty Ag^+ jsou pravidelně z roztoku odstraněny jako méně rozpustný chlorid AgCl při srážení předcházející skupiny kyselinou chlorovodíkovou, takže po oddělení nerozpustných chloridů nemůžeme dostat sraženinu Ag_2SO_4 .

Činidlo: Kyselina sírová zředěná v poměru 1 : 3.

Ba^{2+} — bílá krystalická sraženina BaSO_4 , nerozpustná ve zředěných kyselinách.
 Sr^{2+} — bílá krystalická sraženina SrSO_4 , rozpustnější ve vodě než BaSO_4 . Vylučuje se jen zvolna a musíme při reakci v malé zkumavce 5–15 minut vyčkat, abychom vznik sraženiny nepřehlédli.

Ca^{2+} – bílá krystalická sraženina $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 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 Ca^{2+} i za přítomnosti Ba^{2+} a Sr^{2+} , které se srážejí před přidáním alkoholu a tvoří jemný prášek, nepřekážející vývoji jehličkovitých krystalků $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Pb^{2+} – bílá krystalická sraženina PbSO_4 , rozpustná v alkalických hydroxidech, v octanu nebo ve vínanu amonném, kapkou siřníku sodného zčerná (rozdíl od BaSO_4 , SrSO_4).

Poučná je zkouška na přítomnost nerozpustných síranů při srážení sádrovou vodou (nasyceným roztokem CaSO_4):

Ba^{2+} a Pb^{2+} ionty se srážejí okamžitě,

Sr^{2+} se sráží po chvíli,

Ca^{2+} se nesráží ani po 15 minutách.

Tuto rozlišovací reakci nutno provést v malé zkumavce, v kapce je málo zřetelná.

4. Reakce kyseliny šťavelové

Šťavelany četných kovů jsou nerozpustné ve vodě, v přebytku šťavelanu však tvoří rozpustné oxalátokomplexy, poměrně stálé. Z alkalických zemin se srážejí roztokem šťavelanu amonného Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} kvantitativně v podobě bílých krystalických sraženin $\text{Me}^{\text{II}}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, které jsou nerozpustné v přebytku srážedla. 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 kyseliny šťavelové 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 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 1 - 3 \text{H}_2\text{O}$, nerozpustná v přebytku činidla.

Sr^{2+} – pozvolný 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 $1\text{N-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 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 sirovodíkem. Reakce kyseliny šťavelové je charakteristická pro skupinu iontů alkalických zemin.

Tabulka 23

Přehled skupinových reakcí kyselin

Kationty	0,1N-HCl	H_2SO_4 (1 : 3)	1N- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
Ag^+	bílá sr., rozp. v amoniaku	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., sirovodíkem 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

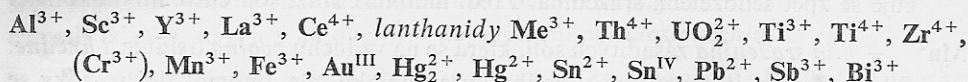
Ner rozpustné sirníky z kyselého prostředí dávají ionty prvků:

Tabulka 24

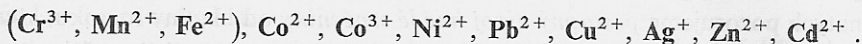
VIa	VIIa	VIII			Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb
Mo^{VI} W^{VI}	Tc^{VII} Re^{VII}	Ru^{III} Os^{IV}	Rh^{III} Ir^{IV}	Pd^{II} Pt^{IV}	$\text{Cu}^{\text{I,II}}$ Ag^{I} Au^{I}	Zn^{II} Cd^{II} $\text{Hg}^{\text{II,I}}$	Ga^{III} In^{III} Tl^{I}	Ge^{IV} $\text{Sn}^{\text{II,IV}}$ Pb^{II}	$\text{As}^{\text{III,V}}$ $\text{Sb}^{\text{III,V}}$ Bi^{III}

Zvláštní vlastnosti sirníků, jejich 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.

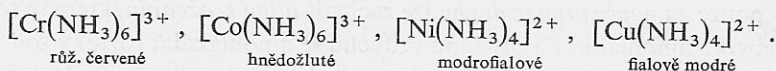
Amoniakem rozdělujeme kationty na skupinu nerozpustných zásaditých solí:



a na skupinu rozpustných amosloučenin:



Charakteristické zbarvení mají roztoky amosolí:



Ostatní amosoli dávají bezbarvé roztoky.

10. Reakce uhličitanu sodného

Roztoky uhličitanu sodného dávají *sraženiny nerozpustných uhličitanů* se všemi kationty kovů, kromě alkalických a TI^+ . 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 poněkud rozpouštějí ty sraženiny, které jsou současně rozpustné v alkalických hydroxidech (amfoterní hydroxidy).

Rozpustné karbonátokomplexy s nadbytkem činidla dávají Be^{2+} , Th^{4+} a UO_2^{2+} .

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: $2\text{N-Na}_2\text{CO}_3$.

Be^{2+} – *bílá sraženina* zásaditých uhličitanů, rozpustná v přebytku srážedla, snáze za tepla. Vzniká $[\text{Be}_4(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_6]^{6-}$.

Th^{4+} – *bílá sraženina*, rozpustná v přebytku srážedla na karbonátothoričitan $[\text{Th}(\text{CO}_3)_3]^{2-}$.

UO_2^{2+} – *žlutooranžová sraženina* zásaditých uhličitanů a urananů vzniká jen z koncentrovaných roztoků solí uranylových. Je značně rozpustná ve vodě, snadno v přebytku srážedla za vzniku karbonátokomplexu $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$.

Ostatní kationty dávají sraženiny v přebytku činidla nerozpustné. U kationtů tvořících amfoterní hydroxidy se sraženiny rozpouštějí v alkalických hydroxidech, u kationtů tvořících rozpustné amosoli se sraženiny rozpouštějí v amoniaku. Podle zbarvení a vlastností je můžeme rozdělit na tyto skupiny:

Bílé sraženiny: Li^+ (jen z konc. roztoků), Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Th^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Mn^{2+} (zvolna hnědne), Fe^{2+} (na vzduchu hnědne), Zn^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{IV} , Pb^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} ,

žlutavé: Ag^+ , Hg_2^{2+} (zvolna černá),

červenavé až hnědé: UO_2^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Hg^{2+} ,

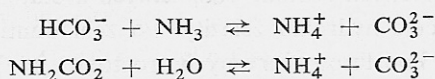
zelenavé až modré: Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} .

11. Reakce uhličitanu amonného

Roztoky uhličitanu amonného dávají sraženiny uhličitanů a zásaditých uhličitanů podobně jako roztoky uhličitanu sodného. Srážení je již za studena dokonalejší pro menší alkalitu než u uhličitanu sodného.

Přítomnost amoniaku a solí amonných reguluje pH roztoků, což se projevuje odlišným chováním solí hořečnatých, které se nesrážejí. Kationty tvořící snadno rozpustné amosloučeniny, mohou částečně přejít do roztoku (viz reakce amoniaku, kap. IV, 9).

Činidlo: Tuhý uhličitan amonný obsahuje často trochu kyselého uhličitanu a karbaminanu amonného. Proto k 2N roztoku činidla přidáme trochu amoniaku a povahením přeměníme obě znečištěniny 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.

Rozpustné karbonátokomplexy tvoří s přebytkem činidla soli berylnaté, thoričité a zvláště snadno uranylové (viz str. 182).

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 hydroxidech a v amoniaku je analogická jako u hydroxidů.

Činidlo: 0,1N- K_2CrO_4 .

Reakce jsou zřetelné i v kapkách roztoku. Použijeme pokud možno neutrálního roztoku vzorku. V kyselém prostředí působí chroman oxidačně a redukuje se na zelený roztok soli chromité. Oxiduje 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 redukovadla, takže redoxní reakce chromanu mají pro malou citlivost jen druhořadý význam jako reakce skupinové. Důležitější jsou srážecí reakce v neutrálním prostředí.

- Be^{2+} – žlutá sraženina zásaditého chromanu, snadno rozpustná ve zředěných kyselinách i v alkalických hydroxidech. Amoniakem se mění na bílou sraženinu hydroxidu a zásaditých solí.
- Mg^{2+} – žádná sraženina, chroman hořečnatý je rozpustný ve vodě.
- Ca^{2+} – žádná sraženina, chroman vápenatý je rozpustný ve vodě.
- Sr^{2+} – světle žlutá sraženina $SrCrO_4$ se tvoří pouze z neutrálních roztoků, rozpouští se trochu ve vodě, snadno v kyselinách. Již kyselina octová znemožňuje srážení.
- Ba^{2+} – světle žlutá sraženina $BaCrO_4$, špatně rozpustná v kyselině octové, snadno rozpustná v kyselině chlorovodíkové nebo dusičné.
- Al^{3+} – žlutá rosolovitá sraženina, snadno rozpustná v kyselině octové i v alkalických hydroxidech. Vzniká jen ze slabě kyselých roztoků o $pH \sim 4$.
- Ce^{IV} – žlutá sraženina při $pH \sim 4$, z kyselejších roztoků nevzniká, je snadno rozpustná ve zřed. kyselinách. Amoniakem nebo alkáliemi se rozkládá.
- Th^{IV} – žlutá sraženina, snadno rozpustná ve zřed. kyselinách, amoniakem nebo alkalickými hydroxidy se přeměňuje na bílou sraženinu hydroxidu.
- Ti^{IV} – žlutý zákal. Při srážení 1N- K_2CrO_4 vzniká žlutooranžová sraženina, nerozpustná ve zřed. kyselině octové, snadno rozpustná ve zřed. kyselině chlorovodíkové.
- Zr^{IV} – žlutá sraženina, rozpustná ve zřed. kyselinách, amoniakem nebo alkalickými hydroxidy se rozkládá na bílou sraženinu hydroxidu.
- Cr^{3+} – žlutá, zvolna hnědnoucí sraženina, snadno rozpustná ve zřed. kyselinách, v alkalických hydroxidech zezelená a rozpouští se.
- Mn^{2+} – žlutohnědá až temně hnědá sraženina vyšších kysličníků manganu (oxidace), vzniká jen pomalu, rychleji za tepla.
- Fe^{2+} – žlutohnědá sraženina, v kyselém prostředí zelené roztoky Cr^{III} .

- Fe³⁺** — *hnědá sraženina*, snadno rozpustná ve zřed. kyselinách, nerozpustná v amoniaku a v alkalických hydroxidech.
- Co²⁺** — *červenohnědá sraženina* zásaditého chromanu $\text{CoCrO}_4 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2$, rozpustná v amoniaku. Zředěné roztoky nutno srážet za tepla.
- Ni²⁺** — *čokoládově hnědá sraženina* zásadité soli se tvoří za tepla. Rozpouští se snadno v kyselinách i v amoniaku.
- Cu²⁺** — *hnědožlutá sraženina* zásaditého chromanu jen z neutrálního prostředí. Po vysušení kapky kaštanově hnědý zbytek. Rozpouští se velmi snadno ve zřed. kyselinách i v amoniaku.
- Ag⁺** — *červenohnědá sraženina* Ag_2CrO_4 , trochu rozpustná již v kyselině octové, snadno rozpustná ve zřed. kyselině dusičné nebo v amoniaku.
- Zn²⁺** — *žlutá sraženina* zásaditého chromanu vzniká jen z neutrálních roztoků. Snadno se rozpouští ve zřed. kyselinách, v amoniaku a v alkalických hydroxidech. Za tepla se vylučuje lépe než za studena.
- Cd²⁺** — *žlutavá sraženina* jen z neutrálních roztoků a za tepla. Snadno se rozpouští ve zřed. kyselinách a v amoniaku.
- Hg₂²⁺** — *červenohnědá amorfni sraženina*, nerozpustná ve velmi zřed. kyselině dusičné. Povařením nebo srážením za tepla vzniká živě červená krystalická sraženina Hg_2CrO_4 . Konc. amoniakem zčerná.
- Hg²⁺** — *červenohnědá sraženina* HgCrO_4 nebo zásaditých chromanů se tvoří velmi zvolna. Amoniakem zbledá.
- Sn²⁺** — *žlutavá sraženina*, zvolna vzniká zelený roztok soli chromité.
- Sn^{IV}** — *žlutavá sraženina*, rozpustná v alkalických hydroxidech.
- Tl⁺** — *světle žlutá sraženina* Tl_2CrO_4 , nerozpustná za studena ve zřed. kyselině octové, dusičné nebo chlorovodíkové. Za tepla se ve zřed. kyselinách rozpouští.
- Pb²⁺** — *žlutá sraženina* PbCrO_4 (chromová žluť), nerozpustná v kyselině octové a v amoniaku, rozpustná v kyselině dusičné a v alkalických hydroxidech. Při rozpouštění v alkalických hydroxidech se přechodně tvoří červená sraženina zásaditého chromanu olovnatého.
- Sb³⁺** — *hnědožlutá sraženina*, vzniká teprve za tepla. Při větších koncentracích Sb^{3+} redukce na zelené roztoky Cr^{III} .
- Bi³⁺** — *žlutá až oranžová sraženina* $(\text{BiO})_2\text{CrO}_4$, nerozpustná v alkalických hydroxidech (rozdíl od PbCrO_4) a v amoniaku, rozpustná v kyselinách.

Chroman draselný nesráží kationty Ca^{2+} , Mg^{2+} 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 (Cd^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+}). Při okyselení nastává redukce na zelené roztoky solí chromitých za přítomnosti Sn^{2+} , Sb^{3+} , Fe^{2+} a aniontů H_2AsO_3^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ aj.

Tabulka 27
Přehled skupinových reakcí některých kationtů

	HCl	H ₂ SO ₄	H ₂ C ₂ O ₄	H ₂ S	(NH ₄) ₂ S	NH ₃	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 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.

sahovat přebytek alkalického hydroxidu. $pD = 4,3$. Neruší přítomnost Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , ruší však soli hlinité a amonné.

e) *Další činidla k vybarvení hydroxidu hořečnatého*: Již J. Formánek vybarvoval koloidní roztoky hydroxidu hořečnatého *alkanovou tinkturou* [162]. V posledních letech byla navržena řada azobarviv, jako *toluulenoranž 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)-bifenyl), jehož žluté roztoky se v alkalickém prostředí zbarvují za přítomnosti Mg^{2+} modro-fialově [960], „*pikraminazo*“ vybarvuje hydroxid hořečnatý modro-fialově [1069], *1-p-nitrofenyl-3-fenyl-3-hydroxytriazin* fialově modře [934], *isatin-(3-p-nitrofenyl)hydrazon* modře [1070] aj.

Všechny tyto reakce mají značnou citlivost [274] a jsou selektivní ve skupině iontů alkalických kovů a alkalických zemin.

Přímý důkaz Mg^{2+} : Z roztoku vzorku vysrážíme uhličitánem a siřníkem amonným rušící kationty a Mg^{2+} dokazujeme po odkouření solí amonných vybarvováním $Mg(OH)_2$ nebo oxinem. Při větších koncentracích dokazujeme Mg^{2+} přímo ve filtrátě po sraženině zásaditých uhličitánů 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 kyslíčnicku; je o něco tvrdší než olovo. Rozpálen shoří na vzduchu jasným plamenem na kyslíčnick. Rozkládá vodu za vývoje vodíku a přechází v hydroxid vápenatý, poměrně málo rozpustný ve vodě (při 20°C obsahuje roztok vápenné vody 1,26 g $Ca(OH)_2$ v 1 litru). Ve zředěných kyselinách se snadno rozpouští a v roztocích tvoří ionty Ca^{2+} .

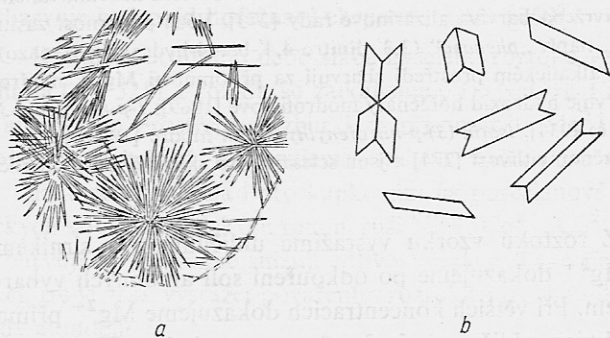
Reakce Ca^{2+}

Bezbarvé ionty Ca^{2+} tvoří málo rozpustný hydroxid, síran, fluorid, uhličitán, štávelan a fosforečnan vápenatý.

1. Ionty Ca^{2+} **barví plamen oranžově červeně**, ve spektru pozorujeme oranžové pruhy 620,3 a 618,2 nm a zelený pruh 554,4 nm. Vzorek okyselíme konc. kyselinou chlorovodíkovou a zkusíme v plameni.

2. **Zředěná kyselina sírová** nebo síran draselný srážejí jen z koncentrovaných roztoků solí vápenatých bílou sraženinu $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Povařením roztoku se vylučování sraženiny usnadňuje. Vhodnější však je zmenšit rozpustnost síranu vápenatého alkoholem, což dovoluje 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%ního 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, zpočátku rosolovitého vzhledu, snižující podstatně tekutost roztoku, protřepáváním



Obr. 41. Krystalky $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: *a* — při rychlé krystalisaci, *b* — při pozvolné krystalisaci.

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 vo-

dy a přidáme kapku $2\text{N-H}_2\text{SO}_4$, popř. mírně zahřejeme až do počáteční krystalisace. Vylučují se jehličkovité krystalky sádrovce, často paprčité 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 srážení BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 , který necháme krystalovat. $pD = 5,5$. Podobné krystalky dávají Ce^{4+} , La^{3+} , Th^{4+} , Sc^{3+} .

3. **Štavelan 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%ním roztokem síranu draselného sírany a ve filtrátě dokážeme ještě štavelanem přítomnost síranu vápenatého.

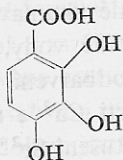
Kyselina štavelová je v 1N koncentraci velmi selektivním činidlem pro ionty Ca^{2+} , které se srážejí z neutrálních roztoků okamžitě, kdežto ionty Sr^{2+} se srážejí při této koncentraci kyseliny jen pomalu a ionty Ba^{2+} se nesrážejí vůbec. Selektivita reakce je založena na rozpustnosti štavelanů ve slabě kyselém prostředí kyseliny štavelové a ztrácí se při použití štavelanu 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 zalkalísuje amoniakem, zahřeje do varu a sráží stejným objemem nasyceného roztoku

$K_4[Fe(CN)_6]$. 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 pyrogalloolkarbonová** (kyselina 2,3,4-trihydroxybenzen-1-karbo-ová) dává s hydroxidy 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.



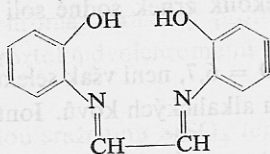
K 5 ml vzorku přidáme zřed. kyselinu sírovou (1 : 3) až do vysrážení síranů, povaříme a sraženinu odfiltrujeme. Filtrát zalkalisujeme 2N-NaOH. Vznikne-li sraženina nerozpustných hydroxidů, znovu ji odfiltrujeme a k filtrátu přidáme stejný objem nasyceného vodného roztoku kyseliny pyrogalloolkarbonové. Za přítomnosti Ca^{2+} dostaneme intensivní 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^- , $C_2O_4^{2-}$, CO_3^{2-}). $pD = 4,3$.

Pro reakce v mikrozkuhavce je vhodnější 1%ní roztok činidla v etheru: 0,1 ml zkoumaného roztoku se zalkalisuje 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 (purpurogallin), stabilisovaný na koloidně rozptýlené vápenaté soli, která sama o sobě je bezbarvá [276]. Ruší redukční činidla.

Odstraníme-li hydroxidy kovů vyloučené při alkalisování roztoku, je reakce specifická pro Ca^{2+} .

6. Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil)



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 nebo do amylalkoholu. 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 stálejší vůči uhličitanu sodnému než strontnatá nebo barnatá, což vede k jisté selektivitě reakce pro Ca^{2+} [961]. Bylo však zjištěno, že alkalický uhličitan 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 nevhodnější tento postup:

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].

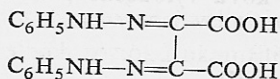
Velká citlivost reakce vyžaduje srovnávací zkoušky s užívanými činidly. Je možno dokazovat 1 díl pitné vody ve 100 dílech destilované. Pro stopová množství Ca^{2+} se alkalický hydroxid nahrazuje hydroxidem fenyltrimethylamonným, který lze připravit dokonale čistý. Fotometricky lze stanovit mikrogramová množství Ca^{2+} [954, 955]. Lze dokazovat i stopy Ca^{2+} v dešťových vodách. Činidlo je také vhodným komplexometrickým indikátorem pro určování Ca^{2+} za přítomnosti Mg^{2+} [1071].

Další reakce Ca^{2+}

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 $pD = 4,1$.

Kyselina pikrolonová (1-fenyl-3-methyl-4-nitropyrazolon-5) sráží zelenožlutou sraženinu vápenaté soli, přecházející v oranžovou krystalickou sraženinu. $pD = 6$. Neruší Mg^{2+} ani alkalické kovy [280].

Osazon kyseliny dioxylvinné dává těžce rozpustnou žlutou sůl vápenatou.



Ke kapce vzorku se přidá několik zrněk 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. Ionty Mg^{2+} ruší teprve při 10násobném přebytku.

„*Calcichrom*“ (cyklicky uspořádané tris-azohydroxynaftalenové barvivo, které se připravuje diazotací a kopulací H-kyseliny) dovoluje při $\text{pH} \sim 13$ selektivní důkaz Ca^{2+} vedle Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} aj. iontů [1072].

K několika kapkám vzorku se přidají 1–2 kapky 0,1N-NaOH, kapka 0,1%ního roztoku činidla a při srovnávání se slepým vzorkem se sleduje přeměna modrého zbarvení činidla v červené až růžové. $pD = 6$. Při nižším pH reagují podobně i jiné ionty.

„Calcion IREA“ (bis-azobarvivo H-kyseliny a kyseliny chromotropové) reaguje s Ca^{2+} při $pH = 11–13$ podobně jako předcházející činidlo [1073].

Přímý důkaz Ca^{2+} : a) Spektrálně.

b) Reakcí kyseliny pyrogallokarbonové.

c) Roztok vysrážíme 6%ním roztokem K_2SO_4 , sraženinu síranů odstředíme, roztok upravíme octanovým tlumičem na $pH = 4$, přidáme stejný objem 10%ního EDTA pro maskování rušících kationtů, Ca^{2+} uvolníme přidáním nadbytku octanu hlinitého a dokazujeme šťavelanem anonným. 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+} . Hydroxid 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 jednak reakcím Ba^{2+} , jednak reakcím Ca^{2+} . 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 nm), intenzivní pruh oranžový (606,0 nm) a modrá čára, viditelná jen při intenzivním zbarvení plamene.

2. **Chroman draselný** sráží 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 $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$ i $[Sr^{2+}][SO_4^{2-}]$. 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 $[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$ 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** (viz str. 256) 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%ního 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%ního roztoku $AgNO_3$ 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+} , ...).

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 zředěné 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 trojúhelníkové krystalky. Podobné krystalky tvoří dusičnan barnatý a olovnatý. $pD = 4,1$.

Přímý důkaz Sr^{2+} : 1. Zbarvením plamene a spektrálně.

2. Zřed. kyselinou sírovou vysrážíme sírany, oddělenou sraženinu krátce považíme s 2N- Na_2CO_3 a přeměněné uhličity rozpustíme v kyselině octové. Po oddělení nepřeměněného síranu barnatého zkusíme ve filtrátě reakci s chromanem draselným.

13. Baryum

Baryum je bílý lesklý kov, na vzduchu se povléká bílou vrstvičkou kyslíčnicku. 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+} .

Hydroxid 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 podstatně odlišné od reakcí Ca^{2+} .

1. **Plamen** se barví těkavými solemi barnatými světle zeleně. Netěkavé soli ovlhčíme před reakcí konc. kyselinou chlorovodíkovou, nerozpustný síran redukuje předem na sírník. Spektrum má vedle několika pruhů oranžových a zelených také modrou čáru v okolí Fraunhoferovy čáry F. Nejcharakterističtější je skupina čar 531,4; 524,3; 513,7 nm.

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. Čerstvě utvořená sraženina síranu barnatého je tak jemnozrnná, že snadno prochází filtrem. Delším stáním v matečném louhu se přemění v hrubozrnnější a filtruje se 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 $2N-Na_2CO_3$ 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 kelímku. Tavením s uhličitanem sodným v redukčním plameni (smotek filtračního papíru) vzniká rozpustný sírník barnatý. Když taveninku na stříbrném plíšku ovlhčíme vodou, vznikne černá skvrna sírníku 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].

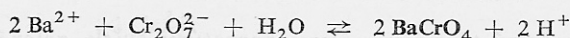
Ke kapce neutrálního roztoku vzorku v mikrozkuhavce se přidá kapka 5%ního roztoku $KMnO_4$, kapka $1N-H_2SO_4$ a tolik kapek nasyceného roztoku kyseliny širšičité, aby se roztok manganistanu odbarvil. Vznikla-li sraženina $BaSO_4$, zůstane zbarvena slabě fialově. Zbarvení lépe rozeznáme *při odstředění 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 $70^\circ C$ fialové zbarvení zmizí a vyloučí se hnědý MnO_2 , který se odstraní v lázni kyseliny širšičité, 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 vlnanu amonného, takže jeho zbarvení mizí. Na okrajích skvrny dokážeme potom Pb^{2+} sirovodíkem.

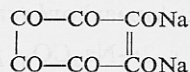
3. **Dvojchroman draselný** sráží z neutrálních roztoků žlutý chroman barnatý.

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 nevhodnější 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.

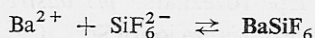
4. Rhodizonan sodný (5%ní roztok ve vodě)



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 utvoření hnědé skvrně se přidá kapka zřed. 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. $pD = 5,3$.

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 nesrážejí z roztoků slabě okyselených. Pro mikroskopii se přidává ke slabě okyselenému a teplému roztoku zrno 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. Jsou 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 Ba^{2+} : 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