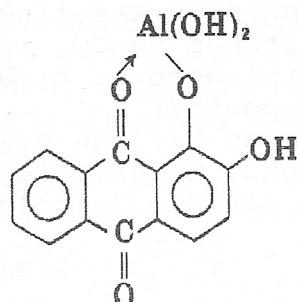


xyanthrachinonem (alizarinem), kdy vzniká červený nerozpustný chelát:



Důkaz Ca²⁺

Přítomnost vápenatých iontů v roztoku se projeví již při předběžné zkoušce na zbarvování plamene. Nepříliš výrazné cihlově červené zbarvení je však často překrýváno intenzivnějším zbarvením, které poskytují jiné ionty (především Na⁺) a zkouška je tedy nespolehlivá.

Selektivním činidlem pro důkaz iontů Ca²⁺ je kyselina šťavelová, která z roztoků vápenatých solí vylučuje bílou krystalickou sraženinu CaC₂O₄·H₂O. Selektivita reakce je založena na rozdílné rozpustnosti šťavelanů alkalických zemin ve slabě kyselém prostředí, vytvořeném přebytkem kyseliny šťavelové. Ionty Ca²⁺ se sráží okamžitě, Sr²⁺ jen velmi pomalu a Ba²⁺ se za těchto podmínek nesráží vůbec. Jako činidlo lze použít i roztok šťavelanu amonného, v tomto případě se však selektivita reakce ztrácí a ionty Sr²⁺ a Ba²⁺ je třeba předem oddělit jako nerozpustné sírany (rozpustnost CaSO₄ je dostatečně velká na to, aby v roztoku zůstalo takové množství Ca²⁺, které se bude srážet šťavelanem).

Případný rušivý vliv dalších iontů lze odstranit např. jejich vysrážením roztokem sulfidu amonného za přítomnosti NH₄Cl popř. maskováním roztokem chelatonu 3, který sice váže do komplexu i ionty Ca²⁺, ale ty se dají selektivně vytěsnit přidávkou přebytku hlinité soli a ve slabě kyselém prostředí dokázat šťavelanem.

Důkaz Sr²⁺

Roztoky strontnatých solí okyselené kyselinou chlorovodíkovou zbarvují nesvítivý plamen karmínově červeně. Tato zkouška má však pouze orientační význam.

Selektivním důkazem Sr²⁺ je vyloučení bílé sraženiny SrSO₄. Rušivé ionty Pb²⁺ a Ba²⁺ se předem odstraní vysrážením ve formě chromanů z prostředí zředěné kyseliny octové, SrCrO₄ se za těchto podmínek nevyloučí. Přítomnost Ca²⁺ většinou neruší, neboť CaSO₄ se vylučuje jen z koncentrovanějších roztoků Ca²⁺.

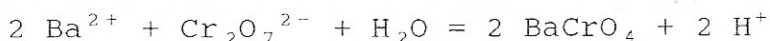
Důkaz Ba²⁺

Při předběžné zkoušce se přítomnost iontů Ba²⁺ projeví nepříliš výrazným zeleným zbarvením nesvítivého plamene.

Důkaz Ba²⁺ vylučováním bílé sraženiny BaSO₄ je selektivní i

za přítomnosti Pb^{2+} , Sr^{2+} a Ca^{2+} , jestliže oddělenou směs vysrážených síranů povaříme s roztokem Na_2CO_3 a po opětovném oddělení zkusíme rozpustnost sraženiny v kyselině octové. Zatímco PbSO_4 , SrSO_4 , příp. CaSO_4 se roztokem Na_2CO_3 konvertují na uhličitany, posléze rozpustné v kyselině octové, síran barnatý zůstává nezměněný a v kyselině se nerozpouští.

Jiným používaným důkazem Ba^{2+} je vylučování žluté sraženiny BaCrO_4 z neutrálního roztoku. Selektivity důkazu se docílí použitím $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, který jako činidlo je selektivnější než K_2CrO_4 :



Rušivé ionty se mimoto maskují chelatonem 3. Barnaté ionty, které jsou rovněž vázány do chelatonátu, se následně selektivně uvolní vytěsňovací reakcí s přebytkem octanu hořečnatého.

Důkaz Mg^{2+}

Ionty Mg^{2+} se dokazují vedle iontů alkalických kovů vylučováním bílé sraženiny $\text{Mg}(\text{OH})_2$ přebytkem alkalického hydroxidu. Ostatní kationty se předem oddělí srážením sulfidem amonným a uhličitánem amonným, amonné soli je třeba před srážením $\text{Mg}(\text{OH})_2$ odkouřit. Malá množství hydroxidu hořečnatého jsou špatně pozorovatelná, citlivost důkazu se výrazně zvýší vybarvením povrchových vrstev čerstvě sraženého $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nebo jeho koloidních částic adsorpcí vhodných barviv. Používá se např. azobarvivo titanová žluť, jehož žlutý roztok vybarvuje $\text{Mg}(\text{OH})_2$ intenzivně červeně. Ke zvýšení citlivosti důkazu lze také využít komplexotvorné reakce hydroxidu hořečnatého s 1,2,5,8-tetrahydroxyanthrachinonem (chin-alizarinem), vytvářejícím na povrchu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ chrpově modrý chelát.

Důkaz Be^{2+}

Ionty beryllnaté patří mezi méně běžné ionty, jejich důkaz si uvedeme jako příklad využití vzniku fluorescence.

V alkalickém prostředí poskytují roztoky beryllnatanů s pentahydroxyflavonem (morinem) žlutě fluoreskující komplexy. Fluorescence je velmi intenzivní zvláště při pozorování v ultrafialovém světle, citlivost důkazu v tomto provedení je charakterizována mimořádnou hodnotou meze detekce ($pD = 8$). Reakce je přitom velmi selektivní, nepatrnou fluorescenci vykazují za těchto podmínek pouze Zn^{2+} , Sc^{3+} a ve větších koncentracích Ca^{2+} .

Důkaz Na^+

Velmi citlivým a v praxi obvykle zcela postačujícím důkazem Na^+ je zkouška v nesvítivém plameni, který se za přítomnosti sloučenin sodíku zbarvuje intenzivně žlutě. Důkaz je tak citlivý, že prozradí i nepatrné stopy Na^+ přítomné v látkách jinak považovaných za čisté. Proto je vždy třeba podle intenzity zbarvení uvážit, zda dokázaný sodík je ve vzorku jako hlavní složka nebo jen jako stopová nečistota.

4.1.1.4 Selektivní důkazy aniontů

Při dále popsaných selektivních důkazech aniontů budeme předpokládat, že roztoky neobsahují kationty těžkých kovů, z nichž mnohé při těchto důkazech ruší. Rušivé kationty se odstraňují povařením analyzovaného roztoku s přebytkem uhličitanu sodného a odfiltrováním vzniklé sraženiny. Filtrát, obsahující již jen sodné nebo draselné soli, se označuje jako tzv. sodový výluh. Je zřejmé, uhličitany musíme dokazovat v původním vzorku, protože se přípravou sodového výluhu do vzorku zanášejí.

Důkaz CO_3^{2-}

Uhličitany mohou být přítomny pouze v zásaditých roztocích. Projeví se již při zkoušce s kyselinou sírovou charakteristickým živým šuměním unikajících bublinek CO_2 . Ten se dokazuje buď zaváděním do roztoku hydroxidu barnatého, s nímž poskytne bílou sraženinu BaCO_3 , nebo se určí nepřímo podle své kyselé povahy vhodným indikátorem (např. odbarvuje červenou zásaditou formu fenolftaleinu). Rušivé anionty, uvolňující přidavkem H_2SO_4 plyny podobných vlastností, se před okyselením vzorku zoxidují silným oxidovadlem (např. manganistanem) na netěkavé produkty.

Důkaz SO_4^{2-}

Z roztoku okyseleného zředěnou kyselinou chlorovodíkovou se za přítomnosti síranových iontů vylučuje přidavkem roztoku BaCl_2 bílá sraženina BaSO_4 . Barnaté soli ostatních běžných aniontů jsou v tomto prostředí rozpustné; při okyselení roztoků obsahujících $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ nebo S_x^{2-} se vylučuje koloidní síra, která povařením zkoaguluje a lze ji před přidáním BaCl_2 oddělit.

Důkaz SO_3^{2-}

Za nepřítomnosti sulfidů nebo polysulfidů se siřičitany selektivně dokazují v neutrálním prostředí reakcí s roztokem směsi trifenylmethanových barviv fuchsínu a malachitové zeleně (tzv. Votočkovým činidlem). Modrý roztok činidla se účinkem siřičitanů okamžitě odbarvuje následkem redukce barviv na bezbarvé produkty. Rušící sulfidy a polysulfidy lze předem oddělit po převedení na nerozpustné sulfidy ZnS nebo CdS přidavkem ZnCO_3 nebo CdCO_3 .

Důkaz S^{2-}

K selektivnímu důkazu sulfidových iontů se nejčastěji využívá jejich reakce s pentakyano-nitrosylželezitanem sodným (nitroprusidem sodným) $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ v silně alkalickém prostředí, kdy vzniká fialově zbarvený rozpustný komplex pentakyano-nitrosyl-thioželezitý $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})\text{S}]^{4-}$. V negativním případě je alkalický roztok samotného činidla žlutý.

Okyselením roztoku obsahujícího sulfidy se uvolňuje charakteristicky páchnoucí (jedovatý!) sirovodík, který uváděním do roztoku alkalického olovnatanu poskytuje černou sraženinu PbS .

Důkaz PO_4^{3-}

Fosforečnany se obvykle dokazují po okyselení roztoku kyselinou dusičnou reakcí s tzv. molybdenovou solucí, tj. roztokem molybdenanu amonného v kyselině dusičné, kdy vzniká žlutá sraženina tetrakis(trimolybdato)-fosforečnanu amonného:



Podobnou sraženinu poskytují také arseničnany, které se musí předem odstranit např. vysrážením sirovodíkem z prostředí konc. HCl.

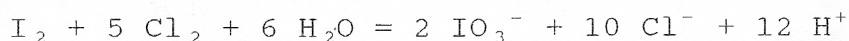
Důkaz Cl^-

Při důkazu chloridových iontů se využívá srážení AgCl roztokem AgNO_3 v prostředí kyseliny dusičné. Současně se mohou vyloučit i stříbrné soli jiných aniontů, které jsou nerozpustné v HNO_3 . Ze sraženiny stříbrných solí se však AgCl jako jediný selektivně rozpouští ve směsi roztoku uhličitanu amonného a amoniaku za vzniku rozpustného chloridu diamminstříbrného. Opětovným okyselením odděleného roztoku amminkomplexu kyselinou dusičnou se zpět vyloučí AgCl (příslušné reakce viz důkaz Ag^+).

Důkaz Br^-

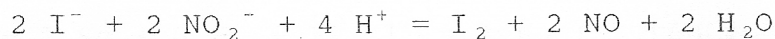
Bromidy se dokazují v roztoku okyseleném kyselinou chlorovodíkovou oxidací chlorovou vodou na elementární brom, kterým se roztok zbarvuje žlutě až žlutohnědě. Citlivost důkazu se zvýší extrakcí bromu do malého objemu organického rozpouštědla nemísitelného s vodou (např. chloroformu).

Jestliže byl v analyzovaném roztoku současně přítomen jodid, oxiduje se chlorovou vodou přechodně na hnědý jod, který se však přebytkem činidla oxiduje dále až na bezbarvý jodičnan:



Důkaz I^-

Jodidové ionty se v prostředí kyseliny octové selektivně oxidují dusitanem na jod:

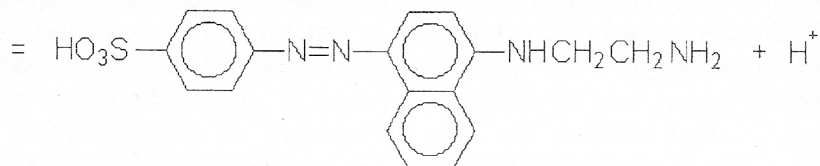
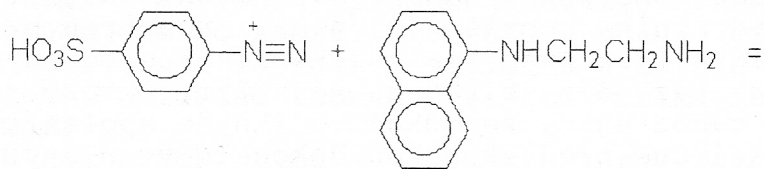
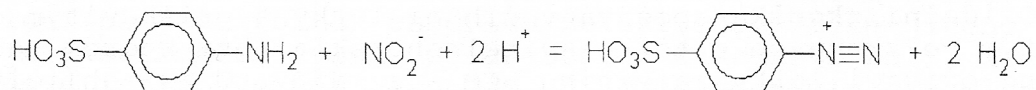


Vzniklý jod lze extrahovat do chloroformu nebo tetrachlormethanu, ve kterých se rozpouští za vzniku fialových roztoků.

Důkaz NO_2^-

Selektivní důkaz dusitanů je založen na diazotaci aromatického aminu kyselinou dusitou uvolněnou okyselením roztoku dusitanů kyselinou octovou a kopulací vzniklé diazoniové soli s aminem nebo fenolem na azobarvivo. Jako činidlo se nejčastěji používá roztok kyseliny 4-aminobenzensulfonové (kyseliny sulfani-

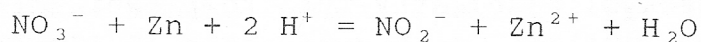
lové) a N-(1-naftyl)-ethylendiaminu v kyselině octové. Reakce, jejichž výsledkem je vznik červenofialového azobarviva, lze formulovat takto:



Při tomto důkazu dusitanů ruší pouze sulfidy (odstraní se jako ZnS vysrážením suspenzí ZnCO₃) a jodidy (vyloučí se jako AgI roztokem síranu stříbrného).

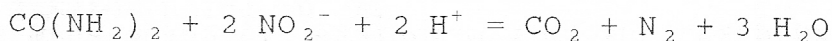
Důkaz NO₃⁻

Dusičnany dokazujeme nejčastěji nepřímo po jejich redukci na dusitany kovovým zinkem v prostředí kyseliny octové:



(Důkaz dusitanů je popsán výše.)

Předpokládáme-li, že v analyzovaném roztoku mohou být současně přítomny dusičnany i dusitany, je třeba před důkazem dusičnanů nejprve odstranit dusitany, např. po okyselení kyselinou sírovou reakcí s močovinou za varu:



4.1.2 Kvalitativní analýza organických látek

Ke kvalitativní elementární analýze organického individua přistupujeme zpravidla jen tehdy, máme-li k dispozici dostatečné množství vzorku. V opačném případě je vhodné jednotlivé prvky přímo stanovit.

Důkazy uhlíku a vodíku

Uhlík a většinou i vodík jsou samozřejmou součástí organické látky. O jejich přítomnosti se obvykle přesvědčíme již při předběžné zkoušce na chování látky při spalování na vzduchu (uhelna-