

Repetitorium chemie IV.

Stručné základy klasické kvalitativní
analýzy anorganických látek

Připomínka českého chemického názvosloví

Oxidační stupeň	vzorec oxidu	přípona	příklad
I	M_2O	-ný	Na_2O sodný
II	MO	-natý	CaO vápenatý
III	M_2O_3	-itý	Al_2O_3 hlinitý
IV	MO_2	-ičitý	SO_2 siřičitý
V	M_2O_5	-ečný, ičný	N_2O_5 dusičný
VI	MO_3	-ový	CrO_3 chromový
VII	M_2O_7	-istý	Cl_2O_7 chloristý
VIII	MO_4	-ičelý	XeO_4 xenoničelý

Připomínka českého chemického názvosloví

Názvy hydroxidů, oxokyselin a jejich solí mají valenční přípony odvozené od oxidů

(hydroxid draselný, kyselina uhličitá, manganistan draselný)

Názvy jednoatomových aniontů se tvoří připojením přípony –id k mezinárodnímu kmeni prvku

(fluorid, chlorid, jodid, S²⁻ sulfid, Te²⁻ tellurid)

Připomínka českého chemického názvosloví

Názvy aniontů oxokyselin se odvozují od příslušných kyselin

(síran, manganan, xenoničelan)

Názvy isopolyaniontů obsahují předponu, vyznačující počet centrálních atomů

($\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ dvojsíran (disíran) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ tetraboritan disodný)

Připomínka českého chemického názvosloví

Sloučeniny nekovů s vodíkem: koncovka –in, –an

(PH_3 fosfin, H_2S sulfan (sirovodík)) ale: H_2O voda, NH_3 amoniak

Deriváty kyselin: peroxokyseliny (O_2 místo O)

(H_2SO_5 peroxosírová)

Deriváty kyselin: thiokyseliny (S místo O)

($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ thiosírová)

Připomínka českého chemického názvosloví

Podvojně soli

(NaKCO_3 uhličitan sodno-draselný, KMgF_3 fluorid hořečnatodraselný)

Solváty solí (obsahují krystalovou vodu)

($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ chlorid barnatý dihydrát, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ síran vápenatý hemihydrát)

Praktická drobnost z anglického chemického názvosloví

Tvoří-li prvek sloučeniny ve dvou různých oxidačních stavech, pak se v názvu vyznačuje

nižší oxidační stav koncovkou –ous

vyšší oxidační stav koncovkou –ic

Cu₂O Cuprous oxide

FeS Ferrous sulphide

Hg₂Cl₂ Mercurous chloride

CuO Cupric oxide

FeCl₃ Ferric chloride

HgCl₂ Mercuric chloride

Úvod do klasické anorganické analýzy

Obecné požadavky na analytické reakce:

snadná proveditelnost

dobře postřehnutelná změna

specifická reakce

D mez zředění = minimální dokazatelná koncentrace

mp mez postřehu = minimální dokazatelné množství

Citlivost reakce:

$$pD = - \log D$$

Úvod do klasické anorganické analýzy

Při analýze anorganických látek (tj. důkazu kationtů a aniontů) se využívají reakce:

- o acidobazické
- o srážecí
- o komplexotvorné
- o redoxní
- o reakce s organickými činidly

Úvod do klasické anorganické analýzy

Princip komplexotvorných reakcí:

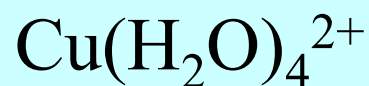
Centrální (kovový) ion popř. atom se slučuje s částicemi zvanými ligandy, jež nesou na některém ze svých atomů volný elektronový pár, který vytváří novou vazbu mezi centrálním iontem a ligandem:



Pro rovnovážnou konstantu se používá označení β

Úvod do klasické anorganické analýzy

Příklady komplexních sloučenin:



kation tetraaquaměďnatý



kation tetraamoměďnatý



hexakynoželeznatan draselný



hexakynoželezitan draselný

Analytická chemie kvalitativní

Skupinové reakce kationtů:

Skupinové reakce zjišťují přítomnost celé skupiny iontů.

Kyselina chlorovodíková, uhličitan sodný, uhličitan amonný, siřník amonný, sirovodík, hydroxid sodný, hydroxid amonný, kyselina šťavelová...

Analytická chemie kvalitativní

Selektivní reakce kationtů:

Selektivní reakce zjišťují přítomnost jednoho konkrétního iontu.

Např. Fe^{3+} reaguje s KSCN za vzniku červeného komplexu.

Cu^{2+} se rozpouští v NH_4OH za vzniku temně modrého komplexu.

Analytická chemie kvalitativní

Rozdělení kationtů do analytických tříd:

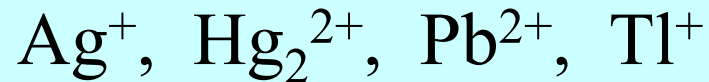
Fresenius 1919, na základě chování chloridů, sulfidů, hydroxidů a uhličitánů

Kationty se dělí do 5 analytických tříd

(některé se z praktických důvodů dělí na 2 podtřídy)

Analytická chemie kvalitativní

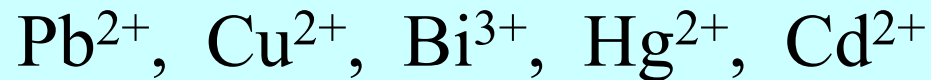
I. třída: Zředěná HCl sráží bílé chloridy.



Sraženinu lze selektivně rozpouštět v horké vodě (PbCl₂ a TlCl) nebo v amoniaku (AgCl).

Analytická chemie kvalitativní

II. Třída: Srážejí se H_2S v kyselém prostředí jako sulfidy



II. A podtřída: sulfidy nelze rozpustit v polysulfidu amonném NH_4S_x .

Analytická chemie kvalitativní

II. Třída: Srážejí se H_2S v kyselém prostředí jako sulfidy



II. B podtřída: sulfidy je možné rozpustit v polysulfidu amonném NH_4S_x (vznikají thiosoli, např. AsS_4^{3-}).

Analytická chemie kvalitativní

III. Třída: Srážejí se H_2S v alkalickém prostředí



III. A podtřída: srážejí se jako nerozpustné hydroxidy,
v nadbytku amoniaku je nelze rozpustit.

Analytická chemie kvalitativní

III. Třída: Srážejí se H_2S v alkalickém prostředí



III. B podtřída: srážejí se jako nerozpustné sulfidy, v nadbytku amoniaku je tvoří rozpustné komplexy.

Analytická chemie kvalitativní

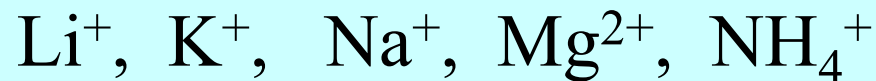
IV. Třída: Srážejí se uhličitanem amonným



Vznikají bílé uhličitaný, rozpustné v HCl.

Analytická chemie kvalitativní

V. Třída: Nereagují s žádným dosud uvedeným činidlem



Analytická chemie kvalitativní

Selektivní reakce kationtů:

Ag^+ zředěná HCl sráží bílý AgCl, který na světle
černá

chroman sráží červenohnědý Ag_2CrO_4

Analytická chemie kvalitativní

Selektivní reakce kationtů:

Pb^{2+} jodid sráží žlutý PbI_2 , který se za horka rozpouští a při ochlazení rekrystaluje (zlatý déšť)

chroman sráží žlutý PbCrO_4

Analytická chemie kvalitativní

Selektivní reakce kationtů:

Cu^{2+} hexakynoželeznatan draselný sráží Hachettovu
hněď: $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

rubeanovodík (dithiooxamid) dává černou sraženinu

kupral (diethyldithiokarbaman sodný) dává hnědou
sraženinu

Analytická chemie kvalitativní

Selektivní reakce kationtů:

Fe^{2+} hexakynoželezitan draselný sráží berlínskou (Turnbullovu) modř $\text{K}\{\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}$

1,10-fenantrolin dává červený komplex

2,2'-bipyridyl dává červený komplex

Analytická chemie kvalitativní

Selektivní reakce kationtů:

Fe^{3+} rhodanid draselný (KSCN) tvoří intenzivně červené roztoky

hexakynoželeznatan draselný sráží berlínskou modř
 $\text{K}\{\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}$

octan sodný poskytuje červeně zbarvený komplex
 $[\text{Fe}_3(\text{OH})_2(\text{Ac})_6]^+$

Analytická chemie kvalitativní

Selektivní reakce kationtů:

Mn^{2+} sulfid amonný sráží růžový MnS

hydrogenfosforečnan amonný poskytuje bílou
sraženinu NH_4MnPO_4

Analytická chemie kvalitativní

Selektivní reakce kationtů:

Ni^{2+} diacetyldioxim (dimethylglyoxim) sráží červenou krystalickou sraženinu

Analytická chemie kvalitativní

Selektivní reakce kationtů:

Co^{2+} $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ dává modrou sraženinu

dusitan draselný (ne sodný) dává v nadbytku
 Co^{2+} sraženinu Fischerovy soli $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$

Analytická chemie kvalitativní

Selektivní reakce kationtů:

Zn^{2+} hexakynoželeznatan draselný dává bílou sraženinu

Analytická chemie kvalitativní

Selektivní reakce kationtů:

Ba^{2+} chroman sráží žlutou sraženinu BaCrO_4

Analytická chemie kvalitativní

Selektivní reakce kationtů:

Ca^{2+} šťavelan draselný poskytuje bílou krystalickou sraženinu $\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Analytická chemie kvalitativní

Selektivní reakce kationtů:

Mg^{2+} 8-hydroxychinolin (oxim) dává v amoniakálním prostředí žlutou sraženinu

magneson (p-nitrobenzenazoresorcinol) dává modrou barvu čerstvě sráženému $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Analytická chemie kvalitativní

Selektivní reakce kationtů:

NH_4^+ Nesslerovo činidlo $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ dává žluté zbarvení až sraženinu

Analytická chemie kvalitativní

Selektivní reakce kationtů:

K^+ hexanitrokobaltitan sodný sráží jemnou sraženinu Fischerovy soli $K_3[Co(NO_2)_6]$

Analytická chemie kvalitativní

Selektivní reakce kationtů:

Na⁺ octan uranylo-zinečnatý sráží jemnou žlutou sraženinu $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{Ac})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Analytická chemie kvalitativní

Dělení aniontů do skupin:

Anionty se dělí do tří analytických skupin:

I.	Skupina	sráží se Ag	sráží se Ba soli
II.	Skupina	sráží se Ag	-
III.	Skupina	-	-

Analytická chemie kvalitativní

I. Skupina aniontů:

(↓ Ag, ↓ Ba)

Sírany, siřičitany, thiosírany

Chromany, dvojchromany

Fosforečnany

Boritany

Uhličitany

Fluoridy

Křemičitany, hexafluorokřemičitany

Arsenitany, arseničnany

Oxaláty, vinany, citrany

Analytická chemie kvalitativní

II. Skupina aniontů: (↓ Ag)

Chloridy, bromidy, jodidy,

Kyanidy

Hexakynoželezitany, hexakynoželeznatany, rhodanidy

Sulfidy

Dusitany

Octany, mravenčany

Analytická chemie kvalitativní

III. Skupina aniontů:

Dusičnany

Chlorečnany, chloristany

Manganistany