

Repetitorium chemie V. (2014)



Stručné základy klasické kvalitativní analýzy anorganických látek, ale napřed bude podán krátký přehled popisné anorganické chemie...
...a na závěr něco z klasické kvantitativní analýzy
(a co je merkuriaš filozofický?)

Obecné připomenutí

(Abú Bakr Muhammad ibn Zakaríja ar-Rázi)
(? 854/864 - ? 925/935)

(látky rostlinné, živočišné a zemité)

Jediný systém na 700 let



Anorganická chemie: prvky, sloučeniny
Mohou mít skupenství: pevné, kapalné, plynné
(Fe, Hg, He - NaCl, H₂SO₄ - NO, CO₂)

Ještě drobné připomenutí alchymie:

zemité:

duchy (rtuť, salmiak, arsen, síra)

těla (zlato, stříbro, železo, cín, olovo, čínské železo)

kameny

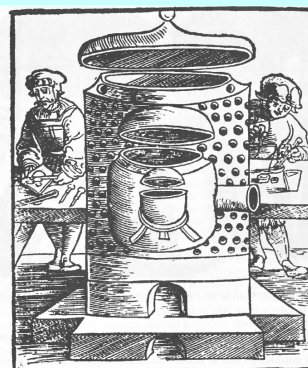
vitrioly

boraxy

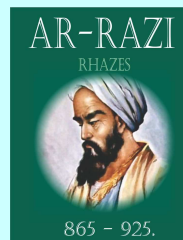
soli



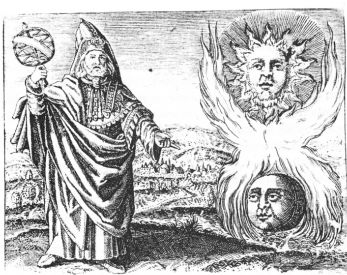
jedy:
usmrtí každého, kdo na ně
pohlédne
zvuky drásající srdce
smrtící vůně a zápachy
jedy kontaktní



Alchymistická pec, jejíž autorství připsala evropská alchymistická tradice Džabirí-Ceberovi. Obdobný osud potkal stovky alchymistických děl, jejichž autoři se skryli za mocné zvláštní pseudonym



Abū Bakr Muhammad ibn Zakaríja ar-Rázi (persky زکریای رازی) v středověkých latinských textech nazývaný **Rhazes** (26. srpna 865 – 925) byl perský polyhistor, jedna z významných osobností Zlatého věku islámu, lékař, biolog, fyzik a filosof. Přisuzuje se mu řada lékařských objevů, například rozlišení pravých neštovic od spalniček, a objevení řady nových sloučenin, například petroleje nebo kyseliny sírové.



Obr. 10 Není snadné zpodobnit Herma Trismegista, jehož nikdo neznal, ale umělci měli volné ruce, takže se tento legendární zakladatel alchymie objevil v evropských alchymických dílech, odkud ho převzalo *Viridarium*. Levou rukou Hermes ukazuje na Slunce a Měsíc, symboly zlata a stříbra, v pravé drží *armilární sféru*. Tento astronomický přístroj asi ze 3. stol. př. n. l. byl složen z několika prstenců obklopujících malou Zemi, která byla jeho středem. Umožňoval znázornit pohyb nebeských těles a také rovniku, ekliptiku či místního poledníku, přičemž sloužil především demonstraci, dovozoval „pohled zvěšáka“.

Hermes Trismegistos, legendární zakladatel evropské alchymie

Alkalie, zásada	☿ 8 L	Cín potopádný (Resendian arsen)	☿
Alkohol (Aqua vitæ, Spiritus vini, Brav voda)	☿ ☿ ☿ ☿	Kalium, kalina (Lapis calamentis)	☿
Amalgám	☿ ☿ ☿	Kamenec (Alumen)	☿ ☿ ☿ ☿
Antimónové sklo (Spiegelglas, Antimonit fovei)	☿ ☿ ☿	Kamenec pískový (Alumen satum)	☿ ☿ ☿ ☿
Lečivce: antimónový (Spiegelglas, Antimonit citrum)	☿ ☿ ☿	Kamenec síli (Sul gemma)	☿ ☿ ☿ ☿
Antimónový král (Sul „králík“ nebo „králiček“, Antimonit regalis)	☿ ☿ ☿	Kosťobylá síli (Sul osseus)	☿ ☿ ☿ ☿ ☿ ☿
Arsenik bílý (Arsenicum album)	☿ ☿ ☿ ☿ ☿	Kosťobylá dusičná (Aqua fortis)	☿ ☿ ☿ ☿ ☿ ☿
Arsenik sublimovaný (Arsenicum sublimatum)	☿ ☿ ☿ ☿ ☿	Kyselina sírová (Oleum vitæ)	☿ ☿ ☿ ☿ ☿ ☿
Auripigment (Auripigmentum, Rutilatum, Opusculum)	☿ ☿ ☿ ☿ ☿	Ložisk, sazeň (Nixum osseus)	☿ ☿ ☿ ☿ ☿ ☿
Bílý vitriol (Vitriolum album, Alumen album)	☿ ☿ ☿ ☿ ☿	Ložiska královská (Aqua regia)	☿ ☿ ☿ ☿ ☿ ☿
Bismut (Bismuthum mazaritæ)	☿ ☿ ☿ ☿ ☿	Magnesia	☿ ☿ ☿ ☿ ☿ ☿
Borax	☿ ☿ ☿ ☿ ☿	Magnetit (Lapis Magnet)	☿ ☿ ☿ ☿ ☿ ☿
Cín (Stannum, Japiter)	☿ ☿ ☿ ☿ ☿	Motiv prase	☿ ☿ ☿ ☿ ☿ ☿
		Měď (Aur. Copras, Venet)	☿ ☿ ☿ ☿ ☿ ☿
		Mědička, mědičkový křeh (Fluxa vitæ auræ)	☿ ☿ ☿ ☿ ☿ ☿

Připomínka českého chemického názvosloví

Názvy aniontů oxokyselin se odvozují od příslušných kyselin

(síran, manganan, xenoničelan)

Názvy isopolyaniontů obsahují předponu, vyznačující počet centrálních atomů

($S_2O_7^{2-}$ dvojsíran (disíran) $Na_2B_4O_7$ 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)

($H_2S_2O_3$ thiosírová)

Připomínka českého chemického názvosloví

Podvojně soli

($NaKCO_3$ uhličitán sodno-draselný, $KMgF_3$ fluorid hořečnatodraselný)

Solváty solí (obsahují krystalovou vodu)

($BaCl_2 \cdot 2H_2O$ chlorid barnatý dihydrát, $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ síran vápenatý hemihydrát)

Praktická drobnost z anglického chemického názvosloví

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

Copper(I) chloride	CuCl
Copper(II) chloride	CuCl ₂
Iron(II) iodide	FeI ₂
Iron(III) oxide	Fe ₂ O ₃
Mercury(II) chloride	HgCl ₂

15/56

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

Cu_2O Cuprous oxide	CuO Cupric oxide
FeS Ferrous sulphide	$FeCl_3$ Ferric chloride
Hg_2Cl_2 Mercurous chloride	$HgCl_2$ Mercuric chloride

Historická připomínka staročeského chemického názvosloví

Bu - buřík (Mn) - buřičnatka (oxid manganatý), buřičtka (oxid manganitý), burel (oxid manganitý), buřec (kyselina manganová), nadbuřec (oxid manganitý, kyselina manganistá)
Bv - barvik (Cr) - barvičnatka (oxid chromatý), barvičtka (oxid chromitý), barvec (oxid chromitý), nadbarvec (oxid chromový, kyselina chromová)
Da - d'asik (Co) - d'asičnatka (oxid kobaltatý), d'asičtka (oxid kobaltitý)
K - kostik (P) - kostičnatka (oxid fosforitý), kostičtka (oxid fosforitý), kostičtec (kyselina fosforitá), kostičtec (kyselina fosforitá), kostec (oxid fosforečný, kyselina fosforečná)
Ot - otrušik (As) - otrušičnatka (oxid arsenitý, kyselina arsenitá?), utrých (oxid arsenitý, kyselina arseničná?)
Ru - ruměnik (Rh) - ruměničnatka (oxid rhoditý), ruměničtka (oxid rhoditý)
Sf - stříbro (Ag) - stříbrnatka (oxid stříbrný), stříbrtka (oxid stříbrnatý?)
Te - župel (Te) - župletec (oxid telluritý, kyselina telluritá), župlec (oxid tellurová, kyselina tellurová)
Ti - chasoník (Ti) - chasonitka (jeden z nižších oxidů), chasonec (oxid titaničitý)
Vd - vandík (V) - vanditka (jeden z nižších oxidů), vandec (oxid vanadičitý, kyselina vanadičná)
W - ůžik-chvořik (W) - chvořtka (oxid wolframitý), chvořec (oxid wolframový, kyselina wolframová)
Zn - zynek (Zn) - zynčnatka (oxid zinečnatý), zynčtka (hydroxid zinečnatý?)

Co je to asi pochvistik? Co je to asi nebesník?

Úvod do klasické anorganické analýzy

Obecné požadavky na analytické reakce:
snadná proveditelnost
dobře postřehnutelná změna
specifita reakce

D mez zředění = minimální dokazatelná koncentrace
mp mez postřehu = minimální dokazatelné množství

Citlivost reakce: $pD = -\log D$

Úvod do klasické anorganické analýzy

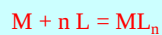
Při analýze anorganických látek (tj. důkazu kationtů a aniontů) se využívají reakce:

- 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:



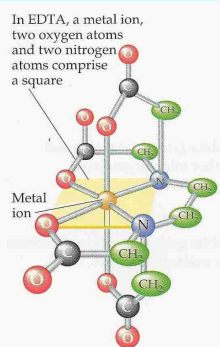
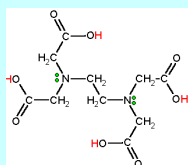
Pro rovnovážnou konstantu se používá označení β

Úvod do klasické anorganické analýzy

Příklady komplexních sloučenin:

$Cu(H_2O)_4^{2+}$	kation tetraaquaměďnatý
$Cu(NH_3)_4^{2+}$	kation tetraamoměďnatý
$K_4[Fe(CN)_6]$	hexakynoželeznatan draselný
$K_3[Fe(CN)_6]$	hexakynoželezitan draselný

EDTA – základ komplexometrie



Analytická chemie kvalitativní

Skupinové reakce kationtů:

Skupinové reakce zjišťují přítomnost celé skupiny iontů.

Kyselina chlorovodíková, uhličitán sodný, uhličitán 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.

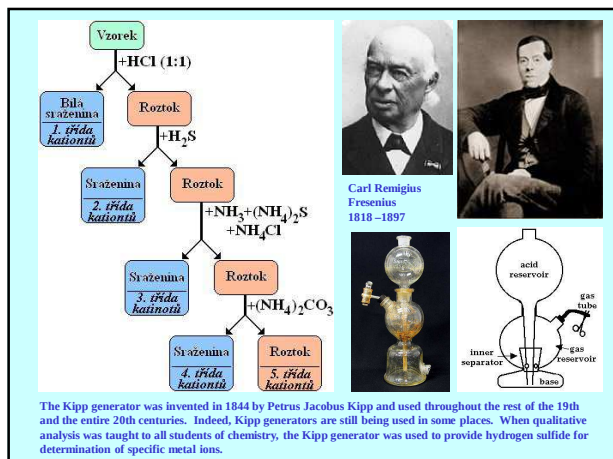
Analytická chemie kvalitativní

Rozdělení kationtů do analytických tříd:

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

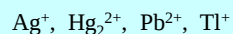
Kationty se dělí do 5 analytických tříd

(některé se z praktických důvodů dělí na 2 podtřídy)



Analytická chemie kvalitativní

I. třída: Zředěná HCl sráží bílé chloridy.

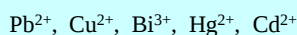


Sráženinu lze selektivně rozpouštět v horké vodě (PbCl_2 a TlCl) nebo v amoniaku (AgCl).

27/56

Analytická chemie kvalitativní

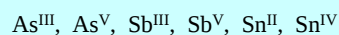
II. Třída: Srážejí se H₂S v kyselém prostředí jako sulfidy



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

Analytická chemie kvalitativní

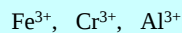
II. Třída: Srážejí se H₂S v kyselém prostředí jako sulfidy



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

Analytická chemie kvalitativní

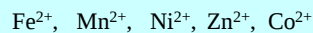
III. Třída: Srážejí se H_2S v alkalickém prostředí



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

Analytická chemie kvalitativní

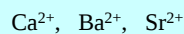
III. Třída: Srážejí se H_2S v alkalickém prostředí



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

Analytická chemie kvalitativní

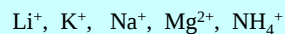
IV. Třída: Srážejí se uhličitánem amonným



Vznikají bílé uhličitany, rozpustné v HCl.

Analytická chemie kvalitativní

V. Třída: Nereagují s žádným dosud uvedeným činidlem



	HCl	H ₂ SO ₄	H ₂ 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	Na(AcO)	Sol/Spec.
Ag ⁺	++	—	+	++	++	(f)	++	++	++	++	++	++	nerozpustný
Hg ₂ ²⁺	++	—	++	++	++	++	++	++	++	++	(f)	++	nerozpustný
Pb ²⁺	++	—	+	++	++	++	++	++	++	++	(f)	++	nerozpustný
Ba ²⁺	—	—	—	—	—	—	—	++	++	++	—	—	nerozpustný
Sr ²⁺	—	—	—	—	—	—	—	++	++	++	—	—	nerozpustný
Ca ²⁺	—	—	—	—	—	—	—	++	++	++	—	—	nerozpustný
Hg ²⁺	—	—	—	++	++	++	++	++	++	++	(f)	—	nerozpustný
Cu ²⁺	—	—	—	++	++	(f)	++	++	++	++	—	—	nerozpustný
Cd ²⁺	—	—	—	++	++	(f)	++	++	++	++	—	—	nerozpustný
Bi ³⁺	—	—	—	++	++	++	++	++	++	++	—	—	nerozpustný
Sb ³⁺	—	—	—	++	++	++	++	++	++	++	—	—	nerozpustný
Sn ²⁺	—	—	—	++	++	++	++	++	++	++	—	—	nerozpustný
Fe ²⁺	—	—	—	++	++	++	++	++	++	++	—	—	nerozpustný
Cr ³⁺	—	—	—	++	++	++	++	++	++	++	—	—	nerozpustný
Al ³⁺	—	—	—	++	++	++	++	++	++	++	—	—	nerozpustný
Cu ²⁺	—	—	—	++	++	++	++	++	++	++	—	—	nerozpustný
Ni ²⁺	—	—	—	++	++	++	++	++	++	++	—	—	nerozpustný
Mn ²⁺	—	—	—	++	++	++	++	++	++	++	—	—	nerozpustný
Zn ²⁺	—	—	—	++	++	++	++	++	++	++	—	—	nerozpustný
Mg ²⁺	—	—	—	++	++	++	++	++	++	++	—	—	nerozpustný
Na ⁺ , K ⁺	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	nerozpustný
NH ₄ ⁺	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	nerozpustný

Analytická chemie kvalitativní

Selektivní reakce kationtů:



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

chroman sráží červenohnědý Ag₂CrO₄

Analytická chemie kvalitativní

Selektivní reakce kationtů:



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

chroman sráží žlutý PbCrO_4

Analytická chemie kvalitativní



Selektivní reakce kationtů:

Cu^{2+} hexakynoželeznan draselný sráží Hatchettovu hněd; $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

rubeanovodík (dithiooxamid) dává černou sraženinu

kupral (diethyldithiokarbaman sodný) dává hnědou sraženinu

Bronz: slitina mědi a cínu Mosaz: slitina mědi a zinku

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

30/45

Analytická chemie kvalitativní

Selektivní reakce kationtů:

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

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

octan sodný poskytuje červeně zabarvený 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+} diacetylloxim (dimethylglyoxim) sráží červenou krystalickou sraženinu

Analytická chemie kvalitativní

Selektivní reakce kationtů:



Co^{2+} KCNS dává modře zbarvené roztoky

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+} hexakcyanoželeznatan 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:

Ca^{2+} fosforečnan vápenatý poskytuje bílou krystalickou sraženinu fosforečnanu vápenatého

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 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$

49/56

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: ($\downarrow$ Ag, $\downarrow$ Ba)

Sírany, siřičitany, thiosírany
Chromany, dvojchromany
Fosforečnany
Boritany
Uhličitany
Fluoridy
Křemičitany, hexafluorokřemičitany
Arsenitany, arseničnany
Oxaláty, vinany, citrany

Analytická chemie kvalitativní

II. Skupina aniontů: ($\downarrow$ Ag)

Chloridy, bromidy, jodidy,
Kyanidy
Hexakynoželezitany, hexakynoželeznatany, rhodanidy
Sulfidy
Dusitany
Octany, mravenčany

Analytická chemie kvalitativní

III. Skupina aniontů:

(Ag-, Ba-)

Dusičnany

Chlorečnany, chloristany

Manganistany

54/56

	Ba ²⁺	Ba ²⁺	Ba ²⁺	Ag ⁺	Ag ⁺	Redukce	Redukce	Oxidace	Těkavost
	Ag ⁺	Ag ⁺	Ag ⁺	Ag ⁺	Ag ⁺	Ag ⁺	Ag ⁺	Ag ⁺	Ag ⁺
F ⁻	+	+	—	—	—	—	—	—	+
Cl ⁻	—	—	—	+	+	+	+	—	—
Br ⁻	—	—	—	+	+	+	+	—	—
I ⁻	—	—	—	+	+	+	+	—	—
NO ₃ ⁻	—	—	—	(+)	(+)	(+)	(+)	—	—
ClO ₂ ⁻	—	—	—	—	—	—	—	+	—
ClO ₃ ⁻	—	—	—	—	—	—	—	—	—
BrO ₃ ⁻	—	—	—	+	+	+	+	—	—
IO ₃ ⁻	+	+	+	+	+	+	+	—	—
IO ₄ ⁻	—	—	—	(+)	(+)	(+)	(+)	—	—
HS ⁻	—	—	—	+	+	+	+	—	—
SO ₄ ²⁻	+	+	—	+	+	+	+	—	—
S ₂ O ₄ ²⁻	+	+	—	+	+	+	+	—	—
S ₂ O ₃ ²⁻	+	+	+	(+)	(+)	(+)	(+)	—	—
CrO ₄ ²⁻	+	+	—	+	+	+	+	—	—
AsO ₄ ³⁻	(+)	(+)	—	+	+	+	+	—	—
AsO ₃ ³⁻	+	+	—	+	+	+	+	—	—
PO ₄ ³⁻	+	+	—	+	+	+	+	—	—
CN ⁻	—	—	—	+	+	+	+	—	—
SCN ⁻	—	—	—	+	+	+	+	(+)	—
[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	—	—	—	+	+	+	+	—	—
[Fe(CN) ₆] ³⁻	—	—	—	+	+	+	+	—	—
NO ⁺	—	—	—	(+)	(+)	(+)	(+)	—	—
NO ²⁺	—	—	—	+	+	+	+	—	—
SiO ₄ ⁴⁻	(+)	(+)	—	+	+	+	+	—	—
CO ₃ ²⁻	+	+	—	+	+	+	+	(+)	—
Bi(OH) ₃	(+)	(+)	—	+	+	+	+	—	—

Kvantita či množství je údaj, odpověď na otázku „kolik?“ (latinsky *quantum?*), „jak mnoho?“ – podobně jako **kvalita** odpovídá na otázku „jaký?“ (latinsky *qualis?*)

Počítáním podobných předmětů (událostí atd.) vznikají kvantitativní, celočíselné, kdežto měřením velikosti kvantitativní, spojitě. Ve středověku proniká pojem kvantitativní do přírodních věd (Roger Bacon, Nicolas d'Oresme) a Mikuláš Kusánský kolem roku 1435 poprvé navrhuje, aby se věda věnovala především systematickému měření, zejména vážení různých látek. Z porovnávání vah se může podle něho dozvědět víc a hlavně spolehlivěji než zkoumáním smyslově poznatelných kvalit.

Tento materiál je určen pouze pro výuku studentů.

This presentation has been scheduled for educational purposes only.

Pokud má někdo dojem, že použité obrázky (jiné než moje vlastní) jsou kryty copyrightem, necht' mi dá vědět.

If somebody believes, that pictures or figures in this presentation are covered by copyright, please let me know.

Jiří Gabriel (gabriel@biomed.cas.cz)