

Prilagodba propisa za dokazivanje anorganskih iona nakon odjeljivanja postupkom selektivnog taloženja i otapanja

Zovko, Ines

Master's thesis / Diplomski rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Pharmacy and Biochemistry / Sveučilište u Zagrebu, Farmaceutsko-biokemijski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:163:878713>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Pharmacy and Biochemistry University of Zagreb](#)



Ines Zovko

**Prilagodba propisa za dokazivanje anorganskih
iona nakon odjeljivanja postupkom selektivnog
taloženja i otapanja**

DIPLOMSKI RAD

Predan Sveučilištu u Zagrebu Farmaceutsko-biokemijskom fakultetu

Zagreb, 2017.

Ovaj diplomski rad je prijavljen na kolegiju Analitička kemija 1 Sveučilišta u Zagrebu Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta i izrađen na Zavodu za analitičku kemiju pod stručnim vodstvom doc. dr. sc. Suzane Inić.

Sveti Toma Akvinski zapisao je: „Nitko ne može biti zahvalan samome sebi, jer zahvalnost ide od pojedinca prema drugom čovjeku.” Stoga...

Hvala mentorici doc. dr. sc. Suzani Inić koja mi je stručnim znanjem i savjetima, ali i strpljenjem i susretljivošću, omogućila realizaciju ovog rada.

Hvala prijateljima i kolegama na podršci i ljubavi.

Najviše hvala mojim roditeljima i sestri, kojima posvećujem ovaj Diplomski rad. Hvala što ste sve ove godine bili uz mene i podržavali me. Hvala na beskonačnom strpljenju, razumijevanju i ljubavi!

Sadržaj

1. UVOD	1
1.1. Temeljni pojmovi kemijske analize	4
1.2. Podjela analitičkih postupaka	6
1.3. Kemijski analitički postupci	8
1.3.1. Kvalitativna kemijska analiza	9
1.3.2. Kvantitativna kemijska analiza	11
1.3.3. Validacija analitičkih metoda	13
1.4. Osnovno o kemijskim reakcijama	16
2. OBRAZLOŽENJE TEME	20
3. MATERIJALI I METODE	22
3.1. Materijali	23
3.1.1. Korištene kemikalije	23
3.1.2. Aparatura i laboratorijski pribor	24
3.2. Metode	24
3.2.1. Semimikro tehnika	24
3.2.2. Mikroreakcija kapi	24
3.2.3. Bojanje plamena	24
4. RASPRAVA I REZULTATI	25
4.1. Sustavno ispitivanje nepoznatih kationa	26
4.1.1. Reakcije identifikacije Ag (I) – iona (ARGENTUM)	26
4.1.2. Reakcije identifikacije Pb (II) – iona (PLUMBUM)	27
4.1.3. Reakcije identifikacije Hg (I) – iona (HYDRARGIRUM)	28
4.1.4. Reakcije identifikacije Hg (II) – iona (HYDRARGIRUM)	30
4.1.5. Reakcije identifikacije Bi (III) – iona (BISMUTHUM)	31
4.1.6. Reakcije identifikacije Cu (II) – iona (CUPRUM)	32
4.1.7. Reakcije identifikacije Cd (II) – iona (CADMIUM)	34
4.1.8. Reakcije identifikacije Sb (III) – iona (STIBIUM)	35
4.1.9. Reakcije identifikacije Sn (II) – iona (STANUM)	37
4.1.10. Reakcije identifikacije Al (III) – iona (ALUMINIUM)	38
4.1.11. Reakcije identifikacije Fe (III) – iona (FERRUM)	39
4.1.12. Reakcije identifikacije Fe (II) – iona (FERRUM)	41
4.1.13. Reakcije identifikacije Cr (III) – iona (CHROMIUM)	42

4.1.14. Reakcije identifikacije Mn (III) – iona (MANGANUM).....	43
4.1.15. Reakcije identifikacije Zn (II) – iona (ZINCUM).....	44
4.1.16. Reakcije identifikacije Co (II) – iona (COBALTUM).....	45
4.1.17. Reakcije identifikacije Ni (II) – iona (NICCOLUM).....	46
4.1.18. Reakcije identifikacije Ba (II) – iona (BARIUM).....	47
4.1.19. Reakcije identifikacije Sr (II) – iona (STRONTIUM).....	48
4.1.20. Reakcije identifikacije Ca (II) – iona (CALCIUM).....	49
4.1.21. Reakcije identifikacije Mg (II) – iona (MAGNESIUM).....	50
4.1.22. Reakcije identifikacije Na (I) – iona (NATRIUM).....	51
4.1.23. Reakcije identifikacije K (I) – iona (KALIUM).....	52
4.1.24. Reakcije identifikacije NH ₄ (I) – iona (AMONIUM).....	52
4.2. Sustavno ispitivanje nepoznatih aniona.....	54
4.2.1. Reakcije identifikacije CO ₃ ²⁻ (KARBONAT – ION).....	54
4.2.2. Reakcije identifikacije SO ₄ ²⁻ (SULFAT – ION).....	54
4.2.3. Reakcije identifikacije CrO ₄ ²⁻ (KROMAT – ION).....	55
4.2.4. Reakcije identifikacije [Fe(CN) ₆] ³⁻ (FERICIJANID – ION).....	56
4.2.5. Reakcije identifikacije [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ (FEROCIJANID – ION).....	57
4.2.6. Reakcije identifikacije NO ₂ ⁻ (NITRIT – ION).....	57
4.2.7. Reakcije identifikacije CNS ⁻ (RODANID – ION).....	57
4.2.8. Reakcije identifikacije S ₂ O ₃ ²⁻ (TIOSULFAT – ION).....	58
4.2.9. Reakcije identifikacije Cl ⁻ (KLORID – ION).....	58
4.2.10. Reakcije identifikacije Br ⁻ (BROMID – ION).....	59
4.2.11. Reakcije identifikacije I ⁻ (JODID – ION).....	59
4.2.12. Reakcije identifikacije NO ₃ ⁻ (NITRAT – ION).....	60
4.3. Sustavno ispitivanje aniona (radikala) organskih kiselina.....	61
4.3.1. Reakcije s AgNO ₃	61
4.3.1.1. Topljivost taloga dobivenih s AgNO ₃	61
4.3.2. Reakcije identifikacije HCOO ⁻ (FORMIJAT).....	61
4.3.3. Reakcije identifikacije CH ₃ COO ⁻ (ACETAT).....	62
4.3.4. Reakcije identifikacije C ₂ O ₄ ²⁻ (OKSALAT).....	62
4.3.5. Reakcije identifikacije C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻ (TARTARAT).....	63
4.3.6. Reakcije identifikacije C ₆ H ₅ O ₇ ³⁻ (CITRAT).....	63
4.3.7. Reakcije identifikacije C ₆ H ₅ COO ⁻ (BENZOAT).....	64

4.3.8. Reakcije identifikacije $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}^-$ (SALICILAT).....	64
4.4. Separacija kationa I – VI skupine.....	65
4.4.1. Separacija kationa IIa i IIb skupine.....	65
4.4.2. Separacija kationa III skupine.....	67
4.4.3. Separacija kationa V skupine.....	68
5. ZAKLJUČCI.....	70
6. LITERATURA.....	72
7. SAŽETAK/SUMMARY.....	74

1. UVOD

„Analytical chemistry is what analytical chemists do.”

Charles N. Reilley (1965)¹

Analitička kemija je multidisciplinarna znanost koja se ubraja u skupinu primijenjenih znanosti, odnosno znanost koja svoje djelovanje tijesno veže za druge srodne znanosti iz kojih crpi znanstvenu utemeljenost svoga djelovanja. Analitičke metode ispitivanja sastava tvari zasnovane su na zakonima kemije, fizikalne kemije i fizike, dok se izračunavanje, kvantificiranje i izražavanje rezultata ispitivanja postiže primjenom matematičkih metoda. Ova, danas vrlo razvijena i neovisna znanstvena grana, vlastitu teorijsku podlogu razvila je potkraj XIX. st., a njezinu ulogu u razvoju znanosti najbolje opisuju riječi *Wilhelma Ostwalda*(1894):

„Analitička kemija, ili umjetnost raspoznavanja različitih tvari i određivanja njihovih sastavnih dijelova, zauzima istaknuto mjesto u primjeni znanosti jer nam omogućuje odgovore na pitanja koja se pojavljuju svagdje gdje se kemijski postupci primjenjuju u znanstvene ili tehničke svrhe. Izuzetna važnost analitičke kemije razlog je što se ona neprestano njeguje od vrlo ranog doba povijesti kemije, a zapisi, koji uglavnom obuhvaćaju rezultate kvantitativnog rada, protežu se cijelom znanosti.“(Skoog, i sur., 1999)

Suvremena analitička kemija podrazumijeva ukupnost svih postupaka za dobivanje informacija o tvarnim sustavima. Uključuje odjeljivanje, dokazivanje i određivanje pojedinih sastojaka (analita) u uzorku tvari, a zadaća joj je dobivanje kvalitativnih i kvantitativnih informacija o kemijskom sastavu i strukturi ispitivane tvari. Proces dobivanja kvalitativnih i kvantitativnih informacija o kemijskom sastavu i strukturi ispitivane tvari naziva *sekemijska analiza*.

Prema definiciji koju je dala Radna skupina za analitičku kemiju Europske federacije kemijskih društava, analitička kemija je „znanstvena disciplina koja razvija i primjenjuje metode, instrumente i strategije u cilju dobivanja informaciju o sastavu i prirodi tvari u vremenu i prostoru“ (Kellner, 1994).

¹Ovaj se citat pripisuje Charlesu N. Reilly (1925-1981), jednom od najutjecajnijih analitičkih kemičara posljednje polovice XX. st., profesoru kemije na Sveučilištu Sjeverna Karolina, a izrekao ga je prilikom primitka nagrade Američkog kemijskog društva (American Chemical Society-ACS) nagrade za analitičku kemiju poznatije kao Fisherova nagrada (1965).

S druge strane *Valcárcel* (2000) prenosi definiciju prema kojoj je analitička kemija

„(...) mjeriteljska disciplina koja razvija, optimizira i primjenjuje mjerne procese za dobivanje kvalitete (bio)kemijske informacije općeg i parcijalnog tipa iz prirodnih i umjetnih tvari kako bi se riješili analitički problemi koje proizlaze iz potrebe za informacijama“.

U širem smislu analitička kemija uključuje teoriju i praksu metoda i postupaka kojim se mogu dobiti informacije o sastavu tvari, dok je u užem smislu riječ o grani kemije koja se bavi metodama za identifikaciju jedne ili više komponenti u uzroku neke tvari te određivanju njihovih relativnih količina pri čemu identifikacija predstavlja kvalitativnu, a određivanje relativnih količina kvantitativnu kemijsku analizu.

Analitička kemija u užem smislu bavi se analizom anorganskih tvari, dok anorganska i organska analitika čine analitičku kemiju u širem smislu. U svojoj osnovi, analitička kemija predstavlja znanost o metodama za određivanje sastava supstancije, doprinosi razvoju metoda i alata potrebnih za dobivanje informacija o kemijskom sastavu i njegovim promjenama, prostornom sastavu i strukturi. Iz tih razloga nalazi široku primjenu i znatno utječe na razvitak raznih grana znanosti i tehnike, koje su na bilo koji način povezane s kemijom. Uloga i značaj kemijske analize mogu se sažeti kao:

1. *industrijski* (kontrola sirovina, međuprodukata tijekom tehnološkog procesa i kvalitete finalnog proizvoda, atest sinteze, onečišćenja);
2. *farmaceutski* (analiza kakvoće, valjanosti i bioraspoloživosti lijeka)²;
3. *prehrambeni i ekološki* (kontrola kakvoće hrane, onečišćenja u hrani, vodi, zraku, tlu i drugim materijalima, na primjer pesticidima ili metalima kao što su olovo, kadmij ili željezo);
4. *biomedicinski* pri čemu je kemijska analiza uključena u postavljanje dijagnoze, prognoze i terapije (analize kompleksnih smjesa, na primjer bioloških tekućina, tkiva, molekula membrana, organela stanica);
5. *toksikološki i forenzički* (na primjer zagađenje uslijed eksplozija ili primjene nervnih i drugih bojnih otrova u ratu, kriminalistika)
6. *istraživački* (Luterotti, 2014).

²Za farmaceuta kemijska analiza služi pri identifikaciji i kontroli čistoće čistih ljekovitih supstancija i pripravaka, kao i pomoćnih ljekovitih tvari, te za kontrolu sadržaja djelatnih tvari.

1.1. Temeljni pojmovi kemijske analize

Proces dobivanja kvalitativnih i kvantitativnih informacija o kemijskom sastavu i strukturi ispitivane tvari odnosno kemijsko rastavljanje, raščlanjivanje cjelovitog ili kompleksnog na sastavne dijelove naziva se *kemijska analiza* (grč. *analysis*=razlaganje cjeline na njezine sastavne dijelove).

Za utvrđivanje prisutnosti nekog sastojka (elementa, spoja, atomske skupine) u ispitivanoj tvari obično se upotrebljava pojam *dokazivanje* ili *detekcija*, dok se u kvantitativnoj analizi koristi pojam *određivanje*. Drugim riječima, kvalitativnom analizom pribavljaju se informacije o kemijskom identitetu analita u uzorku, a kvantitativna analiza daje brojčane podatke o relativnim količinama jednoga ili više analita (Sakač i Matešić-Puač, 2015).

Za razliku od fizikalnih metoda analize, kod kojih analitički signal ne nastaje kao posljedica kemijske reakcije, kemijska analiza temelji se na *kemijskim reakcijama*. Kemijskom reakcijom nastaju nove tvari koje imaju kemijska svojstva različita od početne tvari odnosno spojeve koje je moguće podvrći postupcima odjeljivanja ili ih pripremamo za kvalitativnu ili kvantitativnu analizu.

Kemijska se reakcija prikazuje *kemijskom jednadžbom* koja predstavlja kratki izraz za neki kemijski proces u kojem reagiraju reaktanti i daju reakcijske produkte. Ona predstavlja zapis koji pokazuje, kvalitativno (*što?*) i kvantitativno (*u kojem omjeru?*), koje tvari ulaze u kemijsku reakciju (*reaktanti*) i koje nove tvari nastaju u toj kemijskoj reakciji (*produkti*). Kemijska jednadžba prikazuje samo početno i konačno stanje te na temelju nje ne možemo saznati mehanizam kemijske reakcije koja se odigrava preko niza prijelaznih stanja. Reakcije mogu biti reakcije sinteze produkta, raspada produkta, itd. Nadalje, tijekom kemijske reakcije nastaju na primjer slabo ionizirani spojevi (slabe kiseline, slabe baze, kompleksi), teško topljivi talozi ili dolazi do razvijanja plinovitih produkata. U kemijskoj analizi susreću se dva osnovna tipa kemijskih reakcija: *reakcije metateze* i *redoks reakcije*. Za razliku od redoks reakcija, kod metatetičkih ne dolazi do promjene oksidacijskog stanja reaktanata.

Uzorak je dio tvari o kojoj je potrebna određena analitička informacija, a *uzorkovanje* propisani postupak kojim se uzima dio materijala za ispitivanje koji mora biti reprezentativan uzorak cjeline. Uzorak sačinjavaju analit i matrica. *Analit* (A) je dio uzorka koji se dokazuje ili određuje, a *matrica* (M) zbroj preostalih sastojaka uzorka koji se ne analiziraju a s kojima analit čini cjelinu uzorka.

U analitičkom smislu uzorak je oblik tvari s ukupnom informacijom: *uzorak = tvar + informacija*. Važno je da analitičar upozna uzorak u izvornom obliku i sam odabere koje će promjene na njemu izazvati kako bi dobio pravi analitički signal.

Za postizavanje signala potrebna je promjena stanja analiziranog uzorka, a ona se postiže dodavanjem reagensa odnosno $A \text{ (analit)} + R \text{ (reagens)} \rightarrow S \text{ (signal)}$. Reagensi mogu biti kemijski, fizički i biološki odnosno neselektivni, selektivni i specifični.

Sama pojava signala potvrđuje prisutnost pojedinih sastojaka, dok intenzitet signala ukazuje na sadržaj odnosno analitički signal sadrži određenu količinu informacije o analitu - o njegovoj prisutnosti (kvalitativni aspekt) i sadržaju (kvantitativni aspekt).

Prema pojavljivanju signala, kojega izaziva reagens, dobiva se predodžba o prisutnosti ili odsutnosti analita. Značajni analitički signali jesu: promjena boje otopine ili plamena; talozi (nastanak, boja, morfologija); temperaturne razlike; spektralne razlike; apsorbancija; napon, otpor, struja; intenzitet emitiranog ili apsorbiranog svjetla; indeks loma.

Analitičku informaciju o analitu dobivamo na kraju analitičkog procesa i nakon obradbe analitičkog zadatka: $signal \rightarrow poruka \rightarrow informacija \text{ o analitu}$ (Luterotti, 2014).

1.2. Podjela analitičkih postupaka

Najznačajnija podjela analitičke kemije zasnovana je na prirodi odnosno podrijetlu analitičke informacije te razlikujemo: kemijske metode, fizikalno-kemijske metode i fizikalne metode.

Kemijske metode analitičke kemije zasnovane su na karakterističnim kemijskim reakcijama. Kod ove skupine metoda proizvod karakteristične kemijske reakcije predstavlja kvalitativnu, a količina produkta kvantitativnu informaciju.

Fizikalno-kemijske metode analitičke kemije zasnovane su na analitičkoj informaciji fizikalno-kemijskog karaktera koja opisuje određenu tvar. Ta informacija može biti elektroprovodljivost otopine tvari koja je predmet analize, elektrodni potencijal indikatorske elektrode ili neka druga pojava u rastvoru tvari koja se analizira, tipična za granično područje koje spaja kemiju i fiziku. Vrijednost izmjerene veličine predstavlja kvantitativnu informaciju o analiziranoj tvari.

Fizikalne metode analitičke kemije koriste analitičku informaciju koju pružaju neka pogodna fizikalna svojstva tvari. Takva svojstva su: temperatura topljenja (kod organskih tvari), emitirano ili apsorbirano zračenje karakteristično za određene atomske vrste, pojava okretanja ravnine polarizirane svjetlosti, pojava loma svjetlosti, itd. Kodove skupine metoda valna duljina apsorbiranog ili emitiranog zračenja služi kao kvalitativna informacija, a intenzitet predstavlja kvantitativnu analitičku informaciju.

Kemijske metode analitičke kemije nazivaju se još i *klasične metode* analitičke kemije jer se zasnivaju na klasičnim kemijskim reakcijama, dok se fizikalno-kemijske i fizikalne metode nazivaju *instrumentalnim metodama* jer zahtijevaju instrumente manje ili veće složenosti.

Na slici 1 shematski je prikazana klasifikacija analitičkih postupaka prema podrijetlu uzorka, mjerilu analitičke tehnike, primijenjenom postupku analize, tehnikama izvođenja, kemizmu reakcija, načinu izvođenja klasičnih kemijskih reakcija, zadaćama analitičkog postupka i izvedbenim značajkama.

TEMELJ KLASIFIKACIJE

ANALITIČKA SVRHA

PORIJEKLO UZORKA

anorganska analiza	} }	kemijska analiza u užem smislu
organska analiza		kemijska analiza u širem smislu

MJERILO ANALITIČKE TEHNIKE

makro, semimikro (semimikro epruveta), mikro (ST, RST, ROT), itd.

POSTUPCI ANALIZE

kemijska ispitivanja	} }	kombinirani s
fizička ispitivanja		postupcima odjeljivanja
fizičko-kemijska ispitivanja		ili bez njih
biološka ispitivanja		

TEHNIKE IZVOĐENJA

klasična analiza

instrumentalna analiza

KEMIZAM REAKCIJA

reakcije metateze

reakcije oksidoredukcije

NAČIN IZVOĐENJA KLASIČNIH KEMIJSKIH REAKCIJA

suhim putem	} }	na indiferentnim ili
mokrim putem		na aktivnim podlogama

ZADAĆA ANALITIČKIH POSTUPAKA

kemijska identifikacija	} }	kvalitativna analiza
kemijska karakterizacija		
strukturna analiza		
određivanje sadržaja	} }	kvantitativna analiza

IZVEDBENE ZNAČAJKE

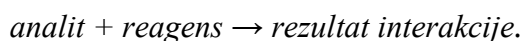
granične vrijednosti utvrđivanja (<i>LI, LC, LD, pD</i>)	} }	kvalitativna analiza
selektivnost		
otpornost		
ispravnost	} }	kvantitativna analiza
osjetljivost (nagib kalibracijskog pravca)		
granica dokazivanja, granica određivanja		
preciznost		
područje linearnosti/dinamičko područje		

Slika 1. Klasifikacija analitičkih postupaka (Luterotti, 2014)

1.3. Kemijski analitički postupci

Analitička kemija bavi se proučavanjem onih kemijskih i fizikalnih procesa pomoću kojih se može zaključiti o kvalitativnom i kvantitativnom kemijskom sastavu ispitivane tvari. Zadatci kemijske analize temeljno se svode na dobivanje analitičkih informacija o kvalitativnom i kvantitativnom sastavu ispitivane tvari odnosno kemijskom se analizom ustanovljava sastav neke tvari (kemijskog spoja ili smjese). Ako se pri tome ustanovljava samo prisutnost pojedinih sastojaka, bez obzira na njihov stehiometrijski odnos, govorimo o *kvalitativnoj analizi*, a ako se radi o određivanju sadržaja (mase, količine, koncentracije) pojedine sastavnice govorimo o *kvantitativnoj analizikojoj* prethodi kvalitativnakemijska analiza (Luterotti, 2014).

Za provođenje analize moraju postojati najmanje tri elementa: analit, reagens i rezultat njihove interakcije odnosno



Rezultat interakcije posljedica je određene analitičke reakcije koja može biti uzrokovana kemijskim (anorganski, organski; element, ion, kemijski spoj, smjesa spojeva), fizičkim (elementarne čestice, kvanti zračenja) ili biološkim (enzimi, biološki supstrati, organele, stanice, organizmi) reagensom kao sredstvom za pobuđivanje pogodnih promjena u uzorku. Reagens može biti prisutan u bilo kojem agregatnom stanju dok se reakcije u analitičkoj kemiji mogu odvijati mokrim (u otopini/s otopinom) ili suhim putem.

Kvalitativna i kvantitativna analiza usko su povezane jer se bez poznavanja kvalitativnog sastava ne može napraviti kvantitativna analiza. Obje uključuju šest faza:

- 1) Postavljanje analitičkog zadatka;
- 2) Izbor prikladne metode;
- 3) Uzimanje uzorka (uzorkovanje);
- 4) Priprema uzorka za mjerenje;
- 5) Završno mjerenje koje uključuje mjerenje različitih veličina
- 6) Interpretacija analitičke informacije i procjenu rezultata mjerenja.

1.3.1. Kvalitativna kemijska analiza

Kvalitativna analiza (eng. *Qualitative Analysis*) po pravilu prethodi kvantitativnoj i njome se utvrđuje iz kojih se elemenata, iona, atomskih (funkcionalnih) skupina i molekula sastoji ispitivana tvar, obuhvaća sve analitičke metode kojima je moguće tvrditi kvalitativni sastav uzorka. Klasična sustavna kvalitativna analiza obuhvaća metode razdvajanja i dokazivanja kojima utvrđujemo od kojih je kemijskih elemenata ili spojeva sastavljena neka tvar (Generalić i Krka, 2011).

Kvalitativnu kemijsku analizu moguće je klasificirati:

1. *prema svrsi*: dokazivanje jedne vrste tvari ili nekoliko vrsta tvari koje pripadaju istoj kemijskoj skupini;
2. *prema tehnici rada*: klasična kemijska analiza (primjenom ljudskih osjetila, vid i njuh), instrumentalna (primjenom instrumenata);
3. *prema dobivenom analitičkom signalu* kojeg može dati sam analit ili produkt kemijske, fizičke ili biološke (enzimatske, imunološke) reakcije;
4. *uz primjenu ili bez primjene postupaka odjeljivanja*. Klasična kvalitativna analiza za odjeljivanje koristi selektivno taloženje ili otapanje, ekstrakciju organskim otapalom, ionsku izmjenu, plošne kromatografije, dok instrumentalna kvalitativna analiza koristi kolonske kromatografske postupke odjeljivanja;
5. *prema načinu dobivanja informacije* (ručno, na primjer, vizualnim ispitivanjem taloga, boje ili usporedbom spektara), poluautomatski (procjena vremena zadržavanja analita na kromatogramu elektroničkim integratorom ili računalom ili potpuno automatizirano (na primjer pretraživanje spektara u računalnim bazama podataka) (Luterotti, 2014).

Pri kvalitativnoj kemijskoj analizi koriste se različite tehnike - metode rada koje se uglavnom razlikuju po količini tvari koja se uzima za analizu. Razlikujemo:

1. *Gramsku metodu analize* (stari naziv makro analiza): količina uzorka je od 0,1 do 10 g, volumen od 25 do 50 mL, koristi se posude većeg volumena, primjerice čaše od 50 do 100 mL, a talog se filtriranjem preko filter papira odvaja od tekućine.
2. *Centigramsku metodu analize* (stari naziv semimikro analiza): količina uzorka je od 0,01 do 0,1 g, volumen otopine od 1 do 2 mL, koriste se kušalice i kivete a talog se centrifugiranjem odvaja od tekućine.

3. *Miligramsku metodu analize* (stari naziv mikro): količina uzorka je od 0,001 do 0,01 g, volumen reakcijske otopine od 0,2 do 0,5 mL, dok se reakcije izvode na jažicama ili satnim stakalcima.
4. *Mikrogramsku metodu analize* (stari naziv ultramikro analiza): količina uzorka manja je od 0,0001 g i reakcije se prate pod mikroskopom (Prkić, 2014).

Kvalitativna kemijska analiza razlikuje se na temelju prirode analiziranog uzorka, pa se znatno razlikuje analiza uzorka organskog podrijetla od analize anorganskog uzorka. Kvalitativna analiza anorganskih tvari najčešće se sastoji od dokazivanja kationa i aniona u analiziranom materijalu. Moguće ju je izvoditi na čvrstom uzorku (reakcije suhim putem) i u otopini (reakcije mokrim putem). Anorganske tvari su općenito u otopini u ionskom obliku a rjeđe u obliku nedisociranih molekula. Stoga se kvalitativna anorganska analiza sastoji od zasebnog dokazivanja kationa i zasebnog dokazivanja aniona, koji u ravnoteži istodobno postoje u otopini uzorka. Pod reakcijama mokrim putem podrazumijevaju se: reakcije promjene boje otopine ili pojave luminiscencije u otopini; reakcije stvaranja taloga (bijelih, obojenih ili fluorescirajućih) i reakcije stvaranja plinova, mirisnih para i lako hlapljivih produkata.

Pod reakcijama suhim putem podrazumijevaju se sublimacija, reakcije taljenja i reakcije bojenja plamena. Ispitivanje čvrstog uzorka ili reakcije suhim putem temelje se na zagrijavanju samog uzorka ili uzorka pomiješanog s nekim čvrstim reagensom prilikom čega može doći do fizičkih i kemijskih promjena koje su karakteristične za stanovitu tvar u uzorku. Vidljive pojave su hlapljivost neke tvari ili razvijanje plina osebujnog mirisa, sublimacija, promjena boje čvrste tvari kad se zagrije, stvaranje obojenih talina koje imaju različitu boju u hladnom i vrućem stanju, itd. Na temelju tih pojava dokazuju se pojedini elementi ili spojevi. Zaključke izvedene na temelju reakcija na čvrstom uzorku treba potvrditi specifičnim reakcijama pretpostavljenih iona u otopini (Luterotti, 2014).

Temeljitiya i sigurnija su ispitivanja u otopini pa se u praktičnom radu najčešće ikoriste, dok se reakcije na čvrstom uzorku koriste za prethodna ispitivanja ili kaopomoćne dokazne reakcije. Za uspješno izvođenje kvalitativne kemijske analize potrebno je ostvariti odgovarajuće uvjete rada (pH otopine, temperaturu, koncentraciju reagensa) te odabrati najpogodniju i najosjetljiviju dokaznu reakciju što je od posebnog značaja zbog male količine uzorka (Prkić, 2014).

U analitičkim laboratorijima se najčešće koristi centigramska metoda analize čije su prednosti brzina analize, mala potrošnja reagensa i uzorka što analizu čini jeftinijom. Reakcije se izvode manjom količinom uzorka i reagensa, odabirom osjetljive i selektivne reakcije, a za utvrđivanje prisutnosti nekog sastojka u ispitivanoj tvari upotrebljava se pojam dokazivanje. (Giljanović, 2009)

Kvalitativna kemijska analiza bazira se na poznavanju i praćenju promjene fizikalnih svojstava (na primjer topljivost, obojenost, oblik kristala, hlapljivost, sublimacija, itd.) ispitivanih tvari, kao i promatranju promjena koje nastaju kemijskim reakcijama (na primjer promjena boje, nastajanje taloga, razvijanje plinova, hidroliza, stvaranje kompleksa itd.) (Kodrnja i sur., 2006).

1.3.2. Kvantitativna kemijska analiza

Kvantitativna analiza (eng. *Quantitative Analysis*) zasniva se na utvrđivanju ili količina ispitivanih tvari ili odnosa u kome se dane tvari nalaze odnosno ima zadatak odrediti količine u kojima su pojedine jednostavnije vrste ili elementi zastupljeni u nekoj složenijoj tvari.

Rezultati tipične kvantitativne analize dobivaju se iz dvije vrste mjerenja: (1) mjerenja mase ili uzorka za analizu te (2) mjerenjem nekog svojstva koje je razmjerno količini analita u tom uzorku, čime se analiza najčešće završava (Skoog i sur., 1999).

Prema prirodi toga završnog mjerenja razlikuju se sljedeće analitičke metode (Skoog i sur., 1999):

1. *Gravimetrijske metode* kojima se određuje masa analita ili nekog spoja koji je u poznatom kemijskom odnosu s analitom. Postoje dvije vrste gravimetrijskih metoda, *taložne metode* i *metode ishlapljivanja*. Rezultati gravimetrijske analize općenito se izračunavaju iz dva eksperimentalna mjerenja: mase uzorka i mase produkta poznatog sastava.
2. *Volumetrijske (titrimetrijske) metode* koje se zasnivaju na mjerenju volumena dodanog reagensa, koji je potreban za potpunu reakciju s analitom. Određivanja se izvode na način da se otopini tvari koja se određuje dodaje otopina reagensa poznate koncentracije sve dok određivana tvar potpuno ne reagira s reagensom. Ovisno o vrsti kemijske reakcije volumetrijske metode temelje se na: kiselobaznim reakcijama (acidimetrija, alkalimetrija), redoks-reakcijama (oksidometrija – permanganometrija,

reduktometrija – jodometrija), reakcijama taloženja (argentometrija) i reakcijama stvaranja kompleksa (kompleksometrija).

3. *Elektroanalitičkim metodama* mjere se električna svojstva kao što su potencijal, jakost struje, otpor i količina elektriciteta.
4. *Spektroskopska metoda* koja se temeljina mjerenju interakcije između elektromagnetskog zračenja i atoma ili molekula analita ili na mjerenju zračenja koje emitira analit.

Tu je i skupina različitih metoda koje se temelje na mjerenju svojstava kao što je odnos mase prema naboju (masena spektroskopija), brzina radioaktivnog raspada, toplina reakcije, brzina reakcije, toplinska vodljivost, optička aktivnost i indeks loma.

Tipična kvantitativna analiza sastoji se od slijeda nekoliko faza (Skoog i sur., 1999):

1. *Izbor analitičke metode* bitan je prvi stupanj kod svake kvantitativne analize. Pri izboru metode važno je u obzir uzeti željenu točnost, ekonomičnost (broj uzoraka za analizu), složenost uzorka i broj analita.
2. *Uzimanje uzoraka* važno je zbog dobivanja reprezentativnog uzorka iz cjelokupnog materijala iz kojega je uzet. Uzorkovanje može biti jednostavno ili složeno. Bez obzira na složenost uzorkovanja, prije nego što počne analizu, kemičar mora imati određenu sigurnost da laboratorijski uzorak predstavlja cjelinu.
3. *Priprema laboratorijskog uzorka*. Čvrsti uzorci se mrve kako bi se smanjila veličina čestica, miješaju da bi se postigla homogenost, te pohranjuju do analize.
4. *Definiranje istovjetnih uzoraka*. Većina kemijskih analiza izvodi se na istovjetnim uzorcima kojih se masa ili volumen određuju pomnim mjerenjem na analitičkoj vagi ili preciznim volumetrijskim priborom. Istovjetne analize izvode se kako bi se poboljšala kvaliteta rezultata i odredila mjera njihove pouzdanosti.
5. *Otapanje uzorka*. Većina analiza izvodi se u otopinama uzorka. Neki materijali nisu topljivi u vodi, stoga u takvim materijalima prevođenje analitau topljiv oblik može biti dugotrajan i težak posao.
6. *Uklanjanje interferencija*. Tvari koje, osim analita, utječu na završno mjerenje nazivaju se interferencijama. Prije završnog mjerenja analit se mora odijeliti od interferencija. Postupke ili reakcije koje vrijede samo za jedan analit nazivamo specifičnima. Selektivni su oni postupci i reakcije koje vrijede za nekoliko analita.

7. *Baždarenje (umjeravanje) i završno mjerenje.* Rezultati svake analize zasnivaju se na završnom mjerenju nekog fizikalnog svojstva analita X . To se svojstvo mora na poznat i ponovljiv naći mijenjati s koncentracijom analita c_a . U idealnom primjeru izmjereno fizikalno svojstvo izravno je proporcionalno koncentraciji analita: $c_a = kX$ gdje je k konstanta proporcionalnosti. Postupak određivanja važan je korak za većinu analiza, a naziva se baždarenjem ili umjeravanjem.
8. *Izračunavanje rezultata* koncentracije analita iz eksperimentalnih podataka uglavnom je jednostavan i lagan posao. Računanja se temelje na eksperimentalnim podacima, stehiometriji kemijske reakcije i instrumentalnim čimbenicima.
9. *Vrednovanje rezultata i procjena njihove pouzdanosti.* Analitički rezultati nepotpuni su bez procjene njihove pouzdanosti. Analitičar zbog toga mora osigurati neku mjeru nesigurnosti pridruženu rezultatu.

1.3.3. Validacija analitičkih metoda

Validacija analitičke metode je postupak kojim se utvrđuje da li je analitička metoda prikladna za primjenu u određenim mjerenjima. Time se jamči da će u propisanim uvjetima primjene navedena metoda dati valjane rezultate. Potrebno ju je provesti pri razvoju nove metode i pri promjeni analitičke metode koja je prethodno validirana. U postupku validacije potrebno je odrediti: specifičnost, selektivnost, točnost, preciznost, linearnost i radno područje, granicu dokazivanja, granicu određivanja (Nigović i sur., 2014).

1.3.3.1. Specifičnost i selektivnost

Specifičnost se definira kao sposobnost metode da nedvojbeno razlikuje jedan analit od ostalih komponenti prisutnih u uzorku, a selektivnost je mogućnost metode da može točno odrediti željeni analit u prisutnosti ostalih komponenti uzorka. Pritom se najvišim stupnjem selektivnosti smatra specifičnost. Metode se mogu opisati kao više ili manje selektivne, dok specifičnost govori o tome je li analit prisutan ili nije. Specifični postupci su oni kojima ne smeta prisustvo drugih komponenti u uzorku dok kod selektivnih postupaka nije moguće dokazati samo jedan analit (Nigović i sur., 2014; Skoog i Leary, 1992).

1.3.3.2. Točnost

Točnost pokazuje slaganje srednje vrijednosti dobivenih rezultata i stvarnih odnosno prihvaćenih referentnih vrijednosti. Točnost metode pokazuje sustavne pogreške te se treba

stalno ispitivati i kontrolirati u laboratoriju s obzirom na veliki broj čimbenika koji mogu utjecati: pogreške instrumenta u radu, u radu analitičara, ispravnost i čistoća pribora, kvaliteta standarda korištenog u kalibraciji te drugi. Utvrđuje se kroz najmanje tri mjerenja uzorka za najmanje tri koncentracije u radnom području metode. Ispituje se određivanjem analitičkog prinosa ili postotka postignutog rezultata (engl. *Recovery*) prema formuli:

$$R = \frac{\chi}{X} \times 100$$

gdje je χ srednja izmjerena vrijednost, a X je stvarna vrijednost analita u uzorku (Nigović i sur., 2014; Skoog i Leary, 1992).

1.3.3.3. Preciznost

Preciznost ili pouzdanost metode je sposobnost metode da pokazuje slaganje između niza ponovljenih mjerenja koja su dobivena višestrukim uzorkovanjem istog homogenog uzorka pri istim propisanim uvjetima. Potrebno je izvršiti 5-6 određivanja za 2-3 koncentracije, a iskazuje se kao relativna standardna devijacija (RSD) definirana formulom:

$$RSD = \frac{SD}{X} \times 100$$

pri čemu je SD standardna devijacija, a X srednja vrijednost dobivenih rezultata.

Razlikuju se tri načina iskazivanja preciznosti: ponovljivost, srednja preciznost i obnovljivost. Ponovljivost ili preciznost u seriji (engl. *repeatability*) govori o podudaranju rezultata dobivenih uzastopnim mjerenjem istog uzorka, istom metodom pod istim uvjetima (isti analitičar, instrument, reagens, jedan laboratorij u kratkom vremenskom periodu). Srednja preciznost ili preciznost iz dana u dan (engl. *intermediate precision*) predstavlja odstupanje rezultata dobivenih mjerenjem istog uzorka, istom metodom pod različitim uvjetima (različiti analitičari, instrument, reagensi različitih dobavljača) u istom laboratoriju kroz duži vremenski period. Preciznost u seriji je obično veća od preciznosti iz dana u dan. Obnovljivost (engl. *reproducibility*) je definirana kao podudaranje rezultat uzastopnim mjerenjem istih uzoraka istom metodom, ali u različitim laboratorijima (Nigović i sur., 2014; Skoog i Leary, 1992).

1.3.3.4. Linearnost i radno područje

Linearnost je sposobnost analitičke metode da unutar određenog intervala daje rezultate koji su izravno proporcionalni koncentraciji analita. Određuje se na način da se napravi serija uzoraka različitih koncentracija analita te se izvrši 3-6 određivanja na najmanje 5 koncentracija. Tako se dobiva kalibracijska krivulja ili graf ovisnosti izmjenjenog analitičkog signala o koncentraciji analita. Izražava se koeficijentom korelacije regresijskog pravca koji treba iznositi $R^2 > 0,999$.

Radno područje je raspon između gornje i donje koncentracije analita u kojem analitička metoda ima prihvatljivu točnost, preciznost i linearnost. U kvantitativnoj analizi preporučeno je radno područje od 80 do 120 % (Nigović i sur., 2014).

1.3.3.5. Granica dokazivanja i granica određivanja

Granica dokazivanja je najniža koncentracija analita u uzorku koja može biti dokazana, ali ne i određena, pri zadanim uvjetima metode, a granica određivanja je najniža koncentracija koju je moguće odrediti s prihvatljivom točnošću i preciznošću pri propisanim uvjetima metode. Određuju je razrjeđenjem ispitivane otopine te se uspoređuju signali uzroka poznatih niskih koncentracija sa signalom slijepog uzorka. Granica dokazivanja (engl. *limit of detection*, LOD) i granica određivanja (engl. *limit of quantitation*, LOQ) definirane su formulom:

$$LOD = \frac{3.3 \times \sigma}{a} \times 100$$

$$LOQ = \frac{10 \times \sigma}{a} \times 100$$

gdje je σ standardno odstupanje y-odsječka regresijskog pravca, ostatno standardno odstupanje regresijskog pravca ili standardno odstupanje odgovarajućeg broja mjerenja signala slijepog uzorka, dok je a nagib kalibracijskog pravca (Nigović i sur., 2014; Skoog i Leary, 1992).

1.3.3.6. Izdržljivost

Izdržljivost ili otpornost metode predstavlja mjeru njezine sposobnosti da ostane nepromijenjena pod utjecajem malih, ali namjernih promjena parametara metode.

Definira se variranjem jednog parametra dok ostali ostaju nepromijenjeni. Izvor parametara ovisi o metodi. Važan je indikator pouzdanosti analitičke metode tijekom njezine normalne primjene kada se uvjeti rada mogu realno promijeniti (Nigović i sur., 2014).

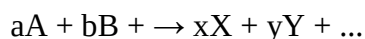
1.4. Osnovno o kemijskim reakcijama

Kemijskom reakcijom nastaju nove tvari koje imaju kemijska svojstva *različita od početne tvari* odnosno za kemijsku reakciju bitna je promjena kemijskih svojstava tvari koje međusobno reagiraju. Slijedom navedenoga, prema općoj definiciji kemijska reakcija je

„kemijski oblik gibanja tvari u kojem se atomi u reagirajućim tvarima pregrupiraju stvarajući nove tvari odnosno kod kemijske reakcije ostaju nepromijenjene vrste atoma odnosno kemijski elementi.“ (Filipović i Lipanović, 1995)

Bitno je naglasiti kako je kemijska reakcija proces pri kojem iz određenog broja reaktanata nastaje određeni broj produkata pri čemu dolazi do promjene i fizikalnih i kemijskih svojstava. Pri tome se kemijska reakcija u kojoj dolazi do razlaganja jedne tvari na više produkata naziva kemijska analiza, dok se reakcija spajanja dviju ili više tvari u novu naziva kemijska sinteza.

Kemijska reakcija je bilo koja promjena u kojoj dolazi do preraspodjele (kidanja i/ili nastanka) kemijskih veza. Možemo ju zapisati *kemijskom jednadžbom*



pri čemu se na lijevoj strani pišu formule ili simboli tvari koje stupaju u kemijsku reakciju odnosno *reaktanti*, a na desnoj strani formule ili simboli tvari koje nastaju kemijskom reakcijom odnosno *produkti*. Osnovna pravila za sastavljanje jednadžbi kemijske reakcije jesu: moraju biti poznati reaktanti i produkti kemijske reakcije; broj atoma na lijevoj strani mora biti jednak broju atoma na desnoj strani jednadžbe; zbroj električnih naboja na lijevoj strani mora biti jednak zbroju električnih naboja na desnoj strani jednadžbe; ukupna promjena oksidacijskog broja atoma koji se oksidira mora biti jednaka ukupnoj promjeni oksidacijskog broja atoma koji se reducira.

Kemijska jednadžba ima *kvalitativno* i *kvantitativno značenje*. Kvalitativno značenje opisuje koje tvari sudjeluju i koje nastaju u kemijskoj reakciji dok kvantitativno značenje pokazuje broj jedinki koje sudjeluju i koje nastaju u kemijskoj reakciji.

Postoji nekoliko kriterija prema kojima je moguće razlikovati kemijske reakcije. Prema mediju u kojem se reakcije izvode razlikuju se:

1. *reakcije mokrim putem* koje se odvijaju u otopinama pri čemu može doći do promjene boje, nastajanja taloga ili razvijanja plina te
2. *reakcije suhim putem* koje se uglavnom izvedu kao tzv. predispitivanja kod ispitivanja čistoće, taloga ili minerala, a sastoje se u promatranju hlapljivosti, mogućnosti taljenja, bojenja plamena te ponašanju pri oksidaciji odnosno redukciji.

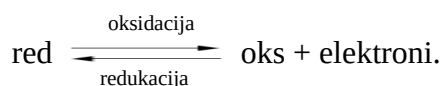
Prema kriteriju promjene oksidacijskog stanja, kemijske reakcije se dijele na:

1. *redoks reakcije* kod kojih dolazi do promjene oksidacijskog stanja reaktanta (oksidacije i redukcije) zbog prijenosa elektrona te
2. *metatetičke reakcije* kod kojih ne dolazi do promjene oksidacijskog stanja (reakcije stvaranja slabo topljivih produkata, kompleksnih vrsta itd.).

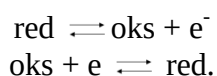
Ovisno o tome što se mijenja pri kemijskoj reakciji, sve se kemijske reakcije mogu se svrstati u tri skupine:

1. *Redoks-reakcije odnosno reakcije kod kojih dolazi do promjene stupanja oksidacije reaktanata (mijenja se oksidacijski broj).*

Svaki proces oksidacije prati proces redukcije, odnosno nema oksidacije bez redukcije i obrnuto. Zato takve reakcije skraćeno nazivamo *redoks-reakcijama*. Ako redoks-reakciju raščlanimo na reakciju oksidacije i redukcije, općenito imamo



U svakoj redoks-reakciji jedan od reaktanata povisuje, a drugi istodobno snižava oksidacijski broj. Prilikom redoks-reakcije dolazi do prividnog „prijenosa” elektrona. Općenito se može kazati kako je oksidacija uklanjanje elektrona s nekog atoma (ili molekule ili iona), a redukcija dodavanje elektrona nekom atomu (ili molekuli ili ionu). Tvar koja prima elektrone i time se reducira nazivamo *oksidacijskim sredstvom* dok se tvar koja daje elektrone i time se oksidira nazivamo *redukcijским sredstvom*. Niži stupanj oksidacije je reducirani oblik, a viši stupanj oksidacije je oksidirani oblik sudionika u redoks-reakciji. Takav niži i viši stupanj oksidacije nekog sudionika nazivamo *redoks-parom* ili *redoks-sistemom*



Što je oksidirani oblik redoks-para jače oksidacijsko sredstvo, to je odgovarajući reducirani oblik slabije redukcijско sredstvo odnosno što je reducirani oblik redoks-para jače

redukcijsko sredstvo to je odgovarajući oksidirani oblik slabije oksidacijsko sredstvo. Općenito se može kazati kako su metali zbog male elektro-negativnosti jaka oksidacijska sredstva - *elektrondonori*, a nemetali zbog svoje velike elektro-negativnosti jaka oksidacijska sredstva –*elektronakceptori*.

2. *Kompleksne reakcije kod kojih dolazi do promjene liganada, odnosno koordinacijskog broja reaktanata, a dijele se na:*

- a) kompleksne reakcije u užem smislu, odnosno reakcije nastajanja i raspadanja kompleksa (*reakcije adicije i eliminacije*) i reakcije izmjene liganada (*reakcije supstitucije*);
- b) *protolitičke (kiselinsko-bazne) reakcije* kod kojih dolazi do odcjepljenja i prijenosa protona pri čemu je kiselina kemijska vrsta koja daje proton (protondonor), a baza vrsta koja prima proton (protonakceptor) odnosno $\text{kiselina} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{baza}$ ili drugim riječima svaka kiselina ima odgovarajuću odnosno konjugiranu bazu i obrnuto. Kako kiselina gubitkom protona prelazi u svoju konjugiranu bazu, a baza primanjem protona prelazi u svoju konjugiranu kiselinu to se prema *Brønstedu* svaka protolitička reakcija može prikazati općenitom shemom $(\text{kiselina})_1 + (\text{baza})_2 \rightleftharpoons (\text{baza})_1 + (\text{kiselina})_2$. Do prijelaza protona s kiseline može doći samo ako postoji slobodan elektronski par kod baze na koji se može vezati proton;
- c) *te reakcije taloženja i otapanja* koje se zbivaju onda kada su u otopini ioni teško topljive tvari u većoj koncentraciji nego što odgovara topljivosti tvari, uz dane uvjete. Kod takvih reakcija obično postoje dvije otopine u kojima se nalaze različiti otopljeni ioni. Miješanjem otopina nastaje netopljiv spoj, koji se tada taloži iz otopine. Ovakve se reakcije često koriste u analitičkoj kemiji za dokazivanje određenih tvari u uzorcima.

3. *Reakcije disocijacije i asocijacije kod kojih dolazi do disocijacije i asocicijemolekula, atoma i iona odnosno ovisno o uvjetima u kojima se nalaze prelaze iz jednog strukturnog oblika u drugi.*

Kemijska reakcija ne mora pripadati samo jednoj od ove tri skupine, već može biti *složena reakcija* od tih skupina. Općenito se može kazati kako je kemijska reakcija obično *ukupna reakcija* cijelog niza pojedinačnih reakcija.

Kemijskim reakcijama dobivamo spojeve koje je moguće podvrći postupcima odjeljivanja ili ih pripremamo za kvalitativnu ili kvantitativnu analizu. Mnogi postupci odjeljivanja se i sami temelje na kemijskim reakcijama(Filipović i Lipanović, 1995; Luterotti, 2014).

2. OBRAZLOŽENJE TEME

Kvalitativna kemijska analiza bavi se utvrđivanjem od kojih se elemenata, iona, atomskih (funkcionalnih) skupina i molekula sastoji ispitivana tvar, a obuhvaća sve analitičke metode kojima je moguće utvrditi kvalitativni sastav uzorka. U pravilu, prethodi kvantitativnoj analizi koja daje brojčane podatke o količini analita u ispitivanom uzorku. Klasična sustavna kvalitativna analiza obuhvaća metode odjeljivanja i dokazivanja kojima utvrđujemo od kojih je kemijskih elemenata ili spojeva sastavljena neka tvar.

Anorganske tvari su općenito u otopini u ionskom obliku a rjeđe u obliku nedisociranih molekula. Stoga se kvalitativna anorganska analiza sastoji od zasebnog dokazivanja kationa i zasebnog dokazivanja aniona, koji u ravnoteži istodobno postoje u otopini uzorka.

Cilj ovog rada je prilagoditi propise i postupke odjeljivanja i dokazivanja anorganskih iona uvjetima rada i priboru u laboratoriju Zavoda za analitičku kemiju u svrhu što kvalitetnijeg i sigurnijeg izvođenja vježbi iz kolegija Analitička kemija 1.

3. MATERIJALI I METODE

3.1. Materijali

3.1.1. Korištene kemikalije

Probe:

Otopine kationa:

Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^+ , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+

Otopine aniona:

CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, NO_2^- , CNS^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- ,

Otopine aniona (radikala) organskih kiselina:

AgNO_3 , HCOO^- , CH_3COO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}^-$

Reagensi:

AgNO_3 0,05 %, KMnO_4 0,05M, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,25M, CH_3COOH 0,1M, CoCl_2 0,02 %, Acetatni pufer pH=5, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 2 %, CuSO_4 0,1 %, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 3M, $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 3M ili 30 %, FeCl_3 0,2M, HCl 6M, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,5M, HNO_3 0,4M, H_2SO_4 3M, HClO_4 , NH_3 15M (konc.), NH_4Cl 1M, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1M, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,25M, Na_2S 0,5M ili 15 %, Na_2HPO_4 0,1M, NH_4CNS 6 %, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,5M, NaOH 6M, NH_4OH 0,1M, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0,05M, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,25M, ZnSO_4 0,25M, CH_3COOH 2M, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NaOH 0,1M, HCl 0,1M, CoSO_4 0,25M, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0,25M, CaCl_2 0,25M, FEHLING I (CuSO_4 7 %), FEHLING II, HNO_3 6M, Na_2CO_3 20 %, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ (polisulfid), $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 0,5M, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,5M, CH_3COOH 6M, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1M, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ zasićeni, NaOH 2M, NH_4Cl 2M, Na_2HPO_4 0,5M, Na_2CO_3 1M, H_2SO_4 1M, HNO_3 3M, HCl 2M, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0,25M, NH_4OH 2M, NH_4OH 6M, FeSO_4 0,5M, HgCl_2 0,25M, Tioacetamid 1M (CH_3CSNH_2), AgNO_3 0,1M, KI 0,25M, K_2CrO_4 0,25M ili 5 %, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0,05M, NH_4CNS 1M, SnCl_2 0,25M, NaCH_3COO 1M, KOH 2M, Zn^0 , Fe čavlić, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$, AgNO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SO_3 , KNO_3 , NH_4Cl , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, NaCH_3COO , $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$, KNO_2 , NH_4CNS , NaF , PbO_2 , Tiourea, Aceton, Etanol, Eter + amilni alkohol, PAN, Dimetilgliksim, Škrob, H_2SO_4 18M (konc.), HNO_3 16M (konc.), HCl 12 M (konc.), Kloramin T, Metanol CH_3OH , H_3PO_4 (konc.), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 0,25M, Fenolftalein, CaSO_4 zasićeni, KClO_3 0,5M, Eter, Tiourea (zasićena), KBr 0,25M, EDTA 10 %, Metilensko modri, Acetatni pufer pH=3,8, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 0,1M (slika 2)



Slika 2. Reagensi u laboratoriju na Zavodu za analitičku kemiju (privatni album)

3.1.2. Aparatura i laboratorijski pribor

Centrifuga: „EBA 20“ Hettich Zentrifugen

Indikator papiri: crveni lakmus papir, fenolftalein papir i plavi lakmus papir

Kvalitativni i kvantitativni filter papir

Lijevak

Epruvete od 5 ml , 10 ml

Kivete za centrifugu od 5 ml

Laboratorijske čaše od 25 ml, 50 ml, 100 ml

Plastične kapaljke od 5 ml

Porculanska pločica po Feigl-u

Plamenik

Satno staklo

Stalak za lijevak

3.2. Metode

3.2.1. Semimikro tehnika

Semimikrotehnika omogućava rad s volumenom od 1-10 ml, odnosno masom od 10-100 mg. U pravilu je kod semimikrotehnike najmanji volumen jedna kap. Reakcije su se izvodile u semimikro epruveti i na satnom staklu.

3.2.2. Mikroreakcija kapi

Mikroreakcije kapi ili „reakcije kapi“ izvode se na porculanskoj pločici s 1-2 kapi uzorka. Reakcije su se izvodile u bijeloj porculanskoj pločici s udubinama, odnosno jažicama (porculanske pločice po Feigl-u), koje kao kontrastna podloga zbog svoje boje omogućuju bolje promatranje i uočavanje obojenih ili bijelih taloga i otopina (*Kodrnja, Pavišić-Strache, Luterotti 2006.*).

3.2.3. Bojanje plamena

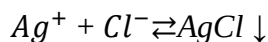
Reakcije bojenja plamena izvodile su se s otopinama kloridnih soli.

4. RASPRAVA I REZULTATI

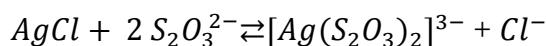
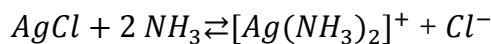
4.1. Sustavno ispitivanje nepoznatih kationa

4.1.1.. Reakcije identifikacije Ag(I) - iona (ARGENTUM)

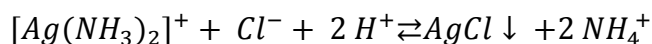
1. 3 kapi probe + 1 kap HCl (2M) → bijeli sirasti talog



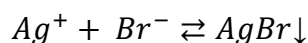
topljiv u otopini NH₃ (3 kapi uz mućkanje) i Na₂S₂O₃ uz nastajanje kompleksa



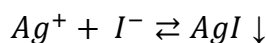
Ako se otopina srebrenog diamino kompleksa zakiseli s oko 2 mL 0,4 M razr. HNO₃ (uz lakmus papir!) ponovno se taloži bijeli sirasti talog AgCl.



2. 3 kapi probe + 1 kap KBr (0,25 M) → blijedo žuti talog

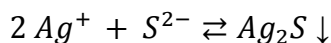


3. 3 kapi probe + 1 kap KI (0,25 M) → žuti talog

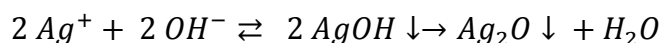


netopljiv u otopini NH₃, teško topljiv u Na₂S₂O₃ uz nastajanje kompleksa (vidi jednadžbe pod 1).

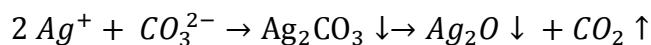
4. 3 kapi probe + 1 kap Na₂S (0,5 M) → crni talog



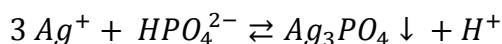
5. 3 kapi probe + 2 kapi NaOH (2 M) → smeđi talog Ag₂O topljiv u HNO₃ (5 kapi 0,4 M) i NH₃ (5 kapi 15 M)



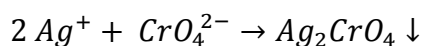
6. 3 kapi probe + 2 kapi Na₂CO₃ (1 M) → bijeli talog, koji kuhanjem hidrolizira u smeđi talog Ag₂O.



7. 3 kapi probe + 1 kap Na₂HPO₄ (0,1 M) → žuti talog topljiv u kiselinama (1 kap 3 M HNO₃ -nastaje bezbojna otopina) i NH₃.



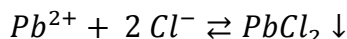
8. *Karakteristična reakcija:* 3 kapi probe + 1 kap K₂CrO₄ (0,25 M) → crvenosmeđi talog



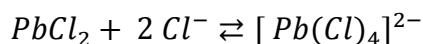
topljiv u HNO₃ i NH₃.

4.1.2. Reakcije identifikacije Pb (II) - iona (PLUMBUM)

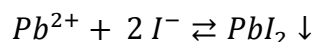
1. 3 kapi probe + 1 kap HCl (2 M) → bijeli kristalinični talog



topljiv u vrućoj vodi (1mL), a hlađenjem (pod tekućom vodom) se ponovo izlučuje u obliku bijelih iglica (samo iz koncentriranih otopina!). Topljiv je i u HCl (oko 12 kapi konc.HCl) uz nastajanje kompleksnog iona.

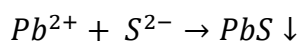


2. 3 kapi probe + 1 kap KI (0,25 M) → žuti talog

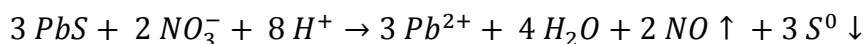


topljiv u vrućoj vodi, a hlađenjem se ponovo izlučuje u obliku zlatno žutih kristala.

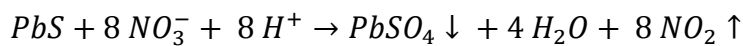
3. 3 kapi probe + 1 kap Na₂S (0,5 M) → crni talog



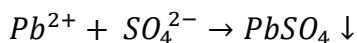
topljiv u vrućoj razr. HNO₃ uz oksidaciju S²⁻ do elementarnog S (žuta kuglica).



Otapanjem u vrućoj konc. HNO₃ oksidira se S²⁻ u SO₄²⁻, pa se nakon razrjeđenja izluči bijeli talog PbSO₄.



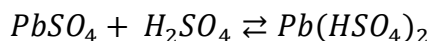
4. *Karakteristična reakcija:* 3 kapi probe + 1 kap H₂SO₄ (3 M) → bijeli talog



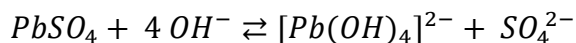
Talog pokazuje amfoteran karakter jer je topljiv i u konc. kiselinama i jakim lužinama.

Otapanjem u konc. HCl (0.5 mL) nakon hlađenja se izlučuje bijeli igličast talog PbCl₂.

Otapanjem u vrućoj konc. H₂SO₄ nastaje topljivi hidrogen sulfat

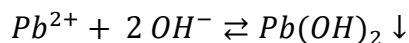


a razrjeđivanjem s vodom ponovo se izlučuje PbSO₄. Otapanjem u jakim lužinama nastaje kompleksni ion (plumbit-ion)

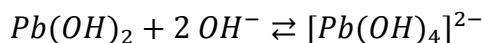
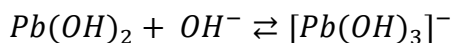


a zakiseljavanjem se opet stvara PbSO₄.

5. 3 kapi probe + 1 kap NaOH (2 M) → bijeli talog



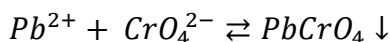
topljiv u kiselini (1 kap 3 M HNO₃) i u suvišku hidroksida (oko 10 kapi) (kiseli karakter - amfoteran hidroksid) uz nastajanje kompleksa



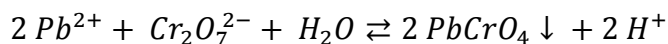
Taloženjem s NH_3 nastaje također $\text{Pb}(\text{OH})_2$ koji nije topljiv u suvišku reagensa.

6. *Karakteristična reakcija:*

a) 3 kapi probe + 1 kap K_2CrO_4 (0,25 M) → žuti talog



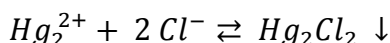
b) 3 kapi probe + 1 kap $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,125 M) → žuti talog



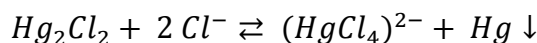
Pri reakciji nastaje H^+ , koji smeta potpunom taloženju PbCrO_4 , jer je on topljiv u razr. kiselinama (ali i u hidroksidima). Zbog toga se H^+ uklanja iz otopine dodatkom CH_3COONa (oko 10 kapi) pri čemu nastaje pufer $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$.

4.1.3. Reacije identifikacije Hg(I) - iona (HYDRARGIRUM)

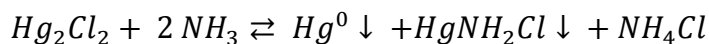
1. 3 kapi probe + 1 kap HCl (2 M) → bijeli talog (kalomel)



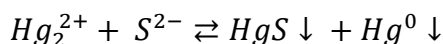
topljiv u zlatotopci (8 kapi). Otapanjem u konc. HCl uz zagrijavanje nastaje kompleksni ion i izlučuje se sivocrna elementarna Hg; Opaska: Hg se ne izlučuje.



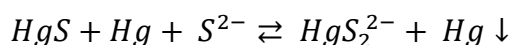
Karakteristična reakcija: Ako se talog Hg_2Cl_2 prelije s NH_3 (1 kap) on pocrni od izlučene elementarne Hg, koja prekriva nastali bijeli talog Hg(II) - amidoklorida (disproporcioniranje).



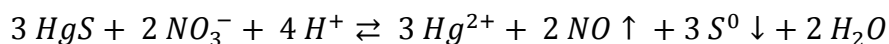
2. 3 kapi probe + 1 kap Na_2S (0,5 M) → crni talog HgS (disproporcioniranje)



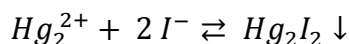
djelomično topljiv u Na_2S zbog nastajanja kompleksnog iona, a nepromijenjena ostaje elementarna Hg.



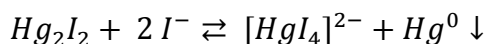
HgS je topljiv i u zlatotopci (oko 0,5 mL)



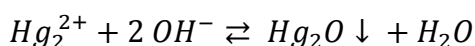
3. *Karakteristična reakcija:* 3 kapi probe + 1 kap KI (0,25 M) → žutozeleni (maslinasti) talog



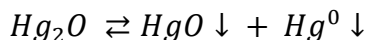
topljiv u suvišku reagensa (4-5 kapi) pri čemu se zbog disproporcioniranja izlučuje elementarna Hg i nastaje kompleksni ion



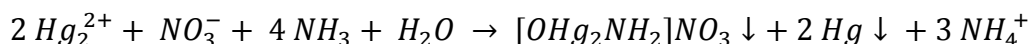
4. 3 kapi probe + 2 kapi Na OH (2 M) → crni talog Hg_2O



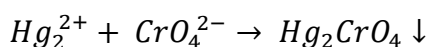
koji kuhanjem posivi od izlučene elementarne Hg uz koju nastaje i žuti talog HgO (disproporcioniranje)



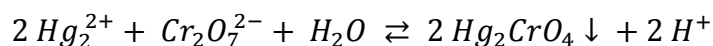
5. 3 kapi probe + 1 kap NH_3 (15 M) → crni talog (zbog disproporcioniranja to je smjesa elementarne Hg^0 i Hg(II) - oksiamidonitrata)



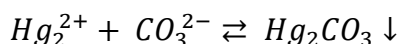
6. 3 kapi probe + 1 kap K_2CrO_4 (0,25 M) → narančasto crveni talog



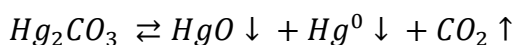
Taloženjem s $K_2Cr_2O_7$ nastaje zbog hidrolize isti produkt



7. 3 kapi probe + 2 kapi Na_2CO_3 (1 M) → maslinasti talog (slika 3)

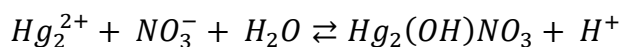


stajanjem, a brže kuhanjem, prelazi u sivi talog, smjesu žutog HgO i crne elementarne Hg.



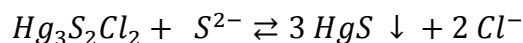
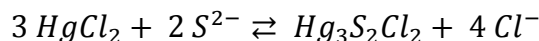
Slika 3. Maslinasti talog Hg_2CO_3

8. Razrjeđivanjem s mnogo vode taloži se zbog hidrolize bazična sol koja se topi dodatkom kiseline

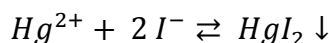


4.1.4. Reakcije identifikacije Hg(II) - iona (HYDRARGIRUM)

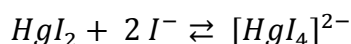
1. 3 kapi probe + 5 kapi tioacetamida (CH_3CSNH_2) → bijeli talog sulfobazične soli, jako zagrijati, pričekati 2-3 minute → crni talog



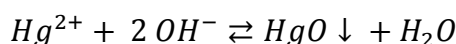
2. *Karakteristična reakcija:* 3 kapi probe + 1 kap KI (0,25 M) → narančasti talog



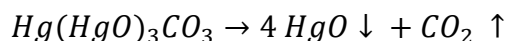
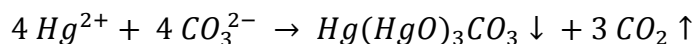
topljiv u suvišku reagensa (3 kapi) uz nastajanje bezbojnog kompleksa



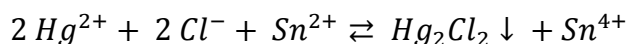
3. 3 kapi probe + 1 kap NaOH (2M) → žuti talog netopljiv u suvišku reagensa.



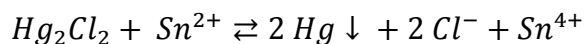
4. 3 kapi probe + 2 kapi Na_2CO_3 (1 M) → crvenosmeđi talog bazičnog karbonata, koji kuhanjem hidrolizira u narančasti talog oksida



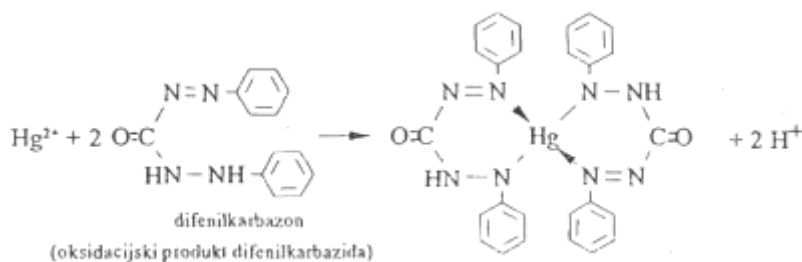
5. *Karakteristična reakcija:* 3 kapi probe + 1 kap SnCl_2 (0,25 M) (svježe priređenog) → bijeli talog



daljnjim dodatkom još 2 kapi SnCl_2 dalje se reducira Hg(I) do elementarne, pa talog posivi.



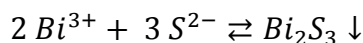
6. *Mikroreakcija kapi:* U udubinu porculanske pločice stavi se 1 kap probe + 1 kap HNO_3 (0,4 M) + 1 kap difenilkarbazida (1 %) → narančastosmeđa boja



Opaska: ova reakcija služi za dokazivanje Hg(II) i Hg(I). Reakciju smetaju CrO_4^{2-} , a u neutralnom mediju i Cu(II), Fe(III) i Co(II).

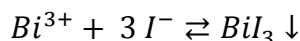
4.1.5. Reakcije identifikacije Bi(III) - iona (BISMUTHUM)

1. 5 kapi probe + 1 mL tioacetamida (uz jako zagrijavanje) → smeđi talog

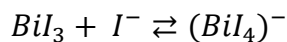


topljiv u konc. HCl (5 kapi).

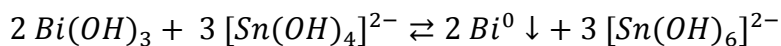
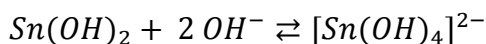
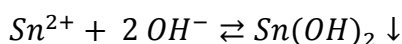
2. *Karakteristična reakcija:* 3 kapi probe + 1 kap KI (0,25 M) → crni talog



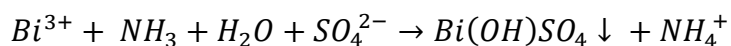
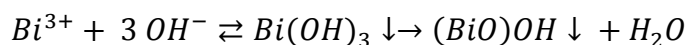
topljiv u suvišku reagensa (6 kapi) uz nastajanje kompleksnog iona žute do smeđe boje.



3. *Karakteristična reakcija:* Uzeti 10 kapi svježe otopine SnCl_2 (0,25 M) i dodati NaOH (2 M) dok se nastali talog upravo ne otopi. U ovu bistru otopinu staviti par kapi otopine probe → crni talog elementarnog Bi

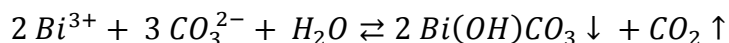


4. 3 kapi probe + 6 kapi NaOH (2 M) (ili NH_3) → bijeli talog bizmutova hidroksida (odnosno smjesa bizmutova hidroksida i bazične soli), a kuhanjem prelazi u blijedo žuti talog bizmutil-hidroksida (bizmutil = $(\text{BiO})^+$).

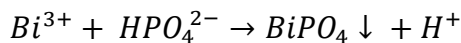


$\text{Bi}(\text{OH})_3$ je netopljiv u suvišku lužine i NH_3 .

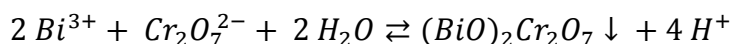
5. 3 kapi probe + 8 kapi Na_2CO_3 (1 M) ili $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow$ bijeli talog bazičnog karbonata zbog djelomične hidrolize



6. 3 kapi probe + 2 kapi Na_2HPO_4 (0,1 M) $\rightarrow$ bijeli praškasti talog, netopljiv u razr. HNO_3 .

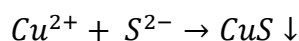


7. 3 kapi probe + 5 kapi $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,125 M) $\rightarrow$ žuti praškasti talog

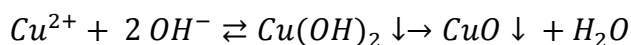


4.1.6. Reakcije identifikacije Cu(II) - iona (CUPRUM)

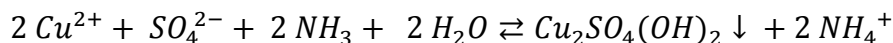
1. 3 kapi probe + 1 mL tioacetamida (uz jako zagrijavanje) $\rightarrow$ crni talog



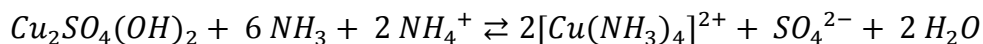
2. 3 kapi probe + 2 kapi NaOH (2 M) $\rightarrow$ modri talog koji se kuhanjem dehidrira u smeđecrni talog kupri oksida



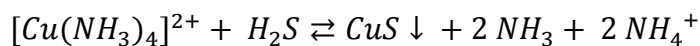
3. 5 kapi probe + 1 kap NH_4OH (2 M) $\rightarrow$ zeleni talog bazične soli



topljiv u suvišku NH_3 (2 kapi) azurno modrom bojom (karakteristična reakcija) uz nastajanje kompleksa (slika 4)



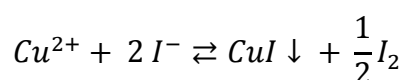
iz koje otopine se taloži dodatkom 3 kapi tioacetamida crni talog CuS (nije potrebno zagrijavanje).





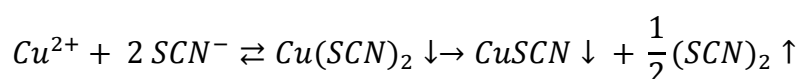
Slika 4. Azurno modro obojen kompleks $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

4. 3 kapi probe + 5 kapi KI (0,25 M) $\rightarrow$ bijeli talog, a otopina posmeđi od izlučenog elementarnog joda

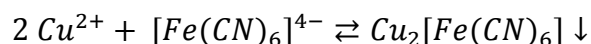


Opaska: I^- reducira $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$, koji se taloži sa suviškom I^- . U prisutnosti $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ili H_2SO_3 (SO_2 -voda) izgubi se smeđa boja joda i zaostaje bijeli talog.

5. 3 kapi probe + 2 kapi NH_4SCN (6 %) $\rightarrow$ crni talog, koji polagano prelazi u bijeli talog kupro-rodanida, netopljiv u razr. HCl i H_2SO_4 .

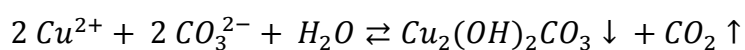


6. 3 kapi probe + 2 kapi $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0,05 M) $\rightarrow$ crvenosmeđi talog



netopljiv u CH_3COOH i razr. kiselinama, topljiv u NH_3 uz nastajanje kompleksa, a s NaOH i KOH se raspada u hidroksid.

7. 3 kapi probe + 2 kapi Na_2CO_3 (1 M) $\rightarrow$ svijetlo zeleni talog bazičnog karbonata zbog djelomične hidrolize



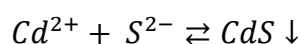
8. Lako hlapljivi CuCl_2 boji plinski plamen modro ili zeleno.

9. 1 kap probe Cu^{2+} + 3 kapi acetatnog pufera (pH=3,8) + 1 kap PAN-a (piridil-azo-naftol) + 10 kapi $\text{CHCl}_3 \rightarrow$ organski sloj koji se oboji crvenoljubičasto od ekstrahiranog kompleksa

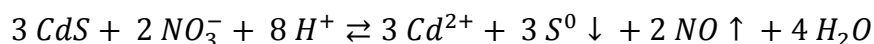
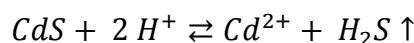


4.1.7. Reakcije identifikacije Cd(II) - iona (CADMIUM)

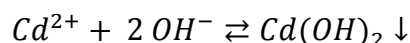
1. 3 kapi probe + 5 kapi tioacetamida (uz jako zagrijavanje) $\rightarrow$ žuti talog



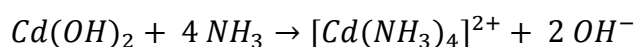
topljiv u vrućim razr. kiselinama, netopljiv u alkalijskim sulfidima $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ i KCN. Otapanjem u jakim kiselinama, kojima je koncentracija veća od 0,3 M, razvija se H_2S , a u 6 M HNO_3 se otapa uz izlučivanje S.



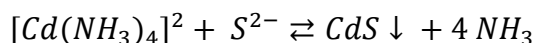
2. 3 kapi probe + 2 kapi NaOH (2 M) $\rightarrow$ bijeli talog, netopljiv u suvišku.



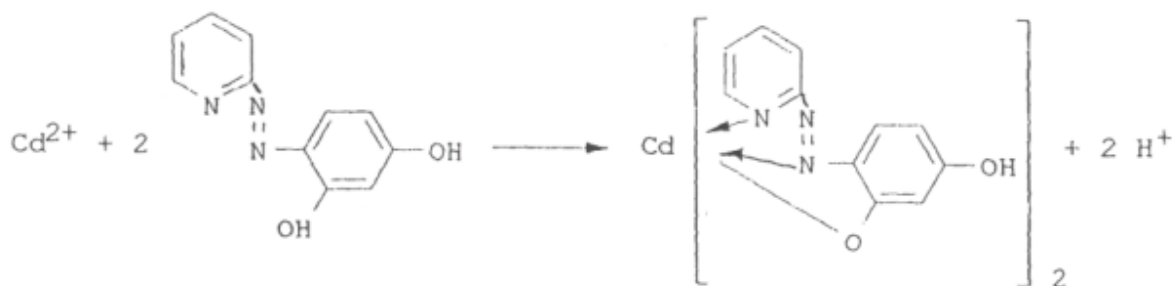
3. 3 kapi probe + 1 kap NH_4OH (2 M) $\rightarrow$ bijeli talog hidroksida koji se topi u suvišku NH_3 (2 kapi) uz nastajanje kompleksnog iona



Iz ove otopine taloži se žuti CdS dodatkom 1 kapi tioacetamida

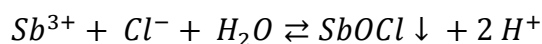


4. 2 kapi probe Cd^{2+} + 2 kapi acetatnog pufera (pH=5) + 4 kapi PAR (piridil-azo-rezorcinol) $\rightarrow$ narančasta otopina. Dodati 10 kapi amilnog alkohola (dobro izmućkati) $\rightarrow$ gornji organski sloj se oboji intenzivno ružičasto.

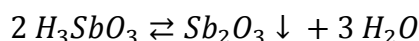
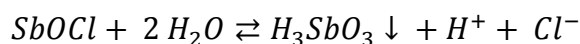


4.1.8. Reakcije identifikacije Sb(III) - iona (STIBIUM)

1. 5 kapi probe + 1 mL H₂O → bijeli hidrolizni talog, topljiv u jakim mineralnim kiselinama (5 kapi konc. HNO₃).

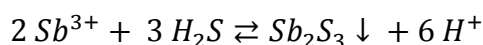


Daljnjom hidrolizom ovog taloga nastaje antimonasta kiselina, koja se dehidrira u Sb₂O₃

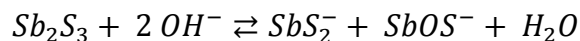


Hidrolizu sprečava vinska kiselina odnosno tartarati (za razliku od Bi), jer nastaje topljivi antimonil-tartarat [C₄H₄O₆(SbO)]⁻.

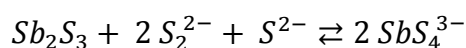
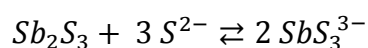
2. 5 kapi probe + 5 kapi tioacetamida (uz jako zagrijavanje) → narančastocrveni talog



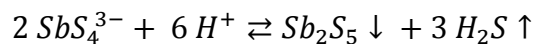
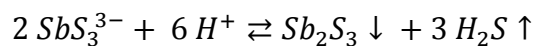
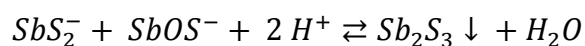
topljiv u HCl (5 kapi konc. HCl) (razlika od As₂S₃), netopljiv u (NH₄)₂CO₃. Otapanjem u alkalijskim hidroksidima (10 kapi 6 M NaOH) nastaje narančasta otopina sulfoantimonita i oksisulfoantimonita (slika 5).



Nadalje se otapa u alkalijskim sulfidima (oko 1 mL Na₂S → bezbojna otopina) i polisulfidima (3 kapi (NH₄)₂S₂ → narančasta otopina) ali uz oksidaciju, a netopljiv je u (NH₄)₂S.

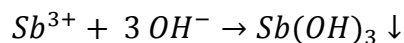


Iz otopina sulfosoli se zakiseljavanjem (1 kap konc. HCl) ponovo izlučuju sulfidi:

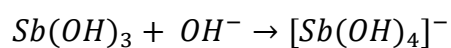


Slika 5. Reakcija identifikacije antimona s toacetamidom (privatni album)

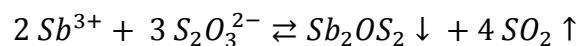
3. 3 kapi probe + 2 kapi NaOH (2 M) (ili Na₂CO₃ ili NH₄OH) → bijeli talog hidroksida odnosno antimonaste kiseline (H₃SbO₃).



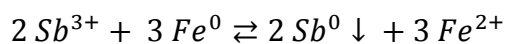
topljiv u suvišku lužine (6 kapi) odnosno karbonata



4. 5 kapi probe + 3 kapi Na₂S₂O₃ (0,5 M) uz kuhanje → crveni talog



5. 10 kapi probe + Fe-čavlić uz kuhanje → crni talog (slika 6)

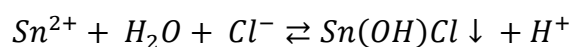




Slika 6. Crni talog antimona (privatni album)

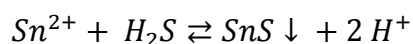
4.1.9. Reakcije identifikacije Sn(II) - iona (STANUM)

1. 3 kapi probe + 4 mL vode (uz zagrijavanje) → bijeli talog bazičnog klorida

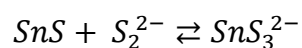


topljiv u kiselini (10 kapi konc. HNO_3), ne nastaje u prisutnosti vinske kiseline i tartarata.

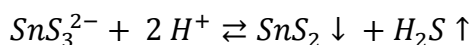
2. 3 kapi probe + 5 kapi tioacetamida → smeđi talog



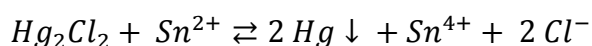
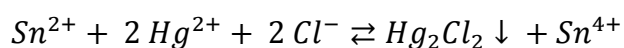
topljiv u HCl (5 kapi konc. HCl uz zagrijavanje → bezbojna otopina), netopljiv u NH_3 i $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (razlika od As), niti u $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (razlika od As i Sb), a topljiv u polisulfidima (5 kapi $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ → narančasta otopina)



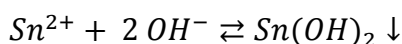
dok se zakiseljavanjem (par kapi konc. HCl) opet izlučuje



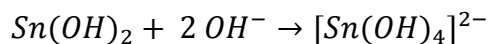
3. *Karakteristična reakcija:* 10 kapi probe + 1 kap HgCl_2 (0,25 M) → bijeli svilenast talog, koji u suvišku Sn(II)-iona (10 kapi probe) prelazi u sivi talog elementarne žive



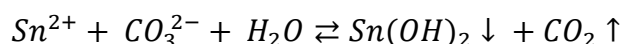
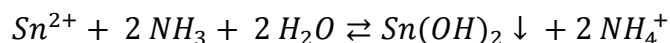
4. 5 kapi probe + 10 kapi NaOH (2 M) → bijeli talog



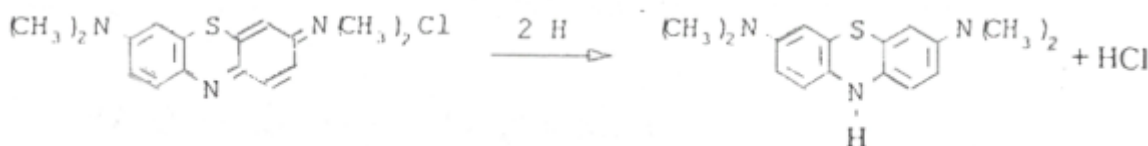
topljiv u suvišku (4 kapi) hidroksida



Hidroksid se taloži i dodatkom amonijaka (1 kap) kao i karbonata (10 kapi 1 M Na₂CO₃):



5. *Mikroreakcija kapi*: U udubinu porculanske pločice staviti 1 kap metilenskog modrila (0,01% u 1 M HCl) + 1 kap probe. Nakon 1-5 min boja se izgubi jer nastane leukometilensko modrilo (dobro je izvesti slijepu probu)



Iako ovu reakciju smetaju Fe(II), Ti(III), Cr(II) koji bi mogli reducirati reagens, ona je vrlo specifična jer su ovi ioni rijetko prisutni.

4.1.10. Reakcije identifikacije Al(III) - iona (ALUMINIUM)

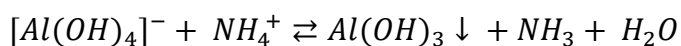
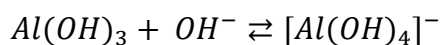
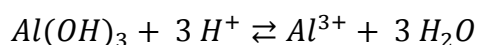
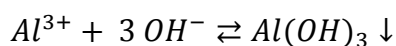
1. 3 kapi probe Al³⁺ + 1 kap NaOH (2 M) → bijeli želatinozni talog.

Dodati 4 kapi HCl (2 M) → otopi se.

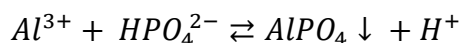
Dodati 9 kapi NaOH (2 M) → ponovno bijeli talog Al(OH)₃.

Dodati još 3 kapi NaOH → opet se otopi.

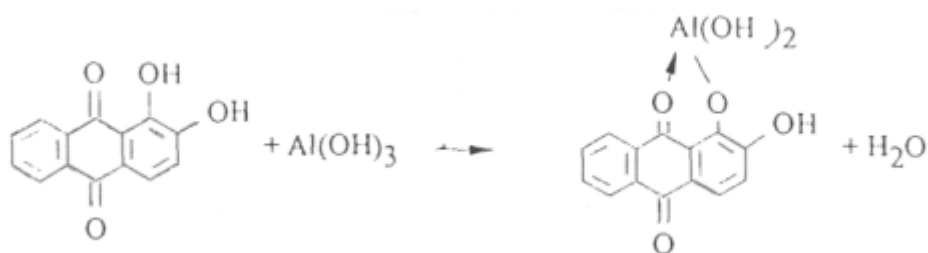
Ako se doda 12 kapi NH₄Cl (2 M) → uz zagrijavanje se izlučuje bijeli talog Al(OH)₃ za razliku od Zn.



2. 3 kapi probe + 4 kapi Na_2HPO_4 (0,1 M) $\rightarrow$ bijeli želatinozni talog, topljiv u kiselinama (1 kap 3 M HNO_3) i lužinama (1 kap 6 M NaOH).

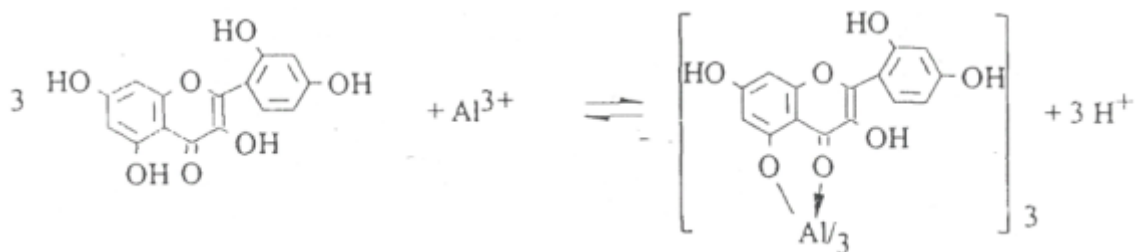


3. *Karakteristična reakcija:* 1 mL probe + 3 kapi alizarina S + 1-2 kapi konc. NH_3 do mirisa (odnosno promjene boje alizarina u ružičastu) + oprezno dodati 8 kapi CH_3COOH (2 M) do nestanka mirisa na NH_3 odnosno nastanka crvenkastog taloga ili koloidne otopine alizarinskog laka.



Stvaranje laka se temelji na adsorpciji boje na $\text{Al}(\text{OH})_3$.

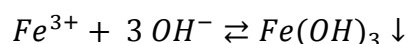
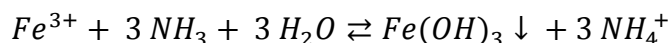
4. *Mikroreakcija kapi:* Kvantitativni filterpapir natopiti s par kapi svježe otopine morina, posušiti, kapnuti 2 kapi probe, opet osušiti i promatrati pod UV-svjetlom $\rightarrow$ intenzivna zelena fluorescencija.



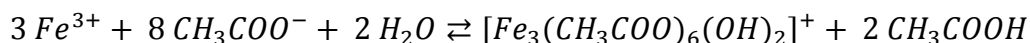
Od iona koji se analiziraju u praktikumu $\text{Sb}(\text{III})$ i $\text{Zn}(\text{II})$ daju slabu fluorescenciju, dok neki ioni apsorbiraju UV-svjetlo, pa nastaju ljubičaste mrlje ($\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ itd.).

4.1.11. Reakcije identifikacije $\text{Fe}(\text{III})$ - iona (FERRUM)

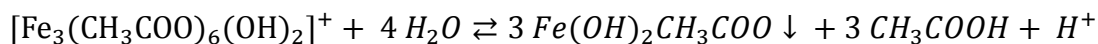
1. 3 kapi probe + 1 mL NH_4Cl (2 M) + 1 kap NH_4OH (2 M) $\rightarrow$ smeđi talog, topljiv u razr. kiselinama (oko 10 kapi 0,1 M HCl), a netopljiv u suvišku reagensa (bilo hidroksida bilo amonijaka).



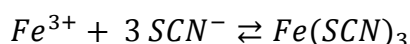
2. 3 kapi probe + 2 kapi CH_3COONa (1 M) $\rightarrow$ crveno obojenje od nastalog kompleksa



Većim razrjeđenjem ove otopine i zagrijavanjem hidrolizira $\rightarrow$ smeđi talog bazičnog feri-acetata



3. *Karakteristična reakcija*: 3 kapi probe + 1 kap NH_4SCN (1 M) $\rightarrow$ tamno crveno obojenje (slika 7)

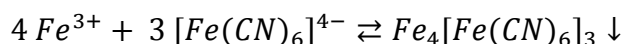


Broj tiocijanatnih iona u kompleksu može biti od 1-6.

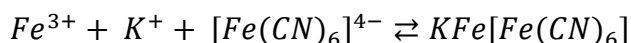


Slika 7. Tamno crveno obojenje $\text{Fe}(\text{SCN})_3$

4. *Karakteristična reakcija*: 3 kapi probe + 2 kapi $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0,05 M) $\rightarrow$ modri talog (Berlinsko modriilo) (slika 7.), topljiv u kiselinama



Ukoliko je u otopini prisutno malo Fe^{3+} nastaje modro obojenje.

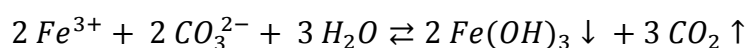


Ova reakcija služi i za dokazivanje željeza *mikroreakcijom kapi*: u udubinu porculanske pločice staviti 1 kap probe + 1 kap HCl (2 M) + 1 kap $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0,05 M) $\rightarrow$ modro obojenje ili talog.

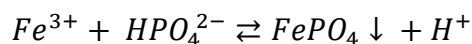


Slika 8. Berlinsko modriilo (privatni album)

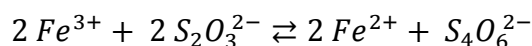
5. 2 kapi probe + 3 kapi $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (1 M) $\rightarrow$ smeđi talog bazičnog karbonata, koji se kuhanjem hidrolizira u hidroksid



6. 3 kapi probe + 10 kapi Na_2HPO_4 (0,1 M) $\rightarrow$ žućkastobijeli talog, netopljiv u CH_3COOH .

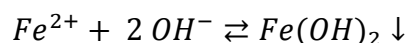


7. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,5 M) daje s Fe^{3+} prvo tamnoljubičasto obojenje od $\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^-$ (2 kapi probe), a zatim se dodatkom još jedne kapi obezboji zbog redoks reakcije



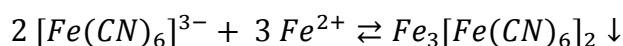
4.1.12. Reakcije identifikacije Fe(II) - iona (FERRUM)

1. 3 kapi probe Fe^{2+} + 2 kapi NaOH (2 M) $\rightarrow$ taloži se zelenkasto-modri talog koji brzo potamni uslijed oksidacije na zraku

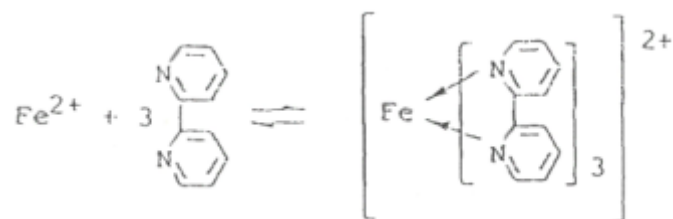


Oksidaciju se može ubrzati dodatkom oksidativnog sredstva (H_2O_2 , Br_2 , Cl_2).

2. 3 kapi probe Fe^{2+} + 2 kapi $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0,25) $\rightarrow$ modro obojenje ili talog Turnbull-ova modrila (reakcija se odvija preko više međustupnjeva)



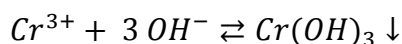
3. *Mikroreakcija kapi:* za razliku od trovalentnog željeza, Fe^{2+} daje reakciju s α, α' -dipiridilom, koja je vrlo selektivna. U udubinu porculanske pločice staviti 1 kap probe + 1 kap α, α' -dipiridila + 2 kapi NH_4OH (2 M) $\rightarrow$ crveno obojenje



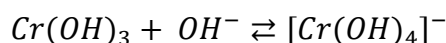
U prisutnosti Fe^{3+} teže se zapaža crvena boja zbog žute boje otopine Fe^{3+} , koje se zato maskira fluoridima.

4.1.13. Reakcije identifikacije Cr(III) - iona (CHROMIUM)

1. 3 kapi probe + 1 mL NH_4Cl (2 M) + 1 kap NH_4OH (2 M) $\rightarrow$ sivozeleni talog, lako topljiv u kiselinama (2 kapi 3 M HNO_3).



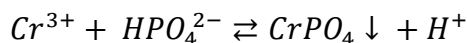
U suvišku hidroksida se također otapa uz nastajanje zelenog kompleksnog kromit iona



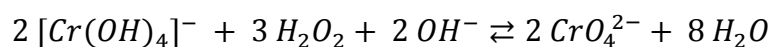
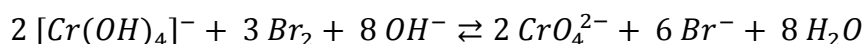
koji se kuhanjem natrag hidrolizira u hidroksid.

Vinska kiselina i tartarati sprečavaju taloženje hidroksida, jer nastaje kompleks, topljiv u kiselinama čak i u CH_3COOH .

2. 3 kapi probe + 8 kapi Na_2HPO_4 (0,1 M) $\rightarrow$ ljubičasti talog

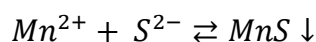


3. *Karakteristične reakcije:* 1 mL probe + toliko kapi (15-20) NaOH (2 M) dok se nastali talog upravo otopi $\rightarrow$ zelena otopina kromit iona; dodati 2 mL H_2O_2 (30%) i kuhati do promjene boje otopine u žutu (oksidacijom nastaje kromat ion).



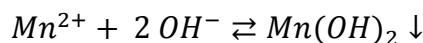
4.1.14. Reakcije identifikacije Mn(II) - iona (MANGANUM)

1. 3 kapi probe + 1 kap (NH₄)₂S → putenasti talog,

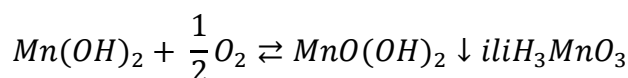


topljiv u kiselinama pa i u CH₃COOH. Zagrijavanjem prelazi u zelenu modifikaciju.

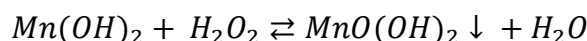
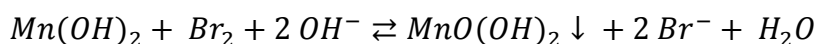
2. 3 kapi probe + 2 kapi NaOH (2 M) → bijeli talog



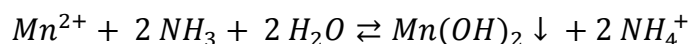
koji već stajanjem na zraku oksidira u smeđi talog četverovalentnog mangana meta-manganastu kiselinu



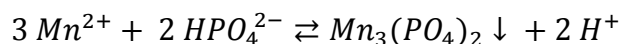
Oksidacija je brža dodatkom oksidansa Br₂-vode ili H₂O₂.



3. U odsutnosti NH₄⁺-soli, jer one smanjuju konc. OH⁻, NH₃ (1 kap) taloži bijeli talog hidroksida, koji se ponaša jednako kako je opisano u pokusu br. 2



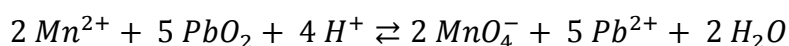
4. 3 kapi probe + 2 kapi Na₂HPO₄ (0,1 M) → bijeli talog



topljiv u kiselinama, pa i u CH₃COOH. U prisutnosti NH₄⁺-soli nastaje ružičast ljuskast talog

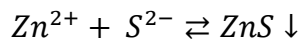


5. *Karakteristična reakcija*: 1 kap probe + 1 mL HNO₃ (konc.) + na vrhu noža PbO₂, prokuhati, razrijediti s 2 mL vode i pustiti da se suvišni PbO₂ slegne → ljubičasta boja otopine

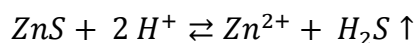


4.1.15. Reakcije identifikacije Zn(II) -iona (ZINCUM)

1. 5 kapi probe + 1 kap $(\text{NH}_4)_2\text{S} \rightarrow$ bijeli talog (paziti: ako je otopina sulfida jako žuta talog također izgleda žućkast)

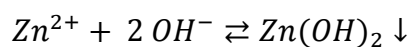


topljiv u HCl (razr.) i ostalim kiselinama.

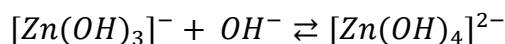
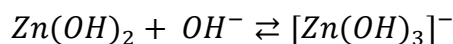


Dio ZnS zaostane kao koloidna otopina koja se zagrijavanjem uz NH_4^+ -soli koagulira.

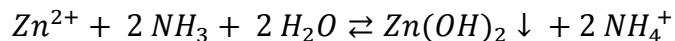
2. 5 kapi probe + 1 kap NaOH (2 M) $\rightarrow$ bijeli želatinozni talog



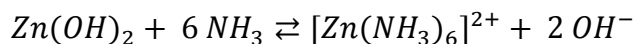
topljiv u suvišku hidroksida (8 kapi), jer nastaju kompleksni ioni



3. U odsutnosti NH_4^+ -soli NH_3 taloži bijeli talog hidroksida: 5 kapi probe + 1 kap $\text{NH}_3 \rightarrow$ bijeli talog



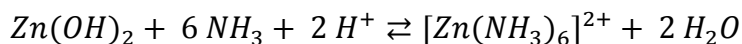
lako topljiv u suvišku (2 kapi) NH_3 , jer nastaje kompleksni ion



ali topljiv i u otopinama NH_4^+ -soli, jer u njima postoji ravnoteža



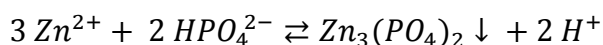
koja je u prisutnosti $\text{Zn}(\text{OH})_2$ pomaknuta u desno



Opaska: taloženje s NH_3 se mora provoditi u odsutnosti NH_4^+ -soli, jer one potiskivanjem disocijacije NH_3 toliko smanjuju koncentraciju OH^- , da ne može doći do taloženja $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

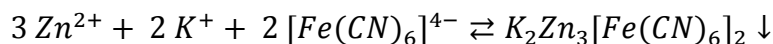
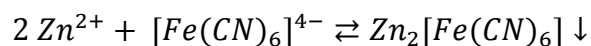
4. 5 kapi probe + 2 kapi $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (1 M) $\rightarrow$ bijeli talog cinkova bazičnog karbonata različitog sastava topljiv u suvišku reagensa (10 kapi) uz nastajanje $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

5. 3 kapi probe + 2 kapi Na_2HPO_4 (0,1 M) $\rightarrow$ bijeli talog,

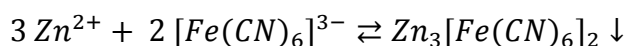


topljiv u kiselinama i NH_3 .

6. *Karakteristična reakcija*: 3 kapi probe + 1 kap $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0,05 M) $\rightarrow$ bijeli talog (eventualno zelenkastomodrikast), netopljiv u razr. kiselinama, a topljiv u NaOH. U prisutnosti malo cinka nastaje tek duljim stajanjem.

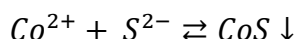


7. *Karakteristična reakcija*: 3 kapi probe + 1 kap $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0,25 M) $\rightarrow$ narančasti talog

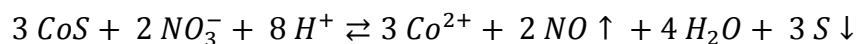


4.1.16. Reakcije identifikacije Co(II) - iona (COBALTUM)

1. 3 kapi probe + 1 kap $(\text{NH}_4)_2\text{S} \rightarrow$ crni talog



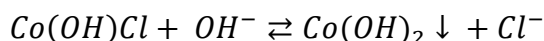
netopljiv u razr. HCl, a topljiv u konc. HNO_3 i zlatotopci



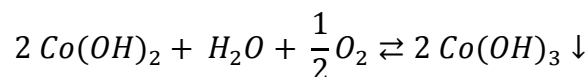
2. 3 kapi probe + 2 kapi NaOH (2 M) $\rightarrow$ modri talog bazične soli



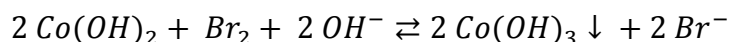
koji zagrijavanjem prelazi u ružičastocrveni talog hidroksida



a stajanjem na zraku oksidira u smeđi talog

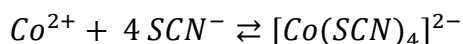


Ova oksidacija se može ubrzati dodatkom Br_2 -vode ili H_2O_2 .



3. 3 kapi probe + 2 kapi $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (1 M) $\rightarrow$ ružičasti talog bazične soli nedefiniranog sastava.

4. *Karakteristična reakcija*: 3 kapi probe + 1 mL KSCN u acetonu $\rightarrow$ modro obojenje



kako je ova modra boja intenzivnija u organskom otapalu, to se umjesto reagensa priređenog u organskom otapalu, može izvesti reakcijama i sa KSCN ili NH₄SCN, a kompleks ekstrahirati u smjesi amilnog alkohola i etera (1:10) - Vogel-ova reakcija.

5. Reakcija sa SCN⁻ je toliko osjetljiva, da se može iskoristiti za *mikroreakciju kapi*.

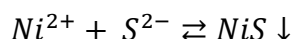
U udubinu porculanske pločice staviti 1 kap probe + 1 kap HCl (konc.) + kristalić NH₄SCN + 5 kapi acetona → modra boja



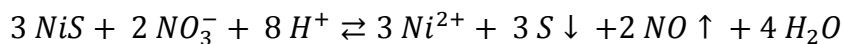
Ovu reakciju smetaju Ni(II)-ioni koji daju blijedi zelenomodri kompleks, Cu(II) crvenosmeđe obojenje ili talog, Fe(III) crveni kompleks itd.

4.1.17. Reakcije identifikacije Ni(II) - iona (NICCOLUM)

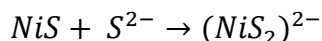
1. 3 kapi probe + 1 kap (NH₄)₂S → crni talog



netopljiv u razr. kiselinama, a topljiv u konc. HNO₃ i zlatotopci

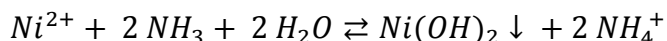


Sa suviškom (NH₄)₂S ili s (NH₄)₂S₂ prelazi u koloidni NiS i topljivi kompleksni sulfo-ion → smeđa otopina

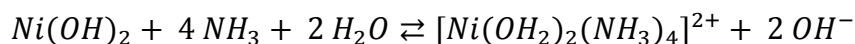
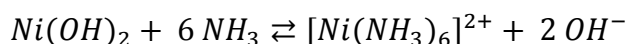


neutralizacijom sa CH₃COOH i kuhanjem koagulira se talog NiS.

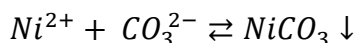
2. U odsutnosti NH₄⁺-soli koje sprečavaju disocijaciju NH₃ te tako smanjuju koncentraciju OH⁻, NH₃ taloži svijetlo zeleni talog hidroksida: 1 mL probe + 1 kap NH₃ (15 M)



topljiv u suvišku NH₃ uz nastajanje modrog kompleksa

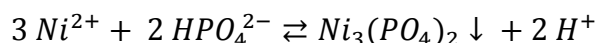


3. 5 kapi probe + 3 kapi (NH₄)₂CO₃ (1 M) → svijetlo zeleni talog,



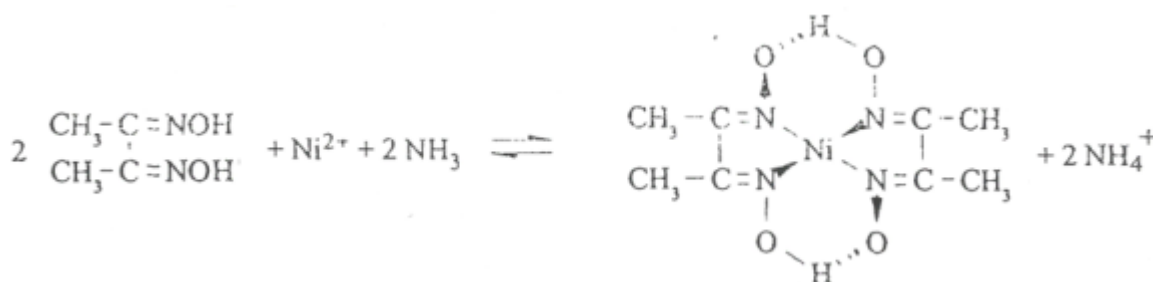
topljiv u suvišku reagensa (7 kapi), jer nastaje kompleks $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

4. 5 kapi probe + 2 kapi Na_2HPO_4 (0,1 M) $\rightarrow$ svijetlo zeleni talog,



topljiv u kiselinama (1 kap 3 M HNO_3), pa i u CH_3COOH (1 kap).

5. *Karakteristična reakcija:* Reakcija po Čugajevu: u 1 mL probe staviti toliko NH_3 da se talog upravo otopi, dodati 1 mL dimetilglioksima, promućkati i slabo zagrijati $\rightarrow$ ružičastocrveni talog

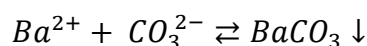


Ova reakcija se primjenjuje i za mikroreakciju kapi i reakciju mikrokristalizacije.

6. *Mikroreakcija kapi:* U udubinu porculanske pločice staviti 1 kap probe + 1 kap NH_4OH (2 M) + 2 kapi dimetilglioksima (1%) $\rightarrow$ ružičastocrveni talog (vidjeti jednadžbu u reakciji 5). Ovu reakciju smetaju $\text{Fe}(\text{II}) \rightarrow$ crveno obojenje; $\text{Co}(\text{II}) \rightarrow$ smeđa boja; $\text{Fe}(\text{III}) \rightarrow$ smeđi talog; $\text{Cu}(\text{II}) \rightarrow$ ljubičasti kompleks.

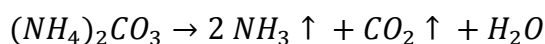
4.1.18. Reakcije identifikacije $\text{Ba}(\text{II})$ - iona (BARIUM)

1. 3 kapi probe + 2 kapi $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (1 M) $\rightarrow$ bijeli pahuljast talog, koji zagrijavanjem postaje kristaličan,

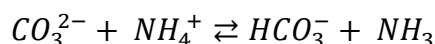


topljiv u vrućoj razr. CH_3COOH (oko 5 kapi).

Opaska: a) ne smije se kuhati, jer se $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ raspada

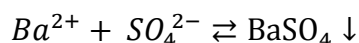


b) taložna reakcija nije kvantitativna u prisutnosti mnogo NH_4^+ -soli, jer one snizuju aktivnost CO_3^{2-}

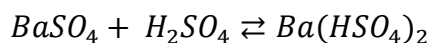


pa nastaje topljivi $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$.

2. *Karakteristična reakcija:* 5 kapi probe + 3 kapi H_2SO_4 (1 M) → bijeli teško topljiv talog

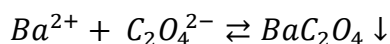


netopljiv u razr. kiselinama, a topljiv u vrućoj konc. H_2SO_4 (oko 1 mL) → topljivi hidrogen sulfat



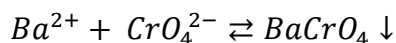
dok se razrjeđivanjem s H_2O ponovo taloži.

3. 5 kapi probe + 3 kapi $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0,25 M) → bijeli kristalični talog,

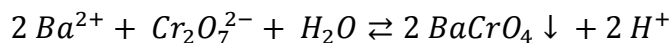


topljiv u razr. HCl , HNO_3 i djelomično u CH_3COOH .

4. *Karakteristična reakcija:* 5 kapi probe + 2 kapi K_2CrO_4 (0,25 M) → žuti talog

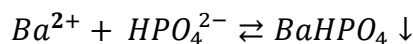


Ako se reakcija izvodi s $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ treba dodati CH_3COONa radi vezanja oslobođenih H^+ iona.

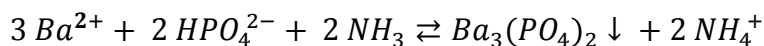


Talog BaCrO_4 je topljiv u kiselinama (3 kapi 3 M HNO_3), a netopljiv u CH_3COOH .

5. 5 kapi probe + 3 kapi Na_2HPO_4 (0,1 M) → bijeli talog,



topljiv u kiselinama pa i u CH_3COOH . Međutim u prisutnosti NH_3 se taloži bijeli talog barijeva fosfata,

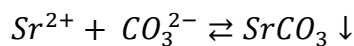


također topljiv u kiselinama.

6. Hlapljive soli barija klorid i nitrat boje bezbojni dio plinskog plamena žutozeleno.

4.1.19. Reakcije identifikacije Sr(II) - iona (STRONTIUM)

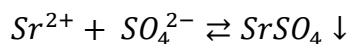
1. 5 kapi probe + 2 kapi $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (1 M) → bijeli talog



topljiv u vrućoj razr. CH_3COOH (3-4 kapi).

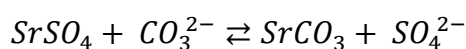
U prisutnosti mnogo NH_4^+ -soli taloženje nije kvantitativno.

2. *Karakteristična reakcija*: 5 kapi probe + 3 kapi H_2SO_4 (1 M) $\rightarrow$ bijeli talog (obično tek nakon nekog vremena)

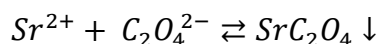


topljiv u vrućoj konc. HCl (oko 1 mL).

Kuhanjem s $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ u suvišku uz zagrijavanje prelazi u karbonat, samo se moraju uklanjati SO_4^{2-} .



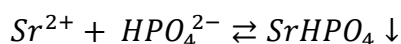
3. 5 kapi probe + 3 kapi $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0,25 M) $\rightarrow$ bijeli kristalični talog



topljiv u kiselinama (3 kapi 3 M HNO_3) i djelomično u CH_3COOH .

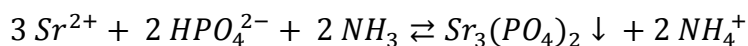
4. K_2CrO_4 ne taloži Sr^{2+} ione iz vodenih otopina, jer je SrCrO_4 relativno dosta topljiv u vodi. Dodatkom alkohola smanji se topljivost SrCrO_4 i on se istaloži: 5 kapi probe + 3 kapi etanola + 2 kapi K_2CrO_4 (0,25 M) $\rightarrow$ žućkasti talog

5. 5 kapi probe + 3 kapi Na_2HPO_4 (0,1 M) $\rightarrow$ bijeli talog



topljiv u kiselinama pa i u CH_3COOH .

Međutim u prisutnosti NH_3 se taloži bijeli talog stroncijeva fosfata

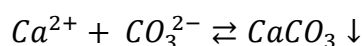


također topljiv u kiselinama.

6. Hlapljive soli stroncija klorid i nitrat boje bezbojni dio plinskog plamena karmincrveno.

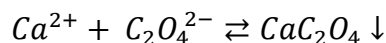
4.1.20. Reakcije identifikacije Ca(II) - iona (CALCIUM)

1. 5 kapi probe + 2 kapi $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (1 M) $\rightarrow$ bijeli talog



topljiv u CH_3COOH (6 M). U prisutnosti mnogo NH_4^+ -soli uopće se ne taloži.

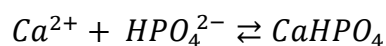
2. *Karakteristična reakcija:* 5 kapi probe + 3 kapi $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0,25 M) $\rightarrow$ bijeli talog. koji zagrijavanjem postane kristaličan.



lako topljiv u razr. HCl i HNO_3 , a dodatkom CH_3COOH talog se pojačava.

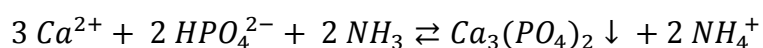
3. K_2CrO_4 ne taloži Ca^{2+} ione, jer je CaCrO_4 jako topljiv.

4. 5 kapi probe + 3 kapi Na_2HPO_4 (0,1 M) $\rightarrow$ bijeli talog



lako topljiv u kiselinama pa i u CH_3COOH .

Međutim u prisutnosti NH_3 se taloži bijeli talog kalcijeva fosfata

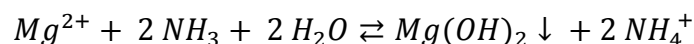


također lako topljiv u kiselinama.

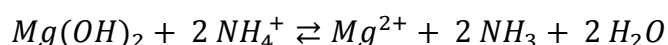
6. Hlapljive soli kalcija klorid i nitrat boje bezbojni dio plinskog plamena narančastocrveno.

4.1.21. Reakcije identifikacije Mg(II) - iona (MAGNESIUM)

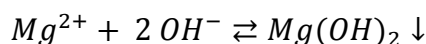
1. Par kapi probe + NH_3 (konc.) $\rightarrow$ bijeli želatinozni talog



ali ne u prisutnosti NH_4^+ -soli, koje suzbijaju disocijaciju NH_3 , pa je koncentracija OH^- preniska.

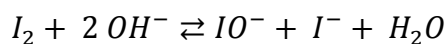


2. *Karakteristična reakcija:* 5 kapi probe + 2 kapi NaOH (2 M) $\rightarrow$ bijeli talog

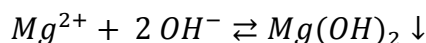


Kuhanjem se ovaj talog stvara i u prisutnosti NH_4^+ -soli, jer se tad one u alkaličnom mediju raspadaju na hlapljivi NH_3 . Svježe istaloženi $\text{Mg}(\text{OH})_2$ posjeduje svojstvo da adsorbira mnoge organske boje kao npr. titanovo žutilo, kinalizarin, ali i anorganske supstancije kao elementarni jod pri čemu se oboji smeđe.

1 mL otopine I_2 + 2 kapi (kap po kap) NaOH (2 M) do svijetlo žute boje pri čemu se uspostavi slijedeća ravnoteža:

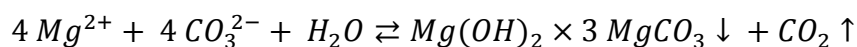
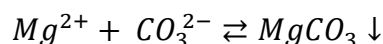


Zatim dodati 1 kap probe $\rightarrow$ talog $Mg(OH)_2$ odmah posmeđi od adsorbiranog I_2 .



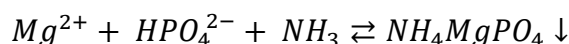
Vežanjem OH^- u hidroksid pomiče se ravnoteža prve reakcije i lijevo tj. oslobađa se elementarni I_2 , koji se odmah adsorbira.

3. 5 kapi probe + 2 kapi $(NH_4)_2CO_3$ (1 M) $\rightarrow$ bijeli talog, koji je smjesa magnezijeva karbonata i bazična magnezijeva karbonata



U prisutnosti NH_4^+ -soli ne taloži se.

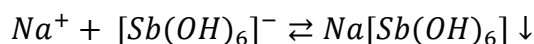
4. 5 kapi probe + 1 kap NH_3 (2 M) + 1 kap NH_4Cl (1 M) + 2 kapi Na_2HPO_4 (0,5 M) $\rightarrow$ bijeli praškasti talog



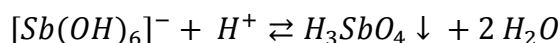
lako topljiv u razr. CH_3COOH . Ako je prisutno malo $Mg(II)$ treba pričekati malo vremena, dok se talog izluči, a to se pospješuje trljanjem štapićem o stijenke epruvete, da se stvore središta (jezgre) kristalizacije.

4.1.22. Reakcije identifikacije Na(I) - iona (NATRIUM)

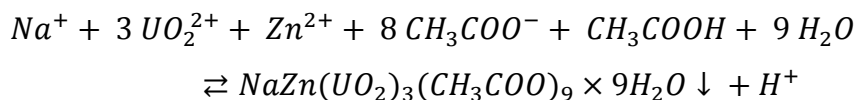
1. *Karakteristična reakcija:* Na satno staklo staviti 1-2 kapi $K[Sb(OH)_6]$ (zasić.) + 1-2 kapi probe, trljati staklenim štapićem i ostaviti da stoji oko 3 minute $\rightarrow$ izluče se kristalići koji se čvrsto drže za stijenke stakla, te se mlazom vode ne daju oprati.



Opaska: otopina ne smije biti kisela niti sadržavati NH_4^+ -soli (koje zbog hidrolize daju kiselu reakciju), jer se tad izluči bijeli pahuljast talog antimonske kiseline, koji se ne drži za staklo.

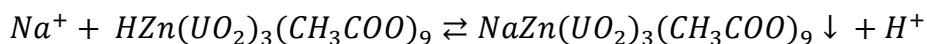


2. *Karakteristična reakcija:* 5 kapi probe + 3 kapi $[HZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9]$ + 5 kapi NH_4OH (2 M) $\rightarrow$ blijedo žuti kristlični talog



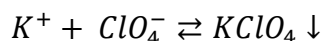
3. Hlapljive soli Na^+ boje bezbojni dio plinskog plamena intenzivno žuto.

4. *Mikroreakcija kapi*: U udubinu satnog stakla staviti 1 kap probe + 8 kapi $HZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9$ + nekoliko kapi C_2H_5OH da se smanji topljivost taloga, snažno trljati staklenim štapićem $\rightarrow$ svijetlo žuto zamućenje ili talog



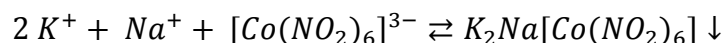
4.1.23. Reakcije identifikacije K(I) - iona (KALIUM)

1. *Karakteristična reakcija*: Na satno staklo staviti 1-2 kapi $HClO_4$ (10%) + 1-2 kapi probe + 2 kapi C_2H_5OH i trljati staklenim štapićem $\rightarrow$ bijeli talog



Dodatkom C_2H_5OH snizi se topljivost $KClO_4$, pa je reakcija mnogo osjetljivija.

2. *Karakteristična reakcija*: 5 kapi probe + par kristala $Na_3[Co(NO_2)_6]$ $\rightarrow$ žuti kristalični talog

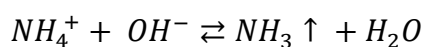


Ova je reakcija izvanredno osjetljiva na K(I) pa se iskorištava i za mikroreakcije kapi.

3. Hlapljive soli K^+ boje bezbojni dio plinskog plamena ljubičasto. U prisutnosti Na^+ prekrije žuta boja plamena ljubičastu, pa se mora promatrati kroz kobaltno staklo, koje apsorbira žutu, a propušta ljubičastu boju.

4.1.24. Reakcije identifikacije $NH_4(I)$ - iona (AMONIUM)

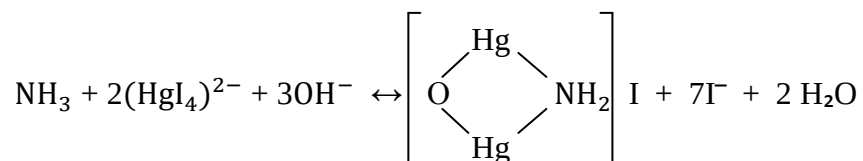
1. *Specifična reakcija*: 1 mL probe + 5 kapi $NaOH$ (2 M), obrisati rub epruvete, te iznad otvora staviti konveksnu stranu satnog stakla s navlaženim crvenim lakmus papirom i zagrijavati (oprezno da ne prska!!!) $\rightarrow$ lakmus papir pomodri i osjeti se miris na NH_3 .



Naime na vlažnom lakmus papiru se odvija obrnuta reakcija tj. od desna u lijevo, pa nastaje lužnati medij koji mijenja boju lakmusa. Reakciju smetaju neki spojevi koji sadrže dušik kao

cijanidi i amini iz kojih se dodatkom hidroksida razvija NH_3 . Smetnja CN^- se otklanja dodatkom Hg(II) - iona koji stvaraju nedisocirani Hg(II) -cijanid stabilan u alkalnom mediju.

2. 3 kapi probe + 1 kap Nessler-ovog reagensa $\rightarrow$ smeđi talog jodida Millon-ove baze



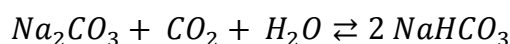
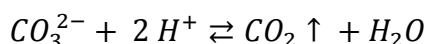
Ova reakcija nije specifična na NH_4^+ , jer će smeđi talog dati i oni ioni, koji u prisutnosti OH^- stvaraju hidrokside na koje se adsorbira jod. Međutim reakcija je vrlo osjetljiva na NH_4^+ tako da već tragovi amonija daju žuto obojenu otopinu.

Ako se reakcija izvodi u prisutnosti metalnih iona koji talože hidrokside, mora se otopini dodati u suvišku NaOH (2 M), zagrijati i iznad otvora epruvete držati filterpapir navlažen s Nessler-ovim reagensom koji požuti od razvijenog NH_3 .

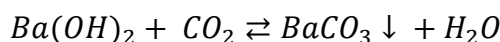
4.2. Sustavno ispitivanje nepoznatih aniona

4.2.1. Reakcije identifikacije CO_3^{2-} (KARBONATNI ANION)

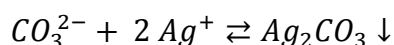
1. *Karakteristična reakcija:* Oko 1 mL probe + 6 kapi HCl (2 M) (kiselinu oprezno dokapati, da ne dodirne rub epruvete). Odmah staviti iznad otvora epruvete konveksnu stranu satnog stakla s fenolftalein papirom natopljenim s Na_2CO_3 (0,1 M). Laganim zagrijavanjem izlaze uz šum mjehurići CO_2 od kojih se papir obezboji.



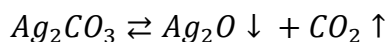
Oslobodeni CO_2 se može dokazati i tako da se iznad otvora epruvete drži stakleni štapić na kojem se nalazi kap $\text{Ba}(\text{OH})_2$, koja se odmah zamuti.



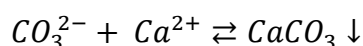
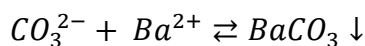
2. 5 kapi probe + 2 kapi AgNO_3 (0,1 M) → bijeli grisasti talog



koji polagano postaje sivkast, a zagrijavanjem hidrolizira u crnosmeđi talog srebrenog oksida



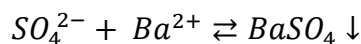
3. 3 kapi probe + 2 kapi $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (0,5 M) ili $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ → bijeli talog



topljiv u kiselinama pa i u CH_3COOH .

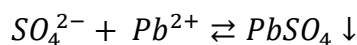
4.2.2.. Reakcije identifikacije SO_4^{2-} (SULFATNI ANION)

1. 3 kapi probe + 2 kapi $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (0,5 M) → bijeli talog



netopljiv u HCl i HNO_3 .

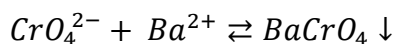
2. 5 kapi probe + 3 kapi $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0,5 M) → bijeli talog



topljiv u NaOH, CH₃COONH₄, H₂SO₄ (konc.).

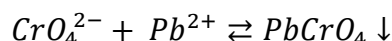
4.2.3. Reakcije identifikacije CrO₄²⁻ (KROMATNI ANION)

1. 3 kapi probe + 2 kapi Ba(NO₃)₂ (0,5 M) → žuti talog



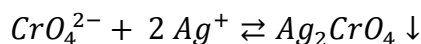
topljiv u kiselinama osim u CH₃COOH.

2. 3 kapi probe + 2 kapi Pb(CH₃COO)₂ (0,5 M) → žuti talog

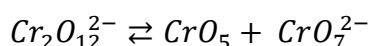
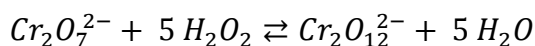


topljiv u kiselinama osim u CH₃COOH.

3. 3 kapi probe + 2 kapi AgNO₃ (0,1 M) → crvenosmeđi talog



4. *Karakteristična reakcija:* Zakiseljavanjem CrO₄²⁻ prelazi u Cr₂O₇²⁻, što se iskorištava za dokazivanje CrO₄²⁻ oksidacijom s H₂O₂. 1 mL H₂O₂ (30%) + 1 mL H₂SO₄ (3 M) + 1 mL etera - dobro promućkati + par kapi probe i opet promućkati → eterni sloj se oboji modro, jer se peroksidikromat raspada na CrO₅ i peroksikromat CrO₇²⁻. Tako nastali CrO₅ reagira s eterom dajući CrO₅ × OR₂ (slika 9).



Objašnjenje: kod ove reakcije H₂O₂ ne mijenja valentnost kroma, tj. on je i u peroksidikromat ionu (Cr₂O₁₂²⁻), peroksikromat ionu (CrO₇²⁻) i kromovom pentoksidu (CrO₅) šesterovalentan, jer je oksidacijom nastala samo peroksi veza.

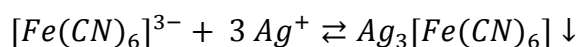


Slika 9. Modro obojani organski sloj $\text{CrO}_5 \times \text{OR}_2$. (privatni album)

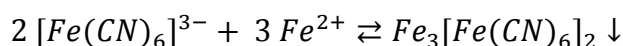
4.2.4.. Reakcije identifikacije $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (FERICIJANIDNI ANION)

[Cijanoferat(III)]

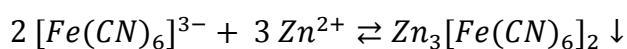
1. 3 kapi probe + 1 kap AgNO_3 (0,1 M) $\rightarrow$ crvenožuti talog



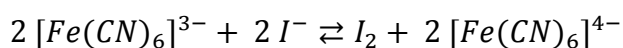
2. Karakteristična reakcija: 3 kapi probe + 2 kapi FeSO_4 (0,5 M) $\rightarrow$ modro obojenje odnosno talog (Turnbull-ovo modriilo)



3. Karakteristična reakcija: 3 kapi probe + 2 kapi $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (0,25 M) $\rightarrow$ narančasti talog



4. Par kapi probe zakiseliti s H_2SO_4 (3 M) + par kapi KI (0,25 M) $\rightarrow$ posmeđi od izlučenog elementarnog I_2

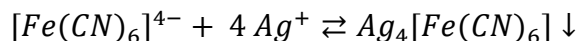


Dodatkom organskog otapala kao npr. CHCl_3 i izmućkavanjem oboji se organski sloj crvenoljubičasto.

4.2.5.. Reakcije identifikacije $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (FEROCIJANIDNI ANION)

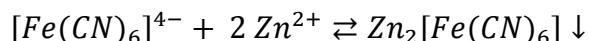
[Cijanoferrat(II)]

1. 3 kapi probe + 1 kap AgNO_3 (0,1 M) $\rightarrow$ bijeli talog

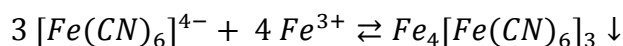


netopljiv u razr. HNO_3 i NH_3 , a topljiv u $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

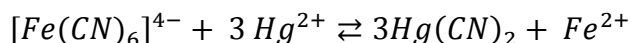
2. 3 kapi probe + 2 kapi $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (0,25 M) $\rightarrow$ bijeli talog



3. *Karakteristična reakcija*: 3 kapi probe + 1 kap FeCl_3 (0,2 M) $\rightarrow$ modro obojenje ili talog Berlinskog modrila

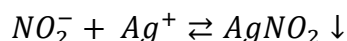


4. *Karakteristična reakcija*: 10 kapi probe + 1 kap HgCl_2 (0,25 M) $\rightarrow$ zamućenje, nakon 10-20 sek. skroz pozeleni. Dodatkom 5 kapi NH_4OH (2 M) $\rightarrow$ smeđeputenasto obojenje + 1 kap α, α' -dipiridila $\rightarrow$ crveno obojenje



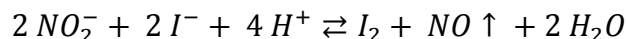
4.2.6. Reakcije identifikacije NO_2^- (NITRITNI ANION)

1. 5 kapi probe + 1 kap AgNO_3 (0,1 M) $\rightarrow$ bijeli kristalični talog



topljiv pogotovo uz zagrijavanje u mnogo vode i u HNO_3 .

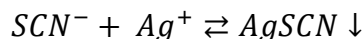
2. *Mikroreakcija kapi*: Na kvantitativni filterpapir staviti 1 kap CH_3COOH (2 M) + 1 kap probe + 1 kap KI (0,25 M) $\rightarrow$ smeđa mrlja



reakciju smetaju AsO_4^{3-} i $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (u HCl mediju).

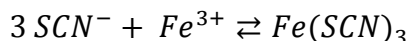
4.2.7. Reakcije identifikacije SCN^- (TIOCIJANATNI ANION)

1. 3 kapi probe + 2 kapi AgNO_3 (0,1 M) $\rightarrow$ bijeli sirasti talog



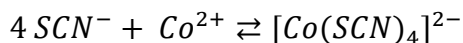
netopljiv u razr. HNO_3 .

2. *Karakteristična reakcija*: 3 kapi probe + 2 kapi FeCl_3 (0,2 M) $\rightarrow$ tamnocrveno obojenje



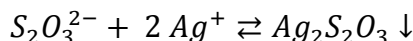
Boja kompleksa može se ekstrahirati organskim otapalom.

3. *Mikroreakcija kapi*: U porculansku zdjelicu staviti 5 kapi probe + 1 kap CoSO_4 (0,25 M), upariti do suha $\rightarrow$ poplavi. Hlađenjem prelazi u ružičastoljubičastu boju. Dodatkom 5-6 kapi acetona $\rightarrow$ intenzivno modro obojenje.

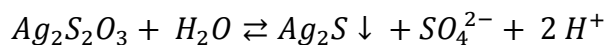


4.2.8. Reakcije identifikacije $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (TIOSULFATNI ANION)

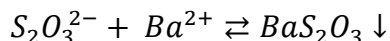
1. 5 kapi probe + 3-5 kapi AgNO_3 (0,1 M) $\rightarrow$ bijeli talog



stajanjem, a zagrijavanjem brže pocrni zbog hidrolize

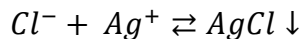


2. 3 kapi probe + 2 kapi $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (0,5 M) $\rightarrow$ bijeli talog



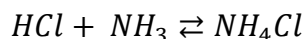
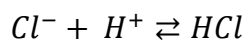
4.2.9. Reakcije identifikacije Cl^- (KLORIDNI ANION)

1. 3 kapi probe + 1 kap AgNO_3 (0,1 M) $\rightarrow$ bijeli sirasti talog



topljiv u NH_3 i $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

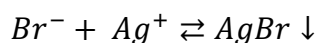
2. *Karakteristična reakcija*: U porculansku zdjelicu staviti 2 mL probe, upariti do suha. Dodati 5-6 kapi H_2SO_4 (konc.) i iznad zdjelice držati otvorenu bocu s NH_3 $\rightarrow$ razvijaju se bijele pare NH_4Cl .



Reakciju smetaju Br^- (dodatkom H_2SO_4 nastaje narančasto obojenje) i I^- (dodatkom H_2SO_4 nastaje sivocrni talog neugodnog mirisa).

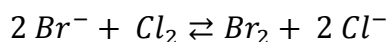
4.2.10. Reakcije identifikacije Br^- (BROMIDNI ANION)

1. 3 kapi probe + 2 kapi AgNO_3 (0,1 M) $\rightarrow$ svijetlo žuti sirasti talog



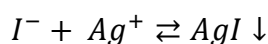
netopljiv u razr. HNO_3 , lako topljiv u $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ i konc. NH_3 , a u razr. NH_3 teško topljiv.

2. *Karakteristična reakcija:* 5 kapi probe + 2 kapi H_2SO_4 (3 M) + 1 mL CHCl_3 + par kapi kloramina T i dobro promućkati $\rightarrow$ organski sloj se oboji žuto do smeđe.



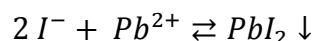
4.2.11. Reakcije identifikacije I^- (JODIDNI ANION)

1. 3 kapi probe + 1 kap AgNO_3 (0,1 M) $\rightarrow$ žuti sirasti talog



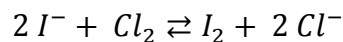
netopljiv u HNO_3 , i razr. NH_3 , teško topljiv u konc. NH_3 , a lako topljiv u $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

2. 3 kapi probe + 1 kap $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0,5 M) $\rightarrow$ žuti talog

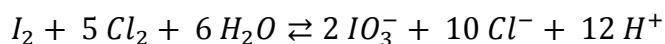


topljiv u mnogo vruće vode, a hlađenjem se izlučuju žute pločice.

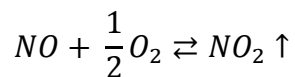
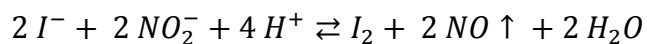
3. *Karakteristična reakcija:* 5 kapi probe + 2 kapi H_2SO_4 (3 M) + 1 mL CHCl_3 + par kapi kloramina T i dobro promućkati $\rightarrow$ organski sloj se oboji ljubičasto.



Dodatkom kloramina T u suvišku nestaje ova ljubičasta boja, jer se jod oksidira dalje u bezbojni jodat (IO_3^-). (slika 10.)



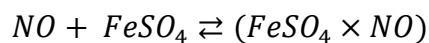
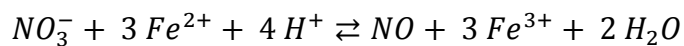
4. 2 kapi probe + 2 kapi HCl (2 M) + malo krutog KNO₂ → pri vrhu epruvete razvijaju se smeđe pare zbog oksidacije NO u NO₂.



Slika 10. Reakcija identifikacije jodidnih iona s kloraminom T (privatni album)

4.2.12. Reakcije identifikacije NO₃⁻ (NITRATNI ANION)

1. *Karakteristična reakcija:* 5 kapi probe + 3 kapi H₂SO₄ (3 M) + 5 kapi FeSO₄(0,5 M) + oprezno podliti po stjenkama koso nagnute epruvete konc. H₂SO₄ (5 kapi) → na dodirnoj plohi smeđi prsten

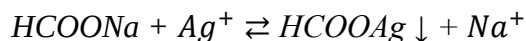


4.3. Sustavno ispitivanje aniona (radikala) organskih kiselina

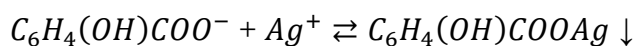
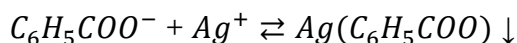
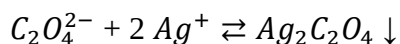
4.3.1. Reakcije s AgNO_3

1. 5 kapi probe + 1 kap AgNO_3 (0.1M) :

a) nema taloga $\rightarrow$ prisutni su acetat, formijat, citrat i tartarat



b) bijeli talog $\rightarrow$ prisutni su oksalat, benzoat i salicilat



4.3.2. Reakcije s FeCl_3

1. 3 kapi probe + 1 kap FeCl_3 :

a) crveno-smeđe obojenje $\rightarrow$ formijat

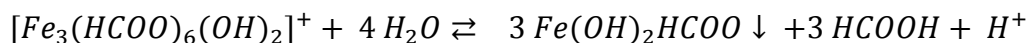
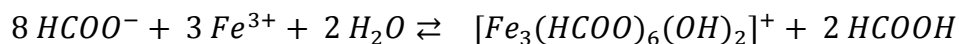
b) svijetlo crveno obojenje $\rightarrow$ acetat

c) blijedo ružičasti talog $\rightarrow$ benzoat

d) ljubičasti talog $\rightarrow$ salicilat

4.3.3. Reakcije identifikacije HCOO^- (FORMIJAT)

1. 3-4 kapi probe + 1 kap FeCl_3 (0,2 M) $\rightarrow$ crvenosmeđa otopina; zagrijavanjem se izluči crvenosmeđi talog bazičnog formijata.



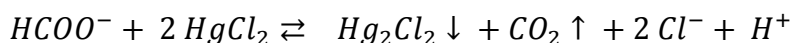
Reakciju smetaju: acetati, benzoati i salicilati.

2. 20 kapi probe + 1 kap H_2SO_4 (1 M) + 1 kap KMnO_4 (0,05 M) $\rightarrow$ smeđi talog zbog redukcije do MnO_2 .

Reakciju smetaju: oksalat, tartarat, citrat i salicilat, koji reduciraju MnO_4^- do Mn^{2+} .

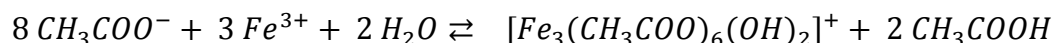
3. *Karakteristična reakcija*: 1 kap probe + 1 kap acetatnog pufera (pH=5) + 3-4 kapi HgCl_2 (0,25 M) $\rightarrow$ zagrijati (izluči se bijeli talog).

Sadržaj epruvete preliti u udubinu Feigl-ove pločice, dodati 1 kap NH_4OH (6 M) $\rightarrow$ sivocrni talog.

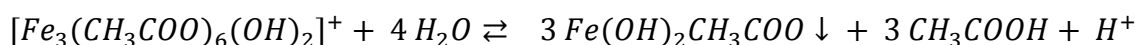


4.3.4. Reakcije identifikacije CH_3COO^- (ACETAT)

1. *Karakteristična reakcija*: 3 kapi probe + 1 kap FeCl_3 (0,2 M) $\rightarrow$ svijetlo crvenosmeđe obojena otopina



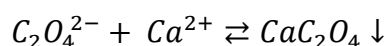
Zagrijavanjem se istaloži crvenosmeđi bazični acetat.



Reakciju smetaju: formijati, benzoati i salicilati.

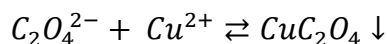
4.3.5. Reakcije identifikacije $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (OKSALAT)

1. 1 kap probe + 1 kap $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (0,5 M) $\rightarrow$ bijeli talog



netopljiv u CH_3COOH (2 M). Reakciju smetaju: tartarat i benzoat.

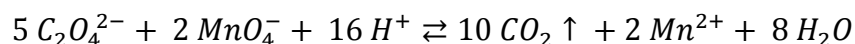
2. *Karakteristična reakcija*: 1 kap probe + 2-3 kapi $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (2%) $\rightarrow$ svijetlo modar talog



topljiv u NH_4OH (2 M) i u HCl (2 M) (oko 10 kapi - zagrijati).

Reakciju smetaju: benzoati.

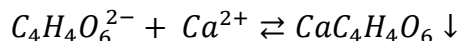
3. 2 kapi probe + 1 kap H_2SO_4 (1 M) + 1 kap KMnO_4 (0,05 M) $\rightarrow$ obezboji se



Reakciju smetaju: formijat, tartarat, citrat i salicilat.

4.3.6. Reakcije identifikacije $C_4H_4O_6^{2-}$ (TARTARAT)

1. 2 kapi probe + 5 kapi $Ca(NO_3)_2$ (0,5 M) → dobro promućkati (1-2 min.) → bijeli talog



netopljiv u CH_3COOH (2 M). Reakciju smetaju: oksalat i benzoat.

2. 2 kapi probe + 1 kap H_2SO_4 (1 M) + 1 kap $KMnO_4$ (0,05 M) → blagim zagrijavanjem se obezboji.

Reakciju smetaju: formijat, oksalat, citrat i salicilat.

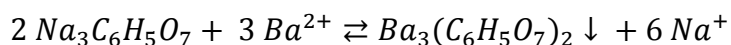
3. *Karakteristična reakcija*: 20 kapi $AgNO_3$ (0,1 M) + oprezno polagano dokapavati 4 kapi NH_4OH (2 M) → dok se upravo ne otopi talog. Dodati oko 2 mL probe, promućkati i blago zagrijavati oko 1 minutu → izlučuje se na stijenkama epruvete Ag-zrcalo (slika 11).



Slika 11. Karakteristična reakcija na tartarat: srebrno zrcalo (privatni album)

4.3.7. Reakcije identifikacije $C_6H_5O_7^{3-}$ (CITRAT)

1. 1 kap probe + 2 kapi $Ba(NO_3)_2$ (0,5 M) → bijeli talog



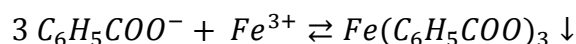
topljiv u H_2O (10-20 kapi) i CH_3COOH (2 M) (2-3 kapi). Reakciju smeta: oksalat.

2. 10 kapi probe + 1 kap KMnO_4 (0,05 M) + 1 kap H_2SO_4 (1 M) $\rightarrow$ zagrijavanjem i mućkanjem blijedo žuta otopina.

Reakciju smetaju: formijat, oksalat, tartarat i salicilat.

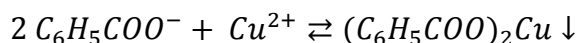
4.3.8. Reakcije identifikacije $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ (BENZOAT)

1. *Karakteristična reakcija:* 3 kapi probe $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ + 1 kap FeCl_3 (0,2 M) $\rightarrow$ blijedo ružičast talog



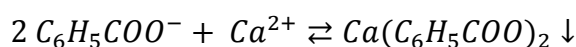
Reakciju smetaju: formijat, citrat, acetat i salicilat.

2. 1 kap probe + 1 kap $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (2%) $\rightarrow$ svijetlo modar talog



topljiv u NH_4OH (2 M). Reakciju smeta: oksalat.

3. 2 kapi probe + 5 kapi $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (0,5 M) $\rightarrow$ mućkanjem (1-2 minute) $\rightarrow$ bijeli talog

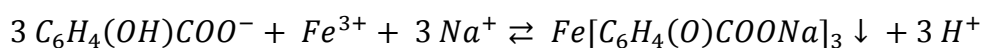


topljiv u CH_3COOH (2 M). Reakciju smetaju: oksalat i tartarat.

4.3.9. Reakcije identifikacije $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}^-$ (SALICILAT)

1. 2 kapi probe + 1 kap H_2SO_4 (1 M) $\rightarrow$ bijeli talog. Dodati 1 kap KMnO_4 (0,05 M) $\rightarrow$ obezboji se. Reakciju smetaju: formijat, oksalat, citrat i tartarat.

2. *Karakteristična reakcija:* 1 kap probe + 1 kap FeCl_3 (0,2 M) $\rightarrow$ tamno ljubičast talog (zagrijavanjem se otopi, a hlađenjem ponovo kristalizira).



Reakciju smetaju: formijat, acetat i benzoat.

3. 2 kapi probe + 1 kap HCl (2 M) $\rightarrow$ bijeli krpasti talog topljiv u NH_4OH (2 M).

Reakciju smeta: benzoat.

4. 10 kapi probe + 20 kapi NaOH (2 M) $\rightarrow$ zagrijavanjem se razvija karakterističan miris fenola.

4.4. Semimikro odjeljivanje i dokazivanje anorganskih iona u smjesama

4.4.1. Odjeljivanje kationa I-VI skupine

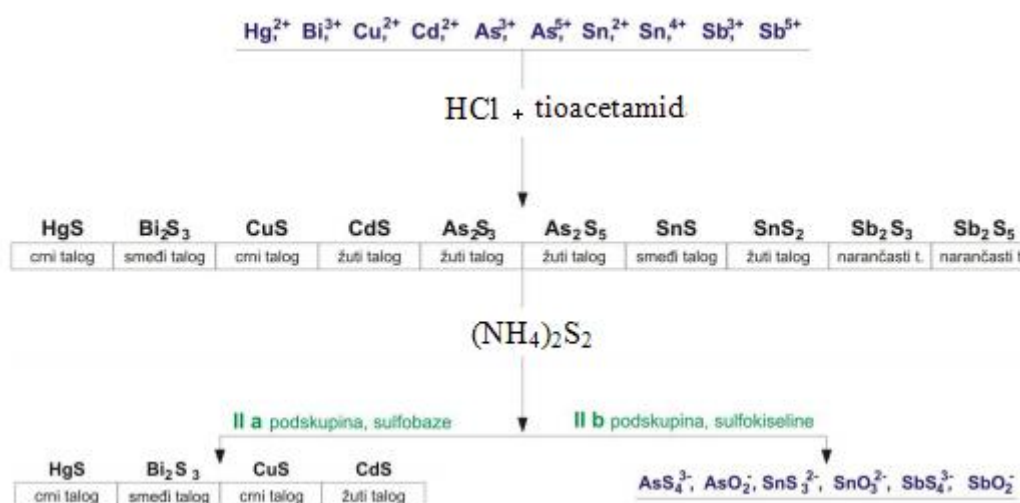
Katione dijelimo na šest analitičkih skupina na temelju njihova taloženja sa skupinskim taložnim reagensom koji katione izdvaja iz otopine u obliku teško topljivog taloga. Skupine kationa se odijele taloženjem zajedničkim taložnim reagensom a potom se unutar skupine svaki kation posebno odijeli i dokaže specifičnim reakcijama.

4.4.1.1. Odjeljivanje kationa II.a i II.b podskupine

Kationi II. skupine (Hg^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , As^{3+} , As^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Sb^{5+}), talože se u obliku teško topljivih sulfida. Zajednički taložni reagens je tiacetamid, a na osnovu topljivosti u $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ mogu se podijeliti u dvije podskupine.

3 mL probe koja sadrži katione II. skupine zakiseliti sa HCl (6 M) uz "Acilit" papir do pH ~ 0,5 (1 kap) te zakuhati do vrenja. Zatim dodati 2 mL tioacetamida, zagrijavati 5-7 min, u međuvremenu dodavati još tiacetamida ako ispari. Razrijediti s približno istim volumenom H_2O dest. da se smanji kiselost, kako bi se mogao taložiti i CdS, te ponovno taložiti sa tioacetamidom uz zagrijavanje. Centrifugirati i centrifugat odvojiti od taloga. Crni talog sadrži sulfide kationa II. skupine, a centrifugat katione III-VI skupine.

Talog se otapa u žutom $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ uz zagrijavanje na kipućej vodenoj kupelji par minuta uz miješanje. Centrifugira se i centrifugat odvoji od taloga. Talog sadrži sulfide kationa II.a podskupine a centrifugat otopljene kompleksne ione II.b podskupine (slika 12).



Slika 12. Odjeljivanje kationa II.a i II.b podskupine (preuzeto iz Giljanović, 2009 i prilagođeno)

4.4.1.1.1. Odjeljivanje i dokazivanje kationa II.a podskupine: Hg^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}

Živa (Hg^{2+})

Talogu dodati 2 mL HNO_3 (6 M), zagrijati na slabom plamenu uz mješanje skoro do vrenja i centrifugirati. Zaostali talog analizirati na prisutnost žive, a centrifugat spremi za dokazivanje ostalih kationa II.a podskupine. Talog se otopi u zlatotopci, te se izvedu reakcije identifikacije Hg (II) iona.

Bizmut (Bi^{3+})

Centrifugat se nakon odvajanja žive zaluži uz metiloranž papir dokapavanjem NH_4OH (15 M). Pojava bijelog taloga ukazuje na prisutnost bizmuta (slika 13). Centrifugira se i centrifugat odvoji za daljnju analizu, a identifikaciju bizmuta vršimo dokapavanjem svježe priređenog Na_2SnO_2 na talog koji pocrni.



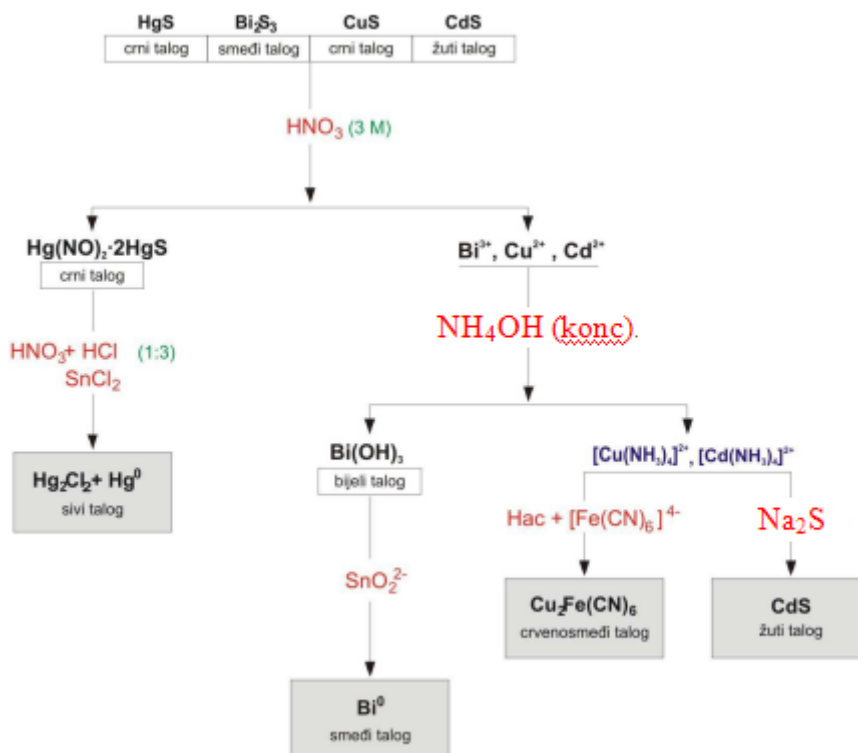
Slika 13. Odjeljivanje Bi^{3+} iz smjese kationa II.a podskupine (privatni album)

Bakar (Cu^{2+})

Ukoliko je centrifugat modro obojan prisutan je Cu^{2+} . Par kapi modre otopine zakiseli se s CH_3COOH (6 M), te doda $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0.05 M) → crvenosmeđi talog u prisutnosti Cu.

Kadmij (Cd^{2+})

Ukoliko je centrifugat bezbojan dodati Na_2S → žuti talog u prisutnosti Cd^{2+} (slika 14).



Slika 14. Odjeljivanje i dokazivanje kationa II.a podskupine (preuzeto iz Giljanović, 2009. i prilagođeno)

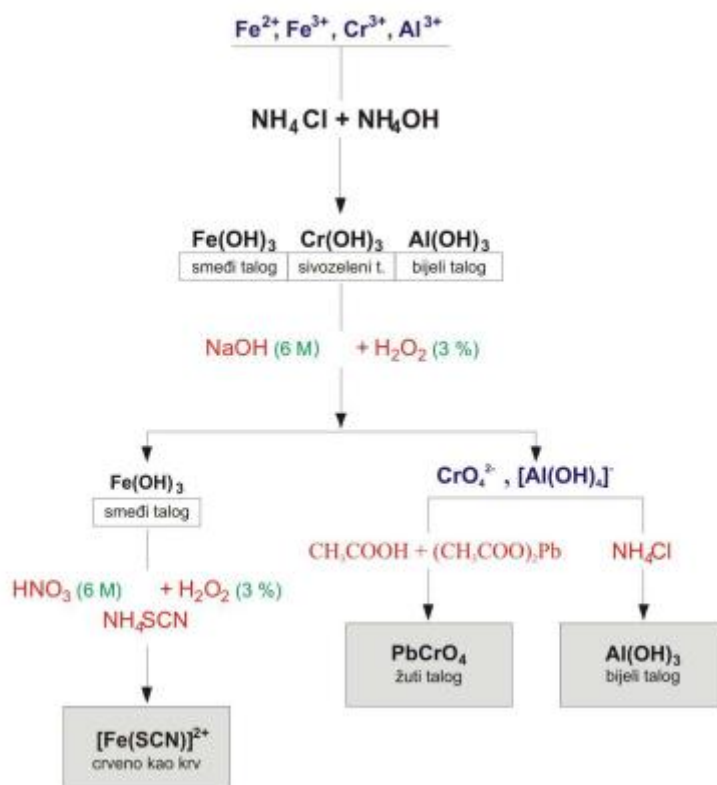
4.4.1.2. Odjeljivanje kationa III. skupine

Kationi III. skupine (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+}) odvajaju se od ostalih skupina u obliku teško topljivih hidroksida. Taložni reagens je vodena otopina amonijaka.

U 3 mL probe koja sadrži katione III. skupine dodati 2-3 mL NH_4Cl (2M), dokapati oprezno oko 10 kapi NH_4OH (2M) do prestanka taloženja, odnosno do pojave slabog mirisa na NH_3 . Grijati na vodenoj kupelji 2-3 minute, te centrifugirati. Centrifugat se odvoji od taloga koji sadrži $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ i $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Odjeljivanje i dokazivanje željeza (Fe^{3+})

Talogu dodati 1-2 mL NaOH (6M), promiješati, dodati 1 mL H_2O_2 (30 %), promiješati i zagrijati na vodenoj kupelji 2-3 min (do raspada H_2O_2), te centrifugirati. Talog sadrži $\text{Fe}(\text{OH})_3$, a centrifugat $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ i CrO_4^{2-} . Talog hidroksida željeza otopi se u 6 kapi HCl (6M) i izvode reakcije identifikacije $\text{Fe}(\text{III})$ iona s $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (slika 15).



Slika 15. Odjeljivanje i dokazivanje kationa III. analitičke skupine (preuzeto iz Giljanović, 2009)

4.4.1.3. Odjeljivanje i dokazivanje kationa V. skupine

Kationi V. skupine: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} .

U 3 mL probe dodati 20 kapi NH_4Cl (2M), zalužiti sa 6 kapi NH_4OH (2M) uz lakmus papir, dokapavati $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (1M) do potpunog taloženja uz zagrijavanje na vodenoj kupelji, te centrifugirati. Centrifugat, koji sadrži katione VI. skupine, se odvoji, a talog koji sadrži katione V. skupine se otopi dokapavanjem CH_3COOH (6M) uz zagrijavanje na vrućoj vodenoj kupelji.

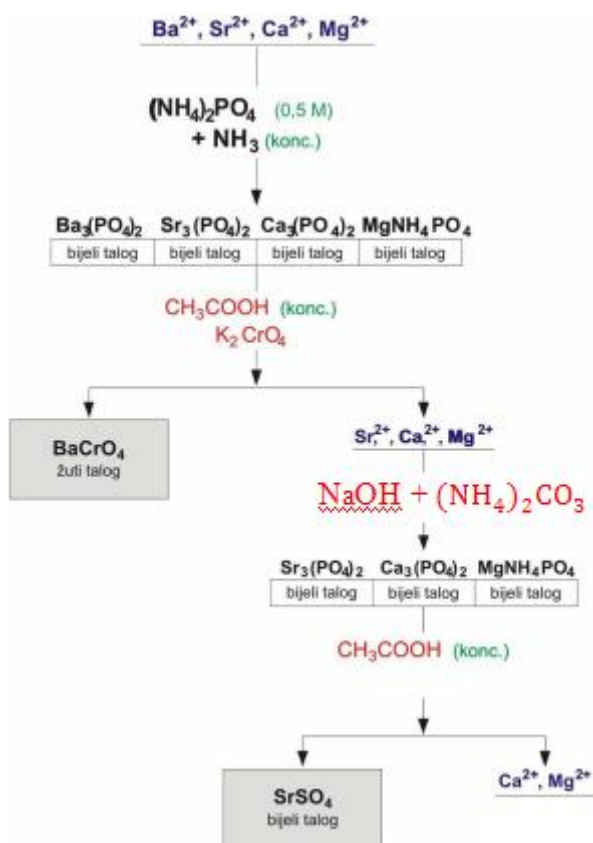
Odjeljivanje i dokazivanje barija (Ba^{2+})

U otopinu dodati par kristala CH_3COONa , razrijediti s H_2O dest. na 2 mL, zagrijati, dokapavati $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0.125 M) do potpunog taloženja, te centrifugirati. Centrifugat se odvoji od taloga. Žuti talog se otopi u HCl (12M) i izvode reakcije bojenja plamena, mikrokristalizacija itd.

Odjeljivanje i dokazivanje stroncija (Sr^{2+})

Centrifugatu dodati 1-2 kapi NaOH (2M) do lužnate reakcije i par kapi $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (1M) do prestanka taloženja, te centrifugirati. Talog odvojen od centrifugata se otopi u par kapi CH_3COOH (6M) uz zagrijavanje.

3 kapi ove otopine + 1-2 kapi CaSO_4 (zasić.) $\rightarrow$ bijeli kristalini talog dokazuje stroncij (slika16).



Slika 16. Odjeljivanje i dokazivanje kationa V. analitičke skupine (preuzeto iz Giljanović, 2009 i prilagođeno)

5. ZAKLJUČCI

- U ovom diplomskom radu sustavno su ispitani svi kationi i anioni te anioni organskih kiselina koji se koriste kao probe na studentskim vježbama iz kolegija Analitička kemija 1.
- Postupkom selektivnog taloženja i otapanja anorganskih iona u smjesama dokazani su kationi II.a podskupine te kationi III. i V. analitičke skupine.
- Svi propisi i postupci za odjeljivanje i dokazivanje iona su prilagođeni uvjetima rada u laboratoriju Zavoda za analitičku kemiju kako bi pokusi na vježbama bili što uspješniji.
- Neki toksični reagensi i analiti su izostavljeni u svrhu što veće zaštite studenata pri izvođenju laboratorijskih vježbi.

6. LITERATURA

- Filipović I, Lipanović S. Opća i anorganska kemija, I. dio Opća kemija, 9. izdanje. Zagreb, Školska knjiga, 1995, str. 17-18, 35-37, 86-88.
- Giljanović J. Praktikum iz kvalitativne analize. Split, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, 2009, str. 19, 29, 48, 66.
- Kellner R. Education of Analytical Chemistry in Europe, *Anal. Chem.* 1994, 66, 98-101.
- Kodrnja D, Pavišić-Strache D, Luterotti S. Praktikum Analitičke kemije 1 (interna skripta). Zagreb, Farmaceutsko-biokemijski fakultet 2006, str. 47-109, 119-123
- Luterotti, S. Uvod u kemijsku analizu. Zagreb, Farmaceutsko-biokemijski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2014, str. 5-7, 29, 57-59.
- Nigović B, Jurišić Grubešić R, Vuković Rodriguez J, Mornar Turk A, Sertić M. Analitika lijekova – Praktikum. Zagreb, Farmaceutsko biokemijski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2014, str. 135-137.
- Prkić, A. Vježbe iz analitičke kemije (interna recenzirana skripta). Split, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 2014, str. 18-19.
- Sakač N, Matešić-Puač R. Praktikum iz analitičke kemije 2, Kvantitativna analiza. Osijek, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, 2009, str. 36.
- Skoog DA, Leary JJ. Principles of Instrumental Analysis, Sauder College Publishing, Philadelphia, 1992.
- Skoog DA, West DM, Holler FJ. Osnove analitičke kemije (prijevod: Kujundžić N, Živčić-Alegretti V, Živković A.). Zagreb, Školska knjiga, 1999, str. 2.
- Valcárcel M. Principles of Analytical Chemistry, Springer-Verlag, Heidelberg, 2000, 1-3.

7. SAŽETAK/SUMMARY

Kvalitativna kemijska analiza bavi se utvrđivanjem prisutnosti nekog analita u ispitivanom uzorku. Klasična sustavna kvalitativna analiza obuhvaća metode odjeljivanja i dokazivanja kationa i aniona, a najčešće se izvodi semimikro tehnika čija je prednost u većoj brzini izvođenja analize zbog rada s manjom količinom tvari, kemikalija i laboratorijskog pribora.

U ovom diplomskom radu napravljeno je sustavno dokazivanje anorganskih iona te aniona organskih kiselina. Selektivnim taloženjem i otapanjem odijeljeni su i dokazani kationi II.a analitičke podskupine, te III. i V. analitičke skupine. Svi navedeni propisi u postupcima odjeljivanja i dokazivanja su prilagođeni uvjetima rada u laboratoriju Zavoda za analitičku kemiju u svrhu uspješnijeg izvođenja pokusa i sigurnijeg rada u laboratoriju.

Qualitative chemical analysis determines the presence of an analyte in the sample. The classical systemic qualitative analysis encompasses various methods of separation and identification of cations and anions. The most commonly performed type is semimicro technique, with faster analysis as its main advantage due to using less material, chemicals and laboratory equipment.

This thesis describes procedure of systematic analysis of anorganic ions and organic acid anions (radicals). Cations from II.a analytical subgroup, III. and V. analytical group have been separated and identified by selective precipitation and dissolving. The procedures have been adapted to working conditions in the laboratory of Department of Analytical Chemistry for the purpose of providing a better and safer practical course in Analytical chemistry 1.

Temeljna dokumentacijska kartica

Sveučilište u Zagrebu
Farmaceutsko-biokemijski fakultet
Studij: Farmacija
Zavod za analitičku kemiju
A. Kovačića 1, 10000 Zagreb, Hrvatska

Diplomski rad

Prilagodba propisa za dokazivanje anorganskih iona nakon odjeljivanja postupkom selektivnog taloženja i otapanja

Ines Zovko

SAŽETAK

Kvalitativna kemijska analiza bavi se utvrđivanjem prisutnosti nekog analita u ispitivanom uzorku. Klasična sustavna kvalitativna analiza obuhvaća metode odjeljivanja i dokazivanja kationa i aniona, a najčešće se izvodi semimikro tehnika čija je prednost u većoj brzini izvođenja analize zbog rada s manjom količinom tvari, kemikalija i laboratorijskog pribora.

U ovom diplomskom radu napravljeno je sustavno dokazivanje anorganskih iona te aniona organskih kiselina. Selektivnim taloženjem i otapanjem odijeljeni su i dokazani kationi II.a analitičke podskupine te III. i V. analitičke skupine. Svi navedeni propisi u postupcima odjeljivanja i dokazivanja su prilagođeni uvjetima rada u laboratoriju Zavoda za analitičku kemiju u svrhu uspješnijeg izvođenja pokusa i sigurnijeg rada u laboratoriju.

Rad je pohranjen u Središnjoj knjižnici Sveučilišta u Zagrebu Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta.

Rad sadrži: 76 stranica, 16 grafičkih prikaza i 11 literaturnih navoda. Izvornik je na hrvatskom jeziku.

Ključne riječi: Kvalitativna kemijska analiza, semimikro tehnika, selektivno odjeljivanje i dokazivanje

Mentor: **Dr. sc. Suzana Inić**, docent Sveučilišta u Zagrebu Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta.

Ocjenjivači: **Dr. sc. Suzana Inić**, docent Sveučilišta u Zagrebu Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta.

Dr. sc. Živka Juričić, redoviti profesor Sveučilišta u Zagrebu Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta.

Dr. sc. Ana-Marija Domijan, izvanredni profesor Sveučilišta u Zagrebu Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta.

Rad prihvaćen: rujan 2017.

Basic documentation card

University of Zagreb
Faculty of Pharmacy and Biochemistry
Study: Pharmacy
Department of Analytical Chemistry
A. Kovačića 1, 10000 Zagreb, Croatia

Diploma thesis

Adjustment of regulations for identification inorganic ions after separation by selective precipitation and dissolving

Ines Zovko

SUMMARY

Qualitative chemical analysis determines the presence of an analyte in the sample. The classical systemic qualitative analysis encompasses various methods of separation and identification of cations and anions. The most commonly performed type is semimicro technique, with faster analysis as its main advantage due to using less material, chemicals and laboratory equipment.

This thesis describes procedure of systematic analysis of anorganic ions and organic acid anions (radicals). Cations from II. analytical group, III. and V. analytical group have been separated and identified by selective precipitation and dissolving. The procedures have been adapted to working conditions in the laboratory of Department of Analytical Chemistry for the purpose of providing a better and safer practical course in Analytical chemistry¹.

The thesis is deposited in the Central Library of the University of Zagreb Faculty of Pharmacy and Biochemistry.

Thesis includes: 76 pages, 16 figures and 11 references. Original is in Croatian language.

Keywords: Qualitative chemical analysis, semimicro technique, selective precipitation and identification

Mentor: **Suzana Inić, Ph.D.** Assistant Professor University of Zagreb Faculty of Pharmacy and Biochemistry

Reviewers: **Suzana Inić, Ph.D.** Assistant Professor University of Zagreb Faculty of Pharmacy and Biochemistry
Živka Juričić, Ph.D. Full Professor University of Zagreb Faculty of Pharmacy and Biochemistry
Ana-Marija Domijan, Ph.D. Associate Professor University of Zagreb Faculty of Pharmacy and Biochemistry

The thesis was accepted: September 2017.

