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: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Pharmacy and Biochemistry University of Zagreb

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

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 identifikacijeCO_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 $S_2O_3^{2-}$ (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_3COO^-(ACETAT).....62
4.3.4. Reakcije identifikacije $C_2O_4^{2-}$ (OKSALAT)……..62
4.3.5. Reakcije identifikacije $C_4H_4O_6^{2-}$ (TARTARAT)……63
4.3.6. Reakcije identifikacije $C_6H_5O_7^{3-}$ (CITRAT)……...63
4.3.7. Reakcije identifikacije $C_6H_5COO^-$ (BENZOAT)……64

4.3.8. Reakcije identifikacije $C_6H_4(OH)COO^-$ (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 se*kemijska 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).

[1]Ovaj se citat pripisujeCharlesu 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 analitički 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 raznihgrana 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).

[2]Za 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 (analit) + R (reagens) → S (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 → poruka → informacija 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.

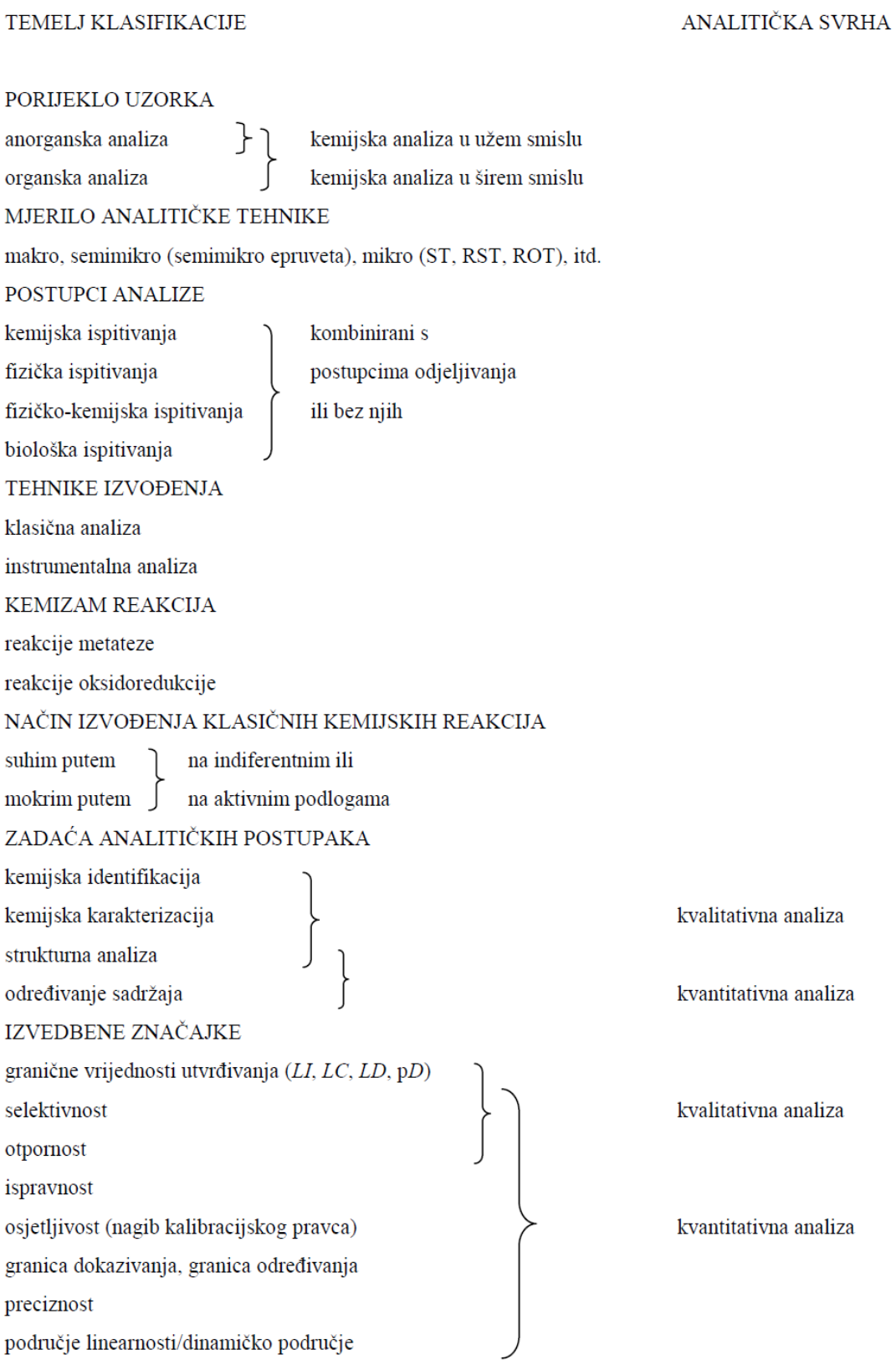
Kemijske metode analitičke kemije zasnovane su na karakterističnim kemijskim reakcijama. Kod ove skupine metoda proizvod karakteristične kemijske reakcije predstavlja kvalitativnu, a količina produkta kvantitativnu informaciju.

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 aposrbirano 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.



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 analizi*kojoj prethodi kvalitativnakemijska analiza (Luterotti, 2014).

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

$$analit + reagens \rightarrow rezultat\ interakcije.$$

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, aobuhvaća sve analitičke metode kojima je mogućeu 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 računalskim 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 posuđe većeg volumena, primjerice čaše od 50 do 100 mL, a talog se filtriranjem preko filtar 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).

Temeljitija 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. Reakcijese 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: kiselo-baznim 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 izravnoje 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 podatcima, 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:

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

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 izmjerenog 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*

$$aA + bB + \rightarrow xX + yY + ...$$

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 izvode 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 mijenjapri kemijskoj reakciji, sve se kemijske reakcije mogu se svrstati u tri skupine:

1. *Redoks-reakcijeodnosno reakcije kod kojih dolazi do promjene stupanja oksidacijereaktanata (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

$$\text{red} \underset{\text{redukacija}}{\overset{\text{oksidacija}}{\rightleftharpoons}} \text{oks} + \text{elektroni}.$$

U svakoj redoks-reakciji jedan od reaktanata povisuje, a drugi istodobno snižava oksidacijski broj. Prilikom redoks-reakcije 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 *redukcijskim 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*

$$\text{red} \rightleftharpoons \text{oks} + e^-$$
$$\text{oks} + e \rightleftharpoons \text{red}.$$

Što je oksidirani oblik redoks-para jače oksidacijsko sredstvo, to je odgovarajući reducirani oblik slabije redukcijsko 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, odnosnokoordinacijskog 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 prijenosaprotona pri čemu je kiselina kemijska vrsta koja daje proton (protondonor), a baza vrsta koja prima proton (protonakceptor) odnosno kiselina $\rightleftharpoons$ H^+ + bazaili 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 asocijacijekod kojih dolazi do disocijacije i asocijacijemolekula, 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-}, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, NO_2^{-}, CNS^{-}, $S_2O_3^{2-}$, Cl^{-}, Br^{-},J^{-}, NO_3^{-},

Otopine aniona (radikala) organskih kiselina:
$AgNO_3$, $HCOO^{-}$, CH_3COO^{-} , $C_2O_4^{2-}$, $C_4H_4O_6^{2-}$, $C_6H_5O_7^{3-}$, $C_6H_5COO^{-}$,$C_6H_4(OH)COO^{-}$

Reagensi:

$AgNO_3$ 0,05 %, KMnO0,05M, $(NH_4)_2C_2O_4$ 0,25M, CH_3COOH 0,1M, $CoCl_2$ 0,02 %, Acetatni pufer pH=5, $Cu(NO_3)_2$ 2 %, $CuSO_4$ 0,1 %, $(NH_4)_2CO_3$ 3M, NH_4CH_3COO 3M ili 30 %, $FeCl_3$ 0,2M, HCl 6M, $H_2C_2O_4$ 0,5M, HNO_3 0,4M, H_2SO_4 3M, $HClO_4$, NH_3 15M (konc.), NH_4Cl 1M, $(NH_4)_2C_2O_4$ 0,1M, $(NH_4)_2SO_4$ 0,25M, Na_2S 0,5M ili15 %, Na_2HPO_4 0,1M, NH_4CNS 6 %, $Na_2S_2O_3$ 0,5M, NaOH 6M, NH_4OH 0,1M, $Pb(CH_3COO)_2$ 0,05M, $Pb(NO_3)_2$ 0,25M, $ZnSO_4$ 0,25M, CH_3COOH 2M, $K_2Cr_2O_7$, NaOH 0,1M, HCl 0,1M, $CoSO_4$ 0,25M, $Na_2B_4O_7$ 0,25M, $CaCl_2$ 0,25M, FEHLING I ($CuSO_4$ 7 %), FEHLINH II, HNO_3 6M, Na_2CO_3 20 %, $(NH_4)_2S_2$ (polisulfid), $Ba(NO_3)_2$ 0,5M, $Ca(NO_3)_2$ 0,5M, CH_3COOH 6M, $(NH_4)_2CO_3$ 1M, $(NH_4)_2S$ zasićeni, NaOH 2M, NH_4Cl 2M, Na_2HPO_4 0,5M, Na_2CO_3 1M, H_2SO_4 1M, HNO_3 3M, HCl 2M, $Zn(NO_3)_2$ 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 %, $K_4Fe(CN)_6$ 0,05M, NH_4CNS 1M, $SnCl_2$ 0,25M, $NaCH_3COO$ 1M, KOH 2M, Zn^0, Fe čavlić, $Na_2B_4O_7$ * 10 H_2O, $AgNO_3$, Na_2CO_3, Na_2SO_3, KNO_3, NH_4Cl, $K_2S_2O_8$, $NaCH_3COO$, $Na_3Co(NO_2)_6$, KNO_2, NH_4CNS, NaF, PbO_2, Tiourea, Aceton, Etanol, Eter + amilni alkohol, PAN, Dimetilglioksim, Škrob, H_2SO_4 18M (konc.), HNO_3 16M (konc.), HCl 12 M (konc.), Kloramin T, Metanol CH_3OH, H_3PO_4 (konc.), $Bi(NO_3)_3$ 0,25M, Fenolftalein, $CaSO_4$ zasićeni, $KClO_3$ 0,5M, Eter, Tiourea (zasićena), KBr 0,25M, EDTA 10 %, Metilensko modrilo, Acetatni pufer pH=3,8, $Co(NO_3)_2$ 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 kontrasna 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

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl\downarrow$$

topljiv u otopini NH_3 (3 kapi uz mućkanje) i $Na_2S_2O_3$ uz nastajanje kompleksa

$$AgCl + 2\,NH_3 \rightleftarrows [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

$$AgCl + 2\,S_2O_3^{2-} \rightleftarrows [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + Cl^-$$

Ako se otopina srebrenog diamino kompleksa zakiseli s oko 2 mL 0,4 M razr. HNO_3 (uz lakmus papir!) ponovno se taloži bijeli sirasti talog AgCl.

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- + 2\,H^+ \rightleftarrows AgCl\downarrow + 2\,NH_4^+$$

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

$$Ag^+ + Br^- \rightleftarrows AgBr\downarrow$$

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

$$Ag^+ + I^- \rightleftarrows AgI\downarrow$$

netopljiv u otopini NH_3, teško topljiv u $Na_2S_2O_3$ uz nastajanje kompleksa (vidi jednadžbe pod 1).

4. 3 kapi probe + 1 kap Na_2S (0,5 M) → crni talog

$$2\,Ag^+ + S^{2-} \rightleftarrows Ag_2S\downarrow$$

5. 3 kapi probe + 2 kapi NaOH (2 M) → smeđi talog Ag_2O topljiv u HNO_3 (5 kapi 0,4 M) i NH_3 (5 kapi 15 M)

$$2\,Ag^+ + 2\,OH^- \rightleftarrows 2\,AgOH\downarrow \rightarrow Ag_2O\downarrow + H_2O$$

6. 3 kapi probe + 2 kapi Na_2CO_3 (1 M) → bijeli talog, koji kuhanjem hidrolizira u smeđi talog Ag_2O.

$$2\,Ag^+ + CO_3^{2-} \rightarrow Ag_2CO_3\downarrow \rightarrow Ag_2O\downarrow + CO_2\uparrow$$

7. 3 kapi probe + 1 kap Na_2HPO_4 (0,1 M) → žuti talog topljiv u kiselinama (1 kap 3 M HNO_3 -nastaje bezbojna otopina) i NH_3.

$$3\,Ag^+ + HPO_4^{2-} \rightleftarrows Ag_3PO_4\downarrow + H^+$$

8. *Karakteristična reakcija:* 3 kapi probe + 1 kap K_2CrO_4 (0,25 M) → crvenosmeđi talog

$$2\,Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4\downarrow$$

topljiv u HNO_3 i NH_3.

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

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

$$Pb^{2+} + 2\,Cl^{-} \rightleftarrows PbCl_2 \downarrow$$

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.

$$PbCl_2 + 2\,Cl^{-} \rightleftarrows [\,Pb(Cl)_4]^{2-}$$

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

$$Pb^{2+} + 2\,I^{-} \rightleftarrows PbI_2 \downarrow$$

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

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

$$Pb^{2+} + S^{2-} \rightarrow PbS \downarrow$$

topljiv u vrućoj razr. HNO_3 uz oksidaciju S^{2-} do elementarnog S (žuta kuglica).

$$3\,PbS + 2\,NO_3^{-} + 8\,H^{+} \rightarrow 3\,Pb^{2+} + 4\,H_2O + 2\,NO \uparrow + 3\,S^{0} \downarrow$$

Otapanjem u vrućoj konc. HNO_3 oksidira se S^{2-} u SO_4^{2-} , pa se nakon razrjeđenja izluči bijeli talog $PbSO_4$.

$$PbS + 8\,NO_3^{-} + 8\,H^{+} \rightarrow PbSO_4 \downarrow + 4\,H_2O + 8\,NO_2 \uparrow$$

4. *Karakteristična reakcija:* 3 kapi probe + 1 kap H_2SO_4 (3 M) → bijeli talog

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 \downarrow$$

Talog pokazuje amfoteran karakter jer je topljiv i u konc. kiselinama i jakom lužinama. Otapanjem u konc. HCl (0.5 mL) nakon hlađenja se izlučuje bijeli igličast talog $PbCl_2$. Otapanjem u vrućoj konc. H_2SO_4 nastaje topljivi hidrogen sulfat

$$PbSO_4 + H_2SO_4 \rightleftarrows Pb(HSO_4)_2$$

a razrjeđivanjem s vodom ponovo se izlučuje $PbSO_4$. Otapanjem u jakim lužinama nastaje kompleksni ion (plumbit-ion)

$$PbSO_4 + 4\,OH^{-} \rightleftarrows [Pb(OH)_4]^{2-} + SO_4^{2-}$$

a zakiseljavanjem se opet stvara $PbSO_4$.

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

$$Pb^{2+} + 2\,OH^{-} \rightleftarrows Pb(OH)_2 \downarrow$$

topljiv u kiselini (1 kap 3 M HNO_3) i u suvišku hidroksida (oko 10 kapi) (kiseli karakter - amfoteran hidroksid) uz nastajanje kompleksa

$$Pb(OH)_2 + OH^{-} \rightleftarrows [Pb(OH)_3]^{-}$$

$$Pb(OH)_2 + 2\,OH^{-} \rightleftarrows [Pb(OH)_4]^{2-}$$

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

6. *Karakteristična reakcija:*

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

$$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightleftarrows PbCrO_4 \downarrow$$

b) 3 kapi probe + 1 kap $K_2Cr_2O_7$ (0,125 M) → žuti talog

$$2\,Pb^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2\,PbCrO_4 \downarrow + 2\,H^+$$

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 CH_3COOH/CH_3COONa.

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

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

$$Hg_2^{2+} + 2\,Cl^- \rightleftarrows Hg_2Cl_2 \downarrow$$

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

$$Hg_2Cl_2 + 2\,Cl^- \rightleftarrows (HgCl_4)^{2-} + Hg \downarrow$$

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).

$$Hg_2Cl_2 + 2\,NH_3 \rightleftarrows Hg^0 \downarrow + HgNH_2Cl \downarrow + NH_4Cl$$

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

$$Hg_2^{2+} + S^{2-} \rightleftarrows HgS \downarrow + Hg^0 \downarrow$$

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

$$HgS + Hg + S^{2-} \rightleftarrows HgS_2^{2-} + Hg \downarrow$$

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

$$3\,HgS + 2\,NO_3^- + 4\,H^+ \rightleftarrows 3\,Hg^{2+} + 2\,NO \uparrow + 3\,S^0 \downarrow + 2\,H_2O$$

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

$$Hg_2^{2+} + 2\,I^- \rightleftarrows Hg_2I_2 \downarrow$$

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

$$Hg_2I_2 + 2\,I^- \rightleftarrows [HgI_4]^{2-} + Hg^0 \downarrow$$

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

$$Hg_2^{2+} + 2\,OH^- \rightleftarrows Hg_2O\downarrow + H_2O$$

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

$$Hg_2O \rightleftarrows HgO\downarrow + Hg^0\downarrow$$

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

$$2\,Hg_2^{2+} + NO_3^- + 4\,NH_3 + H_2O \rightarrow [OHg_2NH_2]NO_3\downarrow + 2\,Hg\downarrow + 3\,NH_4^+$$

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

$$Hg_2^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow Hg_2CrO_4\downarrow$$

Taloženjem s $K_2Cr_2O_7$ nastaje zbog hidrolize isti produkt

$$2\,Hg_2^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2\,Hg_2CrO_4\downarrow + 2\,H^+$$

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

$$Hg_2^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftarrows Hg_2CO_3\downarrow$$

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

$$Hg_2CO_3 \rightleftarrows HgO\downarrow + Hg^0\downarrow + CO_2\uparrow$$



Slika 3. Maslinasti talog Hg_2CO_3

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

$$Hg_2^{2+} + NO_3^- + H_2O \rightleftarrows Hg_2(OH)NO_3 + H^+$$

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

$$3\,HgCl_2 + 2\,S^{2-} \rightleftarrows Hg_3S_2Cl_2 + 4\,Cl^-$$

$$Hg_3S_2Cl_2 + S^{2-} \rightleftarrows 3\,HgS\downarrow + 2\,Cl^-$$

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

$$Hg^{2+} + 2\,I^- \rightleftarrows HgI_2\downarrow$$

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

$$HgI_2 + 2\,I^- \rightleftarrows [HgI_4]^{2-}$$

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

$$Hg^{2+} + 2\,OH^- \rightleftarrows HgO\downarrow + H_2O$$

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

$$4\,Hg^{2+} + 4\,CO_3^{2-} \rightarrow Hg(HgO)_3CO_3\downarrow + 3\,CO_2\uparrow$$

$$Hg(HgO)_3CO_3 \rightarrow 4\,HgO\downarrow + CO_2\uparrow$$

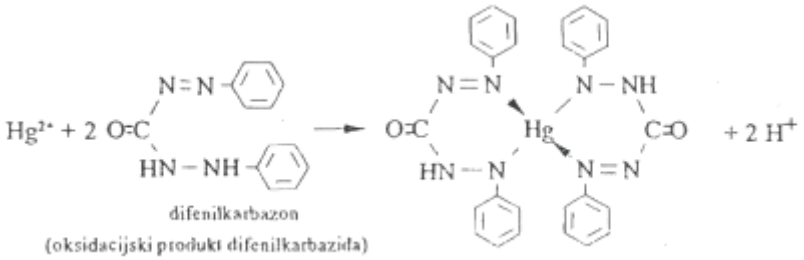
5. *Karakteristična reakcija:* 3 kapi probe + 1 kap $SnCl_2$ (0,25 M) (svježe priređenog) → bijeli talog

$$2\,Hg^{2+} + 2\,Cl^- + Sn^{2+} \rightleftarrows Hg_2Cl_2\downarrow + Sn^{4+}$$

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

$$Hg_2Cl_2 + Sn^{2+} \rightleftarrows 2\,Hg\downarrow + 2\,Cl^- + Sn^{4+}$$

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

$$2\ Bi^{3+} + \ 3\ S^{2-} \rightleftarrows Bi_2S_3 \downarrow$$

topljiv u konc. HCl (5 kapi).

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

$$Bi^{3+} + \ 3\ I^{-} \rightleftarrows BiI_3 \downarrow$$

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

$$BiI_3 + \ I^{-} \rightleftarrows (BiI_4)^{-}$$

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

$$Sn^{2+} + \ 2\ OH^{-} \rightleftarrows Sn(OH)_2 \downarrow$$

$$Sn(OH)_2 + \ 2\ OH^{-} \rightleftarrows [Sn(OH)_4]^{2-}$$

$$2\ Bi(OH)_3 + \ 3\ [Sn(OH)_4]^{2-} \rightleftarrows 2\ Bi^0 \downarrow + 3\ [Sn(OH)_6]^{2-}$$

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 = $(BiO)^+$).

$$Bi^{3+} + \ 3\ OH^{-} \rightleftarrows Bi(OH)_3 \downarrow \rightarrow (BiO)OH \downarrow \ + H_2O$$

$$Bi^{3+} + \ NH_3 + H_2O + SO_4^{2-} \rightarrow Bi(OH)SO_4 \downarrow \ + NH_4^{+}$$

$Bi(OH)_3$ je netopljiv u suvišku lužine i NH_3.

5. 3 kapi probe + 8 kapi Na_2CO_3 (1 M) ili $(NH_4)_2CO_3$ → bijeli talog bazičnog karbonata zbog djelomične hidrolize

$$2\,Bi^{3+} + 3\,CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2\,Bi(OH)CO_3\downarrow + CO_2\uparrow$$

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

$$Bi^{3+} + HPO_4^{2-} \rightarrow BiPO_4\downarrow + H^+$$

7. 3 kapi probe + 5 kapi $K_2Cr_2O_7$ (0,125 M) → žuti praškasti talog

$$2\,Bi^{3+} + Cr_2O_7^{2-} + 2\,H_2O \rightleftarrows (BiO)_2Cr_2O_7\downarrow + 4\,H^+$$

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

1. 3 kapi probe + 1 mL tioacetamida (uz jako zagrijavanje) → crni talog

$$Cu^{2+} + S^{2-} \rightarrow CuS\downarrow$$

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

$$Cu^{2+} + 2\,OH^- \rightleftarrows Cu(OH)_2\downarrow \rightarrow CuO\downarrow + H_2O$$

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

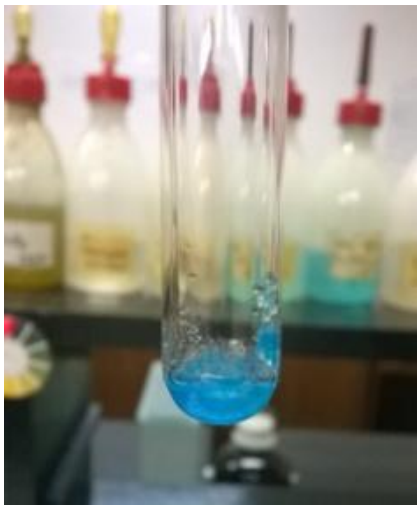
$$2\,Cu^{2+} + SO_4^{2-} + 2\,NH_3 + 2\,H_2O \rightleftarrows Cu_2SO_4(OH)_2\downarrow + 2\,NH_4^+$$

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

$$Cu_2SO_4(OH)_2 + 6\,NH_3 + 2\,NH_4^+ \rightleftarrows 2[Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-} + 2\,H_2O$$

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

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + H_2S \rightleftarrows CuS\downarrow + 2\,NH_3 + 2\,NH_4^+$$



Slika 4. Azurno modro obojen kompleks $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

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

$$Cu^{2+} + 2\,I^- \rightleftarrows CuI\downarrow + \frac{1}{2}I_2$$

Opaska: I^- reducira $Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$, koji se taloži sa suviškom I^-. U prisutnosti $Na_2S_2O_3$ 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 %) → crni talog, koji polagano prelazi u bijeli talog kupro-rodanida, netopljiv u razr. HCl i H_2SO_4.

$$Cu^{2+} + 2\,SCN^- \rightleftarrows Cu(SCN)_2\downarrow \rightarrow CuSCN\downarrow + \frac{1}{2}(SCN)_2\uparrow$$

6. 3 kapi probe + 2 kapi $K_4[Fe(CN)_6]$ (0,05 M) → crvenosmeđi talog

$$2\,Cu^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftarrows Cu_2[Fe(CN)_6]\downarrow$$

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) → svijetlo zeleni talog bazičnog karbonata zbog djelomične hidrolize

$$2\,Cu^{2+} + 2\,CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows Cu_2(OH)_2CO_3\downarrow + CO_2\uparrow$$

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 $CHCl_3$ → 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) → žuti talog

$$Cd^{2+} + S^{2-} \rightleftarrows CdS \downarrow$$

topljiv u vrućim razr. kiselinama, netopljiv u alkalijskim sulfidima $(NH_4)_2S$ 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.

$$CdS + 2\,H^+ \rightleftarrows Cd^{2+} + H_2S \uparrow$$

$$3\,CdS + 2\,NO_3^- + 8\,H^+ \rightleftarrows 3\,Cd^{2+} + 3\,S^0 \downarrow + 2\,NO \uparrow + 4\,H_2O$$

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

$$Cd^{2+} + 2\,OH^- \rightleftarrows Cd(OH)_2 \downarrow$$

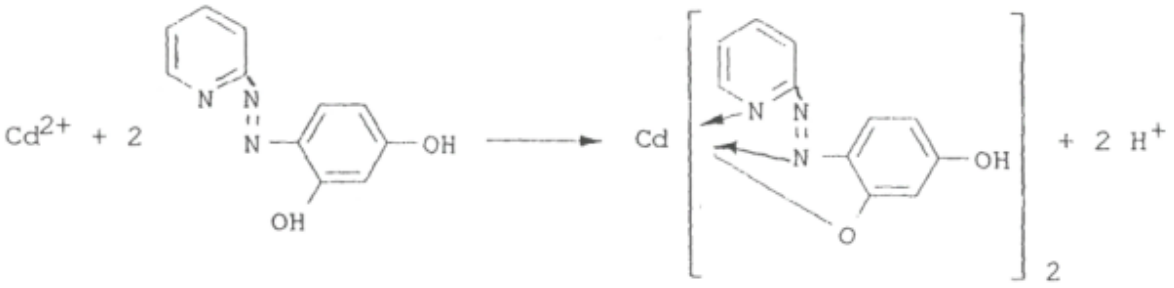
3. 3 kapi probe + 1 kap NH_4OH (2 M) → bijeli talog hidroksida koji se topi u suvišku NH_3 (2 kapi) uz nastajanje kompleksnog iona

$$Cd(OH)_2 + 4\,NH_3 \rightarrow [Cd(NH_3)_4]^{2+} + 2\,OH^-$$

Iz ove otopine taloži se žuti CdS dodatkom 1 kapi tioacetamida

$$[Cd(NH_3)_4]^2 + S^{2-} \rightleftarrows CdS \downarrow + 4\,NH_3$$

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



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

1. 5 kapi probe + 1 mL H_2O → bijeli hidrolizni talog, topljiv u jakim mineralnim kiselinama (5 kapi konc. HNO_3).

$$Sb^{3+} + Cl^- + H_2O \rightleftarrows SbOCl\downarrow + 2\,H^+$$

Daljnjom hidrolizom ovog taloga nastaje antimonasta kiselina, koja se dehidrira u Sb_2O_3

$$SbOCl + 2\,H_2O \rightleftarrows H_3SbO_3\downarrow + H^+ + Cl^-$$

$$2\,H_3SbO_3 \rightleftarrows Sb_2O_3\downarrow + 3\,H_2O$$

Hidrolizu sprečava vinska kiselina odnosno tartarati (za razliku od Bi), jer nastaje topljivi antimonil-tartarat $[C_4H_4O_6(SbO)]^-$.

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

$$2\,Sb^{3+} + 3\,H_2S \rightleftarrows Sb_2S_3\downarrow + 6\,H^+$$

topljiv u HCl (5 kapi konc. HCl) (razlika od As_2S_3), netopljiv u $(NH_4)_2CO_3$. Otapanjem u alkalijskim hidroksidima (10 kapi 6 M NaOH) nastaje narančasta otopina sulfoantimonita i oksisulfoantimonita (slika 5).

$$Sb_2S_3 + 2\,OH^- \rightleftarrows SbS_2^- + SbOS^- + H_2O$$

Nadalje se otapa u alkalijskim sulfidima (oko 1 mL Na_2S→bezbojna otopina) i polisulfidima (3 kapi $(NH_4)_2S_2$→narančasta otopina) ali uz oksidaciju, a netopljiv je u $(NH_4)_2S$.

$$Sb_2S_3 + 3\,S^{2-} \rightleftarrows 2\,SbS_3^{3-}$$

$$Sb_2S_3 + 2\,S_2^{2-} + S^{2-} \rightleftarrows 2\,SbS_4^{3-}$$

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

$$SbS_2^- + SbOS^- + 2\,H^+ \rightleftarrows Sb_2S_3 \downarrow + H_2O$$

$$2\,SbS_3^{3-} + 6\,H^+ \rightleftarrows Sb_2S_3 \downarrow + 3\,H_2S \uparrow$$

$$2\,SbS_4^{3-} + 6\,H^+ \rightleftarrows Sb_2S_5 \downarrow + 3\,H_2S \uparrow$$



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

3. 3 kapi probe + 2 kapi NaOH (2 M) (ili Na_2CO_3 ili NH_4OH) → bijeli talog hidroksida odnosno antimonaste kiseline (H_3SbO_3).

$$Sb^{3+} + 3\,OH^- \rightarrow Sb(OH)_3 \downarrow$$

topljiv u suvišku lužine (6 kapi) odnosno karbonata

$$Sb(OH)_3 + OH^- \rightarrow [Sb(OH)_4]^-$$

4. 5 kapi probe + 3 kapi $Na_2S_2O_3$ (0,5 M) uz kuhanje → crveni talog

$$2\,Sb^{3+} + 3\,S_2O_3^{2-} \rightleftarrows Sb_2OS_2 \downarrow + 4\,SO_2 \uparrow$$

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

$$2\,Sb^{3+} + 3\,Fe^0 \rightleftarrows 2\,Sb^0 \downarrow + 3\,Fe^{2+}$$



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

$$Sn^{2+} + H_2O + Cl^- \rightleftarrows Sn(OH)Cl\downarrow + H^+$$

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

$$Sn^{2+} + H_2S \rightleftarrows SnS\downarrow + 2\,H^+$$

topljiv u HCl (5 kapi konc.HCl uz zagrijavanje→bezbojna otopina), netopljiv u NH_3 i $(NH_4)_2CO_3$ (razlika od As), niti u $(NH_4)_2S$ (razlika od As i Sb), a topljiv u polisulfidima (5 kapi $(NH_4)_2S_2$→narančasta otopina)

$$SnS + S_2^{2-} \rightleftarrows SnS_3^{2-}$$

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

$$SnS_3^{2-} + 2\,H^+ \rightleftarrows SnS_2\downarrow + H_2S\uparrow$$

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

$$Sn^{2+} + 2\,Hg^{2+} + 2\,Cl^- \rightleftarrows Hg_2Cl_2\downarrow + Sn^{4+}$$

$$Hg_2Cl_2 + Sn^{2+} \rightleftarrows 2\,Hg\downarrow + Sn^{4+} + 2\,Cl^-$$

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

$$Sn^{2+} + 2\,OH^- \rightleftarrows Sn(OH)_2 \downarrow$$

topljiv u suvišku (4 kapi) hidroksida

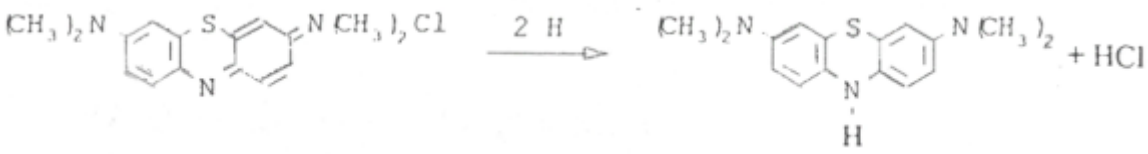
$$Sn(OH)_2 + 2\,OH^- \rightarrow [Sn(OH)_4]^{2-}$$

Hidroksid se taloži i dodatkom amonijaka (1 kap) kao i karbonata (10 kapi 1 M Na_2CO_3):

$$Sn^{2+} + 2\,NH_3 + 2\,H_2O \rightleftarrows Sn(OH)_2 \downarrow + 2\,NH_4^+$$

$$Sn^{2+} + CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows Sn(OH)_2 \downarrow + CO_2 \uparrow$$

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 Al^{3+} + 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 NH_4Cl (2 M) → uz zagrijavanje se izlučuje bijeli talog $Al(OH)_3$ za razliku od Zn.

$$Al^{3+} + 3\,OH^- \rightleftarrows Al(OH)_3 \downarrow$$

$$Al(OH)_3 + 3\,H^+ \rightleftarrows Al^{3+} + 3\,H_2O$$

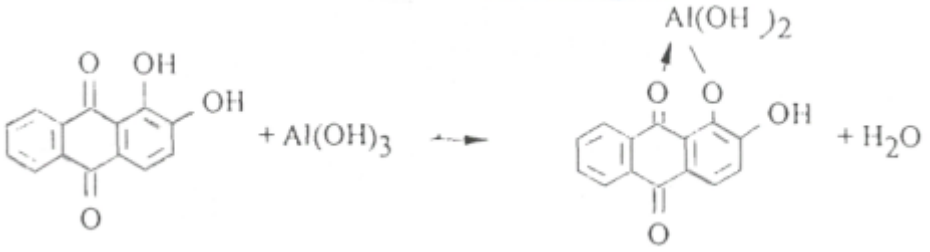
$$Al(OH)_3 + OH^- \rightleftarrows [Al(OH)_4]^-$$

$$[Al(OH)_4]^- + NH_4^+ \rightleftarrows Al(OH)_3 \downarrow + NH_3 + H_2O$$

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

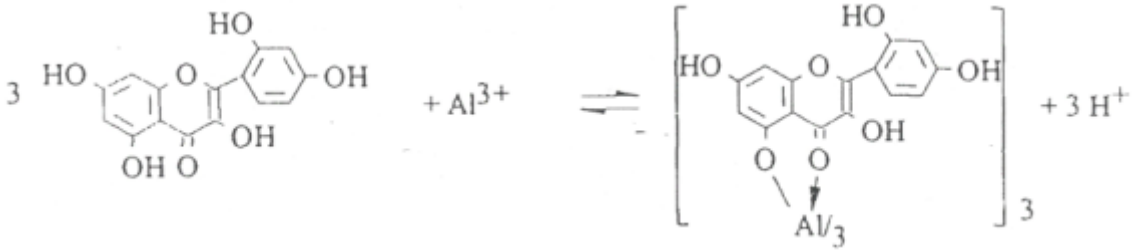
$$Al^{3+} + HPO_4^{2-} \rightleftarrows AlPO_4 \downarrow + H^+$$

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 $Al(OH)_3$.

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



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

4.1.11. Reakcije identifikacije Fe(III) - iona (FERRUM)

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

$$Fe^{3+} + 3\,NH_3 + 3\,H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_3 \downarrow + 3\,NH_4^+$$

$$Fe^{3+} + 3\,OH^- \rightleftarrows Fe(OH)_3 \downarrow$$

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

$$3\,Fe^{3+} + 8\,CH_3COO^- + 2\,H_2O \rightleftarrows [Fe_3(CH_3COO)_6(OH)_2]^+ + 2\,CH_3COOH$$

Većim razrjeđenjem ove otopine i zagrijavanjem hidrolizira → smeđi talog bazičnog feri-acetata

$$[Fe_3(CH_3COO)_6(OH)_2]^+ + 4\,H_2O \rightleftarrows 3\,Fe(OH)_2CH_3COO\downarrow + 3\,CH_3COOH + H^+$$

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

$$Fe^{3+} + 3\,SCN^- \rightleftarrows Fe(SCN)_3$$

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



Slika 7. Tamno crveno obojenje $Fe(CNS)_3$

4. *Karakteristična reakcija:* 3 kapi probe + 2 kapi $K_4[Fe(CN)_6]$ (0,05 M) → modri talog (Berlinsko modrilo) (slika 7.), topljiv u kiselinama

$$4\,Fe^{3+} + 3\,[Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftarrows Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow$$

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

$$Fe^{3+} + K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftarrows KFe[Fe(CN)_6]$$

Ova reakcija služi i za dokazivanje željeza *mikroreakcijom kapi:* u udubinu porculanske pločice staviti 1 kap probe + 1 kap HCl (2 M) + 1 kap $K_4[Fe(CN)_6]$ (0,05 M) → modro obojenje ili talog.



Slika 8. Berlinsko modrilo (privatni album)

5. 2 kapi probe + 3 kapi $(NH_4)_2CO_3$ (1 M) → smeđi talog bazičnog karbonata, koji se kuhanjem hidrolizira u hidroksid

$$2\,Fe^{3+} + 2\,CO_3^{2-} + 3\,H_2O \rightleftarrows 2\,Fe(OH)_3\downarrow + 3\,CO_2\uparrow$$

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

$$Fe^{3+} + HPO_4^{2-} \rightleftarrows FePO_4\downarrow + H^+$$

7. $Na_2S_2O_3$ (0,5 M) daje s Fe^{3+} prvo tamnoljubičasto obojenje od $Fe(S_2O_3)_2^-$ (2 kapi probe), a zatim se dodatkom još jedne kapi obezboji zbog redoks reakcije

$$2\,Fe^{3+} + 2\,S_2O_3^{2-} \rightleftarrows 2\,Fe^{2+} + S_4O_6^{2-}$$

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

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

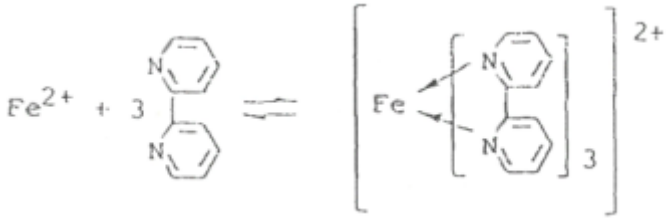
$$Fe^{2+} + 2\,OH^- \rightleftarrows Fe(OH)_2\downarrow$$

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

2. 3 kapi probe Fe^{2+} + 2 kapi $K_3[Fe(CN)_6]$ (0,25) → modro obojenje ili talog Turnbull-ova modrila (reakcija se odvija preko više međustupnjeva)

$$2\,[Fe(CN)_6]^{3-} + 3\,Fe^{2+} \rightleftarrows Fe_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow$$

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) → 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) → sivozeleni talog, lako topljiv u kiselinama (2 kapi 3 M HNO_3).

$$Cr^{3+} + 3\,OH^- \rightleftarrows Cr(OH)_3\downarrow$$

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

$$Cr(OH)_3 + OH^- \rightleftarrows [Cr(OH)_4]^-$$

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) → ljubičasti talog

$$Cr^{3+} + HPO_4^{2-} \rightleftarrows CrPO_4\downarrow + H^+$$

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

$$2\,[Cr(OH)_4]^- + 3\,Br_2 + 8\,OH^- \rightleftarrows 2\,CrO_4^{2-} + 6\,Br^- + 8\,H_2O$$

$$2\,[Cr(OH)_4]^- + 3\,H_2O_2 + 2\,OH^- \rightleftarrows 2\,CrO_4^{2-} + 8\,H_2O$$

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

1. 3 kapi probe + 1 kap $(NH_4)_2S$ → putenasti talog,

$$Mn^{2+} + S^{2-} \rightleftarrows MnS \downarrow$$

topljiv u kiselinama pa i u CH_3COOH. Zagrijavanjem prelazi u zelenu modifikaciju.

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

$$Mn^{2+} + 2\,OH^- \rightleftarrows Mn(OH)_2 \downarrow$$

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

$$Mn(OH)_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftarrows MnO(OH)_2 \downarrow ili H_3MnO_3$$

Oksidacija je brža dodatkom oksidansa Br_2-vode ili H_2O_2.

$$Mn(OH)_2 + Br_2 + 2\,OH^- \rightleftarrows MnO(OH)_2 \downarrow + 2\,Br^- + H_2O$$

$$Mn(OH)_2 + H_2O_2 \rightleftarrows MnO(OH)_2 \downarrow + H_2O$$

3. U odsutnosti NH_4^+-soli, jer one smanjuju konc. OH^-, NH_3 (1 kap) taloži bijeli talog hidroksida, koji se ponaša jednako kako je opisano u pokusu br. 2

$$Mn^{2+} + 2\,NH_3 + 2\,H_2O \rightleftarrows Mn(OH)_2 \downarrow + 2\,NH_4^+$$

4. 3 kapi probe + 2 kapi Na_2HPO_4 (0,1 M) → bijeli talog

$$3\,Mn^{2+} + 2\,HPO_4^{2-} \rightleftarrows Mn_3(PO_4)_2 \downarrow + 2\,H^+$$

topljiv u kiselinama, pa i u CH_3COOH. U prisutnosti NH_4^+-soli nastaje ružičast ljuskast talog

$$Mn^{2+} + NH_3 + HPO_4^{2-} \rightleftarrows NH_4MnPO_4 \downarrow$$

5.*Karakteristična reakcija*: 1 kap probe + 1 mL HNO_3 (konc.) + na vrhu noža PbO_2, prokuhati, razrijediti s 2 mL vode i pustiti da se suvišni PbO_2 slegne → ljubičasta boja otopine

$$2\,Mn^{2+} + 5\,PbO_2 + 4\,H^+ \rightleftarrows 2\,MnO_4^- + 5\,Pb^{2+} + 2\,H_2O$$

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

1. 5 kapi probe + 1 kap $(NH_4)_2S$ → bijeli talog (paziti: ako je otopina sulfida jako žuta talog također izgleda žućkast)

$$Zn^{2+} + S^{2-} \rightleftarrows ZnS \downarrow$$

topljiv u HCl (razr.) i ostalim kiselinama.

$$ZnS + 2\,H^{+} \rightleftarrows Zn^{2+} + H_2S \uparrow$$

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

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

$$Zn^{2+} + 2\,OH^{-} \rightleftarrows Zn(OH)_2 \downarrow$$

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

$$Zn(OH)_2 + OH^{-} \rightleftarrows [Zn(OH)_3]^{-}$$

$$[Zn(OH)_3]^{-} + OH^{-} \rightleftarrows [Zn(OH)_4]^{2-}$$

3. U odsutnosti NH_4^+-soli NH_3 taloži bijeli talog hidroksida: 5 kapi probe + 1 kap NH_3 → bijeli talog

$$Zn^{2+} + 2\,NH_3 + 2\,H_2O \rightleftarrows Zn(OH)_2 \downarrow + 2\,NH_4^+$$

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

$$Zn(OH)_2 + 6\,NH_3 \rightleftarrows [Zn(NH_3)_6]^{2+} + 2\,OH^{-}$$

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

$$NH_4^+ \rightleftarrows NH_3 + H^{+}$$

koja je u prisutnosti $Zn(OH)_2$ pomaknuta u desno

$$Zn(OH)_2 + 6\,NH_3 + 2\,H^{+} \rightleftarrows [Zn(NH_3)_6]^{2+} + 2\,H_2O$$

<u>Opaska</u>: 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 $Zn(OH)_2$.

4. 5 kapi probe + 2 kapi $(NH_4)_2CO_3$ (1 M) → bijeli talog cinkova bazičnog karbonata različitog sastava topljiv u suvišku reagensa (10 kapi) uz nastajanje $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$.

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

$$3\,Zn^{2+} + 2\,HPO_4^{2-} \rightleftarrows Zn_3(PO_4)_2 \downarrow + 2\,H^{+}$$

topljiv u kiselinama i NH_3.

6. *Karakteristična reakcija*: 3 kapi probe + 1 kap $K_4[Fe(CN)_6]$ (0,05 M) → bijeli talog (eventualno zelenkastomodrikast), netopljiv u razr. kiselinama, a topljiv u NaOH. U prisutnosti malo cinka nastaje tek duljim stajanjem.

$$2\ Zn^{2+} + \ [Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftarrows Zn_2[Fe(CN)_6] \downarrow$$

$$3\ Zn^{2+} + \ 2\ K^{+} + \ 2\ [Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftarrows K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \downarrow$$

7. *Karakteristična reakcija*: 3 kapi probe + 1 kap $K_3[Fe(CN)_6]$ (0,25 M) → narančasti talog

$$3\ Zn^{2+} + \ 2\ [Fe(CN)_6]^{3-} \rightleftarrows Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \downarrow$$

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

1. 3 kapi probe + 1 kap $(NH_4)_2S$ → crni talog

$$Co^{2+} + \ S^{2-} \rightleftarrows CoS \downarrow$$

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

$$3\ CoS + \ 2\ NO_3^- + \ 8\ H^+ \rightleftarrows 3\ Co^{2+} + \ 2\ NO \uparrow \ + 4\ H_2O + \ 3\ S \downarrow$$

2. 3 kapi probe + 2 kapi NaOH (2 M) → modri talog bazične soli

$$Co^{2+} + \ Cl^- + \ OH^- \rightleftarrows Co(OH)Cl \downarrow$$

koji zagrijavanjem prelazi u ružičastocrveni talog hidroksida

$$Co(OH)Cl + \ OH^- \rightleftarrows Co(OH)_2 \downarrow \ + Cl^-$$

a stajanjem na zraku oksidira u smeđi talog

$$2\ Co(OH)_2 + \ H_2O + \frac{1}{2}O_2 \rightleftarrows 2\ Co(OH)_3 \downarrow$$

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

$$2\ Co(OH)_2 + \ Br_2 + \ 2\ OH^- \rightleftarrows 2\ Co(OH)_3 \downarrow \ + 2\ Br^-$$

3. 3 kapi probe + 2 kapi $(NH_4)_2CO_3$ (1 M) → ružičasti talog bazične soli nedefiniranog sastava.

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

$$Co^{2+} + \ 4\ SCN^- \rightleftarrows [Co(SCN)_4]^{2-}$$

kako je ova modra boja intenzivnija u organskom otapalu, to se umjesto reagensa priređenog u organskom otapalu, može izvesti reakcijama i sa KSCN ili NH_4SCN, 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 NH_4SCN + 5 kapi acetona → modra boja

$$Co^{2+} + nSCN^- \rightleftarrows [Co(SCN)_n]^{(2+)-n} \quad \text{n} = 1 - 4$$

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 $(NH_4)_2S$ → crni talog

$$Ni^{2+} + S^{2-} \rightleftarrows NiS \downarrow$$

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

$$3\,NiS + 2\,NO_3^- + 8\,H^+ \rightleftarrows 3\,Ni^{2+} + 3\,S \downarrow + 2\,NO \uparrow + 4\,H_2O$$

Sa suviškom $(NH_4)_2S$ ili s $(NH_4)_2S_2$ prelazi u koloidni NiS i topljivi kompleksni sulfo-ion → smeđa otopina

$$NiS + S^{2-} \rightarrow (NiS_2)^{2-}$$

neutralizacijom sa CH_3COOH i kuhanjem koagulira se talog NiS.

2. U odsutnosti NH_4^+-soli koje sprečavaju disocijaciju NH_3 te tako smanjuju koncentraciju OH^-, NH_3 taloži svijetlo zeleni talog hidroksida: 1 mL probe + 1 kap NH_3 (15 M)

$$Ni^{2+} + 2\,NH_3 + 2\,H_2O \rightleftarrows Ni(OH)_2 \downarrow + 2\,NH_4^+$$

topljiv u suvišku NH_3 uz nastajanje modrog kompleksa

$$Ni(OH)_2 + 6\,NH_3 \rightleftarrows [Ni(NH_3)_6]^{2+} + 2\,OH^-$$

$$Ni(OH)_2 + 4\,NH_3 + 2\,H_2O \rightleftarrows [Ni(OH_2)_2(NH_3)_4]^{2+} + 2\,OH^-$$

3. 5 kapi probe + 3 kapi $(NH_4)_2CO_3$ (1 M) → svijetlo zeleni talog,

$$Ni^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftarrows NiCO_3 \downarrow$$

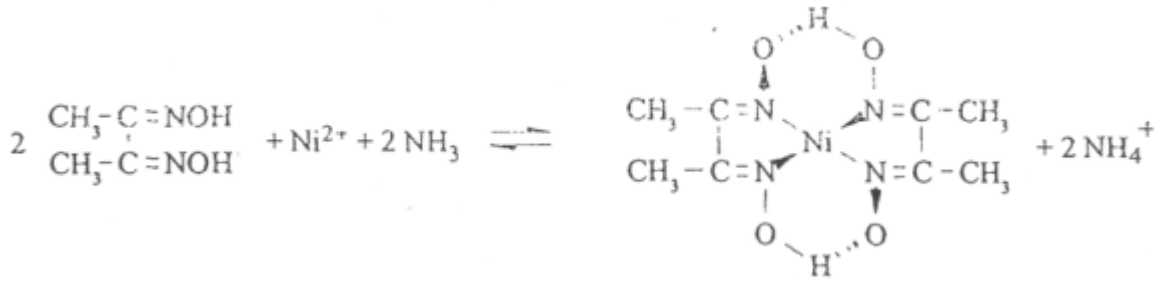
topljiv u suvišku reagensa (7 kapi), jer nastaje kompleks $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$.

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

$$3\,Ni^{2+} + 2\,HPO_4^{2-} \rightleftarrows Ni_3(PO_4)_2 \downarrow + 2\,H^+$$

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 → 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%) → ružičastocrveni talog (vidjeti jednadžbu u reakciji 5). Ovu reakciju smetaju Fe(II) → crveno obojenje; Co(II) → smeđa boja; Fe(III) → smeđi talog; Cu(II) → ljubičasti kompleks.

4.1.18. Reakcije identifikacije Ba(II) - iona (BARIUM)

1. 3 kapi probe + 2 kapi $(NH_4)_2CO_3$ (1 M) →bijeli pahuljast talog, koji zagrijavanjem postaje kristaličan,

$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftarrows BaCO_3 \downarrow$$

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

Opaska: a) ne smije se kuhati, jer se $(NH_4)_2CO_3$ raspada

$$(NH_4)_2CO_3 \rightarrow 2\,NH_3 \uparrow + CO_2 \uparrow + H_2O$$

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

$$CO_3^{2-} + NH_4^+ \rightleftarrows HCO_3^- + NH_3$$

pa nastaje topljivi $Ba(HCO_3)_2$.

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

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftarrows BaSO_4 \downarrow$$

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

$$BaSO_4 + H_2SO_4 \rightleftarrows Ba(HSO_4)_2$$

dok se razrjeđivanjem s H_2O ponovo taloži.

3. 5 kapi probe + 3 kapi $(NH_4)_2C_2O_4$ (0,25 M) → bijeli kristalični talog,

$$Ba^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightleftarrows BaC_2O_4 \downarrow$$

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

$$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \rightleftarrows BaCrO_4 \downarrow$$

Ako se reakcija izvodi s $K_2Cr_2O_7$ treba dodati CH_3COONa radi vezanja oslobođenih H^+ iona.

$$2\,Ba^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2\,BaCrO_4 \downarrow + 2\,H^+$$

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,

$$Ba^{2+} + HPO_4^{2-} \rightleftarrows BaHPO_4 \downarrow$$

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

$$3\,Ba^{2+} + 2\,HPO_4^{2-} + 2\,NH_3 \rightleftarrows Ba_3(PO_4)_2 \downarrow + 2\,NH_4^+$$

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 $(NH_4)_2CO_3$ (1 M) → bijeli talog

$$Sr^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftarrows SrCO_3 \downarrow$$

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) → bijeli talog (obično tek nakon nekog vremena)

$$Sr^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftarrows SrSO_4 \downarrow$$

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

Kuhanjem s $(NH_4)_2CO_3$ u suvišku uz zagrijavanje prelazi u karbonat, samo se moraju uklanjati SO_4^{2-}.

$$SrSO_4 + CO_3^{2-} \rightleftarrows SrCO_3 + SO_4^{2-}$$

3. 5 kapi probe + 3 kapi $(NH_4)_2C_2O_4$ (0,25 M) → bijeli kristalični talog

$$Sr^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightleftarrows SrC_2O_4 \downarrow$$

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) → žućkasti talog

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

$$Sr^{2+} + HPO_4^{2-} \rightleftarrows SrHPO_4 \downarrow$$

topljiv u kiselinama pa i u CH_3COOH.

Međutim u prisutnosti NH_3 se taloži bijeli talog stroncijeva fosfata

$$3\,Sr^{2+} + 2\,HPO_4^{2-} + 2\,NH_3 \rightleftarrows Sr_3(PO_4)_2 \downarrow + 2\,NH_4^+$$

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 $(NH_4)_2CO_3$ (1 M) → bijeli talog

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftarrows CaCO_3 \downarrow$$

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

2. *Karakteristična reakcija*: 5 kapi probe + 3 kapi $(NH_4)_2C_2O_4$ (0,25 M) → bijeli talog. koji zagrijavanjem postane kristaličan.

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightleftarrows CaC_2O_4 \downarrow$$

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) → bijeli talog

$$Ca^{2+} + HPO_4^{2-} \rightleftarrows CaHPO_4$$

lako topljiv u kiselinama pa i u CH_3COOH.

Međutim u prisutnosti NH_3 se taloži bijeli talog kalcijeva fosfata

$$3\,Ca^{2+} + 2\,HPO_4^{2-} + 2\,NH_3 \rightleftarrows Ca_3(PO_4)_2 \downarrow + 2\,NH_4^+$$

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.) → bijeli želatinozni talog

$$Mg^{2+} + 2\,NH_3 + 2\,H_2O \rightleftarrows Mg(OH)_2 \downarrow + 2\,NH_4^+$$

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

$$Mg(OH)_2 + 2\,NH_4^+ \rightleftarrows Mg^{2+} + 2\,NH_3 + 2\,H_2O$$

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

$$Mg^{2+} + 2\,OH^- \rightleftarrows Mg(OH)_2 \downarrow$$

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 $Mg(OH)_2$ 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:

$$I_2 + 2\,OH^- \rightleftarrows IO^- + I^- + H_2O$$

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

$$Mg^{2+} + 2\,OH^- \rightleftarrows Mg(OH)_2 \downarrow$$

Vezanjem 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) → bijeli talog, koji je smjesa magnezijeva karbonata i bazična magnezijeva karbonata

$$Mg^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftarrows MgCO_3 \downarrow$$

$$4\,Mg^{2+} + 4\,CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows Mg(OH)_2 \times 3\,MgCO_3 \downarrow + CO_2 \uparrow$$

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) → bijeli praškasti talog

$$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_3 \rightleftarrows NH_4MgPO_4 \downarrow$$

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 → izluče se kristalići koji se čvrsto drže za stijenke stakla, te se mlazom vode ne daju oprati.

$$Na^+ + [Sb(OH)_6]^- \rightleftarrows Na[Sb(OH)_6] \downarrow$$

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.

$$[Sb(OH)_6]^- + H^+ \rightleftarrows H_3SbO_4 \downarrow + 2\,H_2O$$

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

$$Na^+ + 3\,UO_2^{2+} + Zn^{2+} + 8\,CH_3COO^- + CH_3COOH + 9\,H_2O \rightleftarrows NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \times 9H_2O \downarrow + H^+$$

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 → svijetlo žuto zamućenje ili talog

$$Na^+ + HZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \rightleftarrows NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \downarrow + H^+$$

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 → bijeli talog

$$K^+ + ClO_4^- \rightleftarrows KClO_4 \downarrow$$

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

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

$$2\,K^+ + Na^+ + [Co(NO_2)_6]^{3-} \rightleftarrows K_2Na[Co(NO_2)_6] \downarrow$$

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)

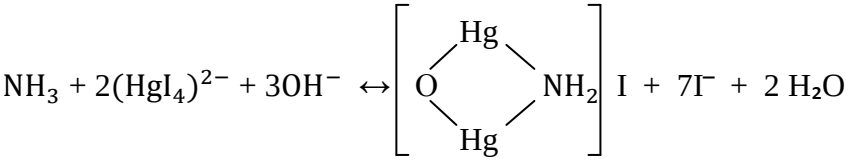
1. *Specifična reakcija*: 1 mL probe + 5 kapi NaOH (2 M), obrisati rub epruvete, te iznad otvora staviti konveksnu stranu satnog stakla s navlaženim crvenim lakmus papirom i zagrijavati (oprezno da ne prska!!!) → lakmus papir pomodri i osjeti se miris na NH_3.

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftarrows NH_3 \uparrow + H_2O$$

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 → 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.

$$CO_3^{2-} + 2\,H^+ \rightleftarrows CO_2 \uparrow + H_2O$$

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows 2\,NaHCO_3$$

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

$$Ba(OH)_2 + CO_2 \rightleftarrows BaCO_3 \downarrow + H_2O$$

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

$$CO_3^{2-} + 2\,Ag^+ \rightleftarrows Ag_2CO_3 \downarrow$$

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

$$Ag_2CO_3 \rightleftarrows Ag_2O \downarrow + CO_2 \uparrow$$

3. 3 kapi probe + 2 kapi $Ba(NO_3)_2$ (0,5 M) ili $Ca(NO_3)_2$ → bijeli talog

$$CO_3^{2-} + Ba^{2+} \rightleftarrows BaCO_3 \downarrow$$

$$CO_3^{2-} + Ca^{2+} \rightleftarrows CaCO_3 \downarrow$$

topljiv u kiselinama pa i u CH_3COOH.

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

1. 3 kapi probe + 2 kapi $Ba(NO_3)_2$ (0,5 M) → bijeli talog

$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightleftarrows BaSO_4 \downarrow$$

netopljiv u HCl i HNO_3.

2. 5 kapi probe + 3 kapi $Pb(CH_3COO)_2$ (0,5 M) → bijeli talog

$$SO_4^{2-} + Pb^{2+} \rightleftarrows PbSO_4 \downarrow$$

topljiv u NaOH, CH_3COONH_4, H_2SO_4 (konc.).

4.2.3. Reakcije identifikacije CrO_4^{2-} (KROMATNI ANION)

1. 3 kapi probe + 2 kapi $Ba(NO_3)_2$ (0,5 M) → žuti talog

$$CrO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightleftarrows BaCrO_4 \downarrow$$

topljiv u kiselinama osim u CH_3COOH.

2. 3 kapi probe + 2 kapi $Pb(CH_3COO)_2$ (0,5 M) → žuti talog

$$CrO_4^{2-} + Pb^{2+} \rightleftarrows PbCrO_4 \downarrow$$

topljiv u kiselinama osim u CH_3COOH.

3. 3 kapi probe + 2 kapi $AgNO_3$ (0,1 M) → crvenosmeđi talog

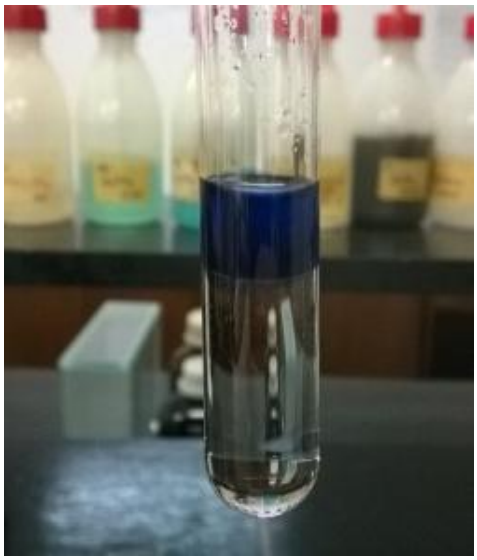
$$CrO_4^{2-} + 2\,Ag^{+} \rightleftarrows Ag_2CrO_4 \downarrow$$

4. *Karakteristična reakcija*: ZakiseljavanjemCrO_4^{2-}prelazi u $Cr_2O_7^{2-}$, što se iskorištava za dokazivanje CrO_4^{2-} oksidacijom s H_2O_2. 1 mL H_2O_2 (30%) + 1 mL H_2SO_4 (3 M) + 1 mL etera - dobro promućkati + par kapi probe i opet promućkati → eterni sloj se oboji modro, jer se peroksidikromat raspada na CrO_5 i peroksikromat CrO_7^{2-} . Tako nastali CrO_5reagira s eterom dajući $CrO_5 \times OR_2$ (slika 9).

$$Cr_2O_7^{2-} + 5\,H_2O_2 \rightleftarrows Cr_2O_{12}^{2-} + 5\,H_2O$$

$$Cr_2O_{12}^{2-} \rightleftarrows CrO_5 + CrO_7^{2-}$$

Objašnjenje: kod ove reakcije H_2O_2 ne mijenja valentnost kroma, tj. on je i u peroksidikromat ionu ($Cr_2O_{12}^{2-}$), peroksikromat ionu (CrO_7^{2-}) i kromovom pentoksidu (CrO_5) šesterovalentan, jer je oksidacijom nastala samo peroksi veza.



Slika 9. Modro obojani organski sloj $CrO_5 \times OR_2$. (privatni album)

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

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

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + 3\,Ag^+ \rightleftarrows Ag_3[Fe(CN)_6] \downarrow$$

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

$$2\,[Fe(CN)_6]^{3-} + 3\,Fe^{2+} \rightleftarrows Fe_3[Fe(CN)_6]_2 \downarrow$$

3. *Karakteristična reakcija*: 3 kapi probe + 2 kapi $Zn(NO_3)_2$ (0,25 M) → narančasti talog

$$2\,[Fe(CN)_6]^{3-} + 3\,Zn^{2+} \rightleftarrows Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \downarrow$$

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

$$2\,[Fe(CN)_6]^{3-} + 2\,I^- \rightleftarrows I_2 + 2\,[Fe(CN)_6]^{4-}$$

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

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

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

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + 4\,Ag^+ \rightleftarrows Ag_4[Fe(CN)_6] \downarrow$$

netopljiv u razr. HNO_3 i NH_3, a topljiv u $Na_2S_2O_3$.

2. 3 kapi probe + 2 kapi $Zn(NO_3)_2$ (0,25 M) → bijeli talog

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + 2\,Zn^{2+} \rightleftarrows Zn_2[Fe(CN)_6] \downarrow$$

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

$$3\,[Fe(CN)_6]^{4-} + 4\,Fe^{3+} \rightleftarrows Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \downarrow$$

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

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + 3\,Hg^{2+} \rightleftarrows 3Hg(CN)_2 + Fe^{2+}$$

4.2.6. Reakcije identifikacije NO_2^- (NITRITNI ANION)

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

$$NO_2^- + Ag^+ \rightleftarrows AgNO_2 \downarrow$$

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) → smeđa mrlja

$$2\,NO_2^- + 2\,I^- + 4\,H^+ \rightleftarrows I_2 + NO \uparrow + 2\,H_2O$$

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

4.2.7. Reakcije identifikacije SCN^- (TIOCIJANATNI ANION)

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

$$SCN^- + Ag^+ \rightleftarrows AgSCN \downarrow$$

netopljiv u razr. HNO_3.

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

$$3\,SCN^- + \,Fe^{3+} \rightleftarrows Fe(SCN)_3$$

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 → poplavi. Hlađenjem prelazi u ružičastoljubičastu boju. Dodatkom 5-6 kapi acetona → intenzivno modro obojenje.

$$4\,SCN^- + \,Co^{2+} \rightleftarrows [Co(SCN)_4]^{2-}$$

4.2.8. Reakcije identifikacije $S_2O_3^{2-}$ (TIOSULFATNI ANION)

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

$$S_2O_3^{2-} + \,2\,Ag^+ \rightleftarrows Ag_2S_2O_3 \downarrow$$

stajanjem, a zagrijavanjem brže pocrni zbog hidrolize

$$Ag_2S_2O_3 + \,H_2O \rightleftarrows Ag_2S \downarrow \,+ SO_4^{2-} + \,2\,H^+$$

2. 3 kapi probe + 2 kapi $Ba(NO_3)_2$ (0,5 M) → bijeli talog

$$S_2O_3^{2-} + \,Ba^{2+} \rightleftarrows BaS_2O_3 \downarrow$$

4.2.9. Reakcije identifikacije Cl^- (KLORIDNI ANION)

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

$$Cl^- + \,Ag^+ \rightleftarrows AgCl \downarrow$$

topljiv u NH_3 i $Na_2S_2O_3$.

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 → razvijaju se bijele pare NH_4Cl.

$$Cl^- + \,H^+ \rightleftarrows HCl$$

$$HCl + \,NH_3 \rightleftarrows NH_4Cl$$

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) → svijetlo žuti sirasti talog

$$Br^- + Ag^+ \rightleftarrows AgBr \downarrow$$

netopljiv u razr. HNO_3, lako topljiv u $Na_2S_2O_3$ 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 →organski sloj se oboji žuto do smeđe.

$$2\,Br^- + Cl_2 \rightleftarrows Br_2 + 2\,Cl^-$$

4.2.11. Reakcije identifikacije I^- (JODIDNI ANION)

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

$$I^- + Ag^+ \rightleftarrows AgI \downarrow$$

netopljiv u HNO_3, i razr. NH_3, teško topljiv u konc. NH_3, a lako topljiv u $Na_2S_2O_3$.

2. 3 kapi probe + 1 kap $Pb(CH_3COO)_2$ (0,5 M) → žuti talog

$$2\,I^- + Pb^{2+} \rightleftarrows PbI_2 \downarrow$$

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 → organski sloj se oboji ljubičasto.

$$2\,I^- + Cl_2 \rightleftarrows I_2 + 2\,Cl^-$$

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

$$I_2 + 5\,Cl_2 + 6\,H_2O \rightleftarrows 2\,IO_3^- + 10\,Cl^- + 12\,H^+$$

4. 2 kapi probe + 2 kapi HCl (2 M) + malo krutog KNO_2 → pri vrhu epruvete razvijaju se smeđe pare zbog oksidacije NO u NO_2.

$$2\,I^- + 2\,NO_2^- + 4\,H^+ \rightleftarrows I_2 + 2\,NO\uparrow + 2\,H_2O$$

$$NO + \frac{1}{2}O_2 \rightleftarrows NO_2\uparrow$$



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

4.2.12. Reakcije identifikacije NO_3^- (NITRATNI ANION)

1. *Karakteristična reakcija*: 5 kapi probe + 3 kapi H_2SO_4 (3 M) + 5 kapi $FeSO_4$(0,5 M) + oprezno podliti po stjenkama koso nagnute epruvete konc. H_2SO_4 (5 kapi) → na dodirnoj plohi smeđi prsten

$$NO_3^- + 3\,Fe^{2+} + 4\,H^+ \rightleftarrows NO + 3\,Fe^{3+} + 2\,H_2O$$

$$NO + FeSO_4 \rightleftarrows (FeSO_4 \times NO)$$

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 → prisutni su acetat, formijat, citrat i tartarat

$$HCOONa + Ag^+ \rightleftarrows HCOOAg \downarrow + Na^+$$

$$4\ HCOOAg + O_2 \rightleftarrows 4\ CO_2 \uparrow + 4\ Ag^0 + 2\ H_2O$$

b) bijeli talog → prisutni su oksalat, benzoat i salicilat

$$C_2O_4^{2-} + 2\ Ag^+ \rightleftarrows Ag_2C_2O_4 \downarrow$$

$$C_6H_5COO^- + Ag^+ \rightleftarrows Ag(C_6H_5COO) \downarrow$$

$$C_6H_4(OH)COO^- + Ag^+ \rightleftarrows C_6H_4(OH)COOAg \downarrow$$

4.3.2. Reakcije s $FeCl_3$

1. 3 kapi probe + 1 kap $FeCl_3$:

a) crveno-smeđe obojenje → formijat

b) svijetlo crveno obojenje → acetat

c) blijedo ružičasti talog → benzoat

d) ljubičasti talog → salicilat

4.3.3. Reakcije identifikacije $HCOO^-$ (FORMIJAT)

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

$$8\ HCOO^- + 3\ Fe^{3+} + 2\ H_2O \rightleftarrows [Fe_3(HCOO)_6(OH)_2]^+ + 2\ HCOOH$$

$$[Fe_3(HCOO)_6(OH)_2]^+ + 4\ H_2O \rightleftarrows 3\ Fe(OH)_2HCOO \downarrow + 3\ HCOOH + H^+$$

Reakciju smetaju: acetati, benzoati i salicilati.

2. 20 kapi probe + 1 kap H_2SO_4 (1 M) + 1 kap $KMnO_4$ (0,05 M) → 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) → zagrijati (izluči se bijeli talog).

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

$$HCOO^- + 2\,HgCl_2 \rightleftarrows Hg_2Cl_2 \downarrow + CO_2 \uparrow + 2\,Cl^- + H^+$$

$$Hg_2Cl_2 + 2\,NH_3 \rightleftarrows HgNH_2Cl \downarrow + Hg^0 \downarrow + NH_4Cl$$

4.3.4. Reakcije identifikacije CH_3COO^- (ACETAT)

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

$$8\,CH_3COO^- + 3\,Fe^{3+} + 2\,H_2O \rightleftarrows [Fe_3(CH_3COO)_6(OH)_2]^+ + 2\,CH_3COOH$$

Zagrijavanjem se istaloži crvenosmeđi bazični acetat.

$$[Fe_3(CH_3COO)_6(OH)_2]^+ + 4\,H_2O \rightleftarrows 3\,Fe(OH)_2CH_3COO \downarrow + 3\,CH_3COOH + H^+$$

Reakciju smetaju: formijati, benzoati i salicilati.

4.3.5. Reakcije identifikacije $C_2O_4^{2-}$ (OKSALAT)

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

$$C_2O_4^{2-} + Ca^{2+} \rightleftarrows CaC_2O_4 \downarrow$$

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

2. *Karakteristična reakcija*: 1 kap probe + 2-3 kapi $Cu(NO_3)_2$ (2%) → svijetlo modar talog

$$C_2O_4^{2-} + Cu^{2+} \rightleftarrows CuC_2O_4 \downarrow$$

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) → obezboji se

$$5\,C_2O_4^{2-} + 2\,MnO_4^- + 16\,H^+ \rightleftarrows 10\,CO_2 \uparrow + 2\,Mn^{2+} + 8\,H_2O$$

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

$$C_4H_4O_6^{2-} + Ca^{2+} \rightleftarrows CaC_4H_4O_6 \downarrow$$

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

$$2\ Na_3C_6H_5O_7 + 3\ Ba^{2+} \rightleftarrows Ba_3(C_6H_5O_7)_2 \downarrow + 6\ Na^+$$

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) → zagrijavanjem i mućkanjem blijedo žuta otopina.

Reakciju smetaju: formijat, oksalat, tartarat i salicilat.

4.3.8. Reakcije identifikacije $C_6H_5COO^-$ (BENZOAT)

1. *Karakteristična reakcija*: 3 kapi probe $C_6H_5COO^-$ + 1 kap $FeCl_3$ (0,2 M) → blijedo ružičast talog

$$3\ C_6H_5COO^- + Fe^{3+} \rightleftarrows Fe(C_6H_5COO)_3 \downarrow$$

Reakciju smetaju: formijat, citrat, acetat i salicilat.

2. 1 kap probe + 1 kap $Cu(NO_3)_2$ (2%) → svijetlo modar talog

$$2\ C_6H_5COO^- + Cu^{2+} \rightleftarrows (C_6H_5COO)_2Cu \downarrow$$

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

3. 2 kapi probe + 5 kapi $Ca(NO_3)_2$ (0,5 M) → mućkanjem (1-2 minute) → bijeli talog

$$2\ C_6H_5COO^- + Ca^{2+} \rightleftarrows Ca(C_6H_5COO)_2 \downarrow$$

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

4.3.9. Reakcije identifikacije $C_6H_4(OH)COO^-$ (SALICILAT)

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

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

$$3\ C_6H_4(OH)COO^- + Fe^{3+} + 3\ Na^+ \rightleftarrows Fe[C_6H_4(O)COONa]_3 \downarrow + 3\ H^+$$

Reakciju smetaju: formijat, acetat i benzoat.

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

Reakciju smeta: benzoat.

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

4.4. Semimikro odjeljivanje i dokazivanje anorganskih iona u smjesama

4.4.1. Odjeljivanje kationa I-VI skupine

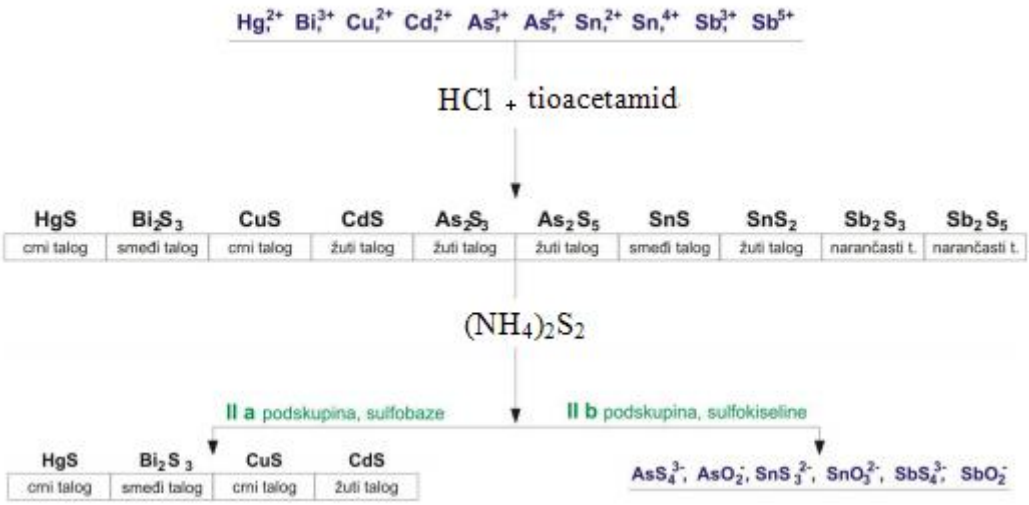
Kationе dijelimo na šest analitičkih skupina na temelju njihova taloženja sa skupinskim taložnim reagensom koji katione izdvaja iz otopine u obliku teško topljivog taloga. Skupine kationa se odijele taloženjem zajedničkim taložnim reagensom a potom se unutar skupine svaki kation posebno odijeli i dokaže 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 $(NH_4)_2S_2$ 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 $(NH_4)_2S_2$ uz zagrijavanje na kipućoj 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)

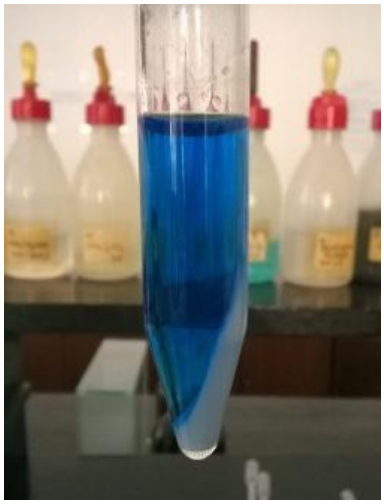
4.4.1.1.1. Odjeljivanje i dokazivanje kationa II.a podskupine: Hg^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}

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 spremiti 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.



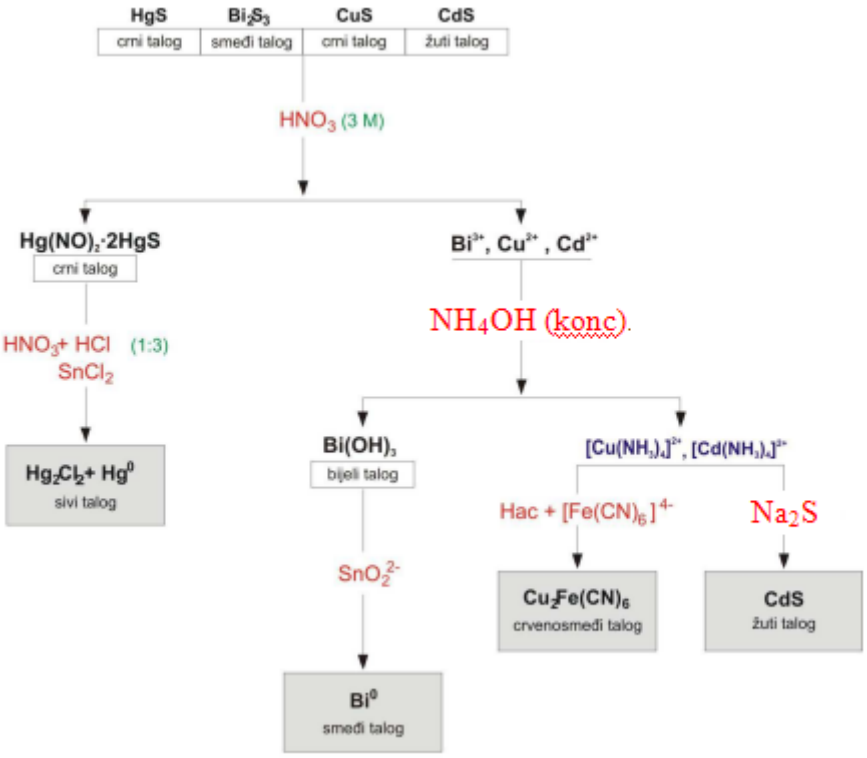
Slika 13. Odjeljivanje Bi^{3+} iz smjese kationa II.a podskupine (privatni album)

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 $K_4[Fe(CN)_6]$ (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)

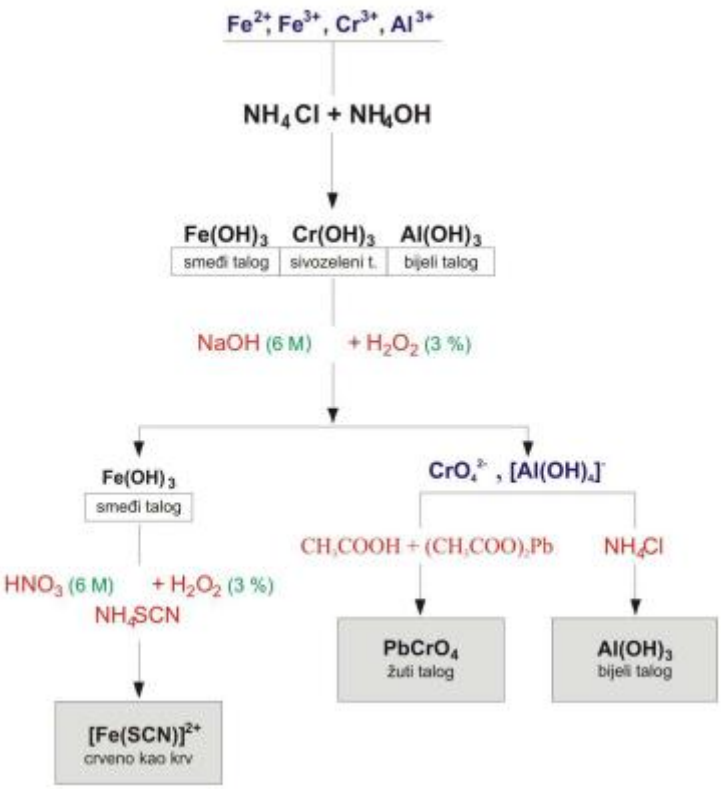
4.4.1.2. Odjeljivanje kationa III. skupine

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 $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ i $Fe(OH)_3$.

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 $Fe(OH)_3$, a centrifugat $[Al(OH)_4]^-$ i CrO_4^{2-}. Talog hidroksida željeza otopi se u 6 kapi HCl (6M) i izvode reakcije identifikacije Fe(III) iona s $K_4[Fe(CN)_6]$ (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 $(NH_4)_2CO_3$ (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.

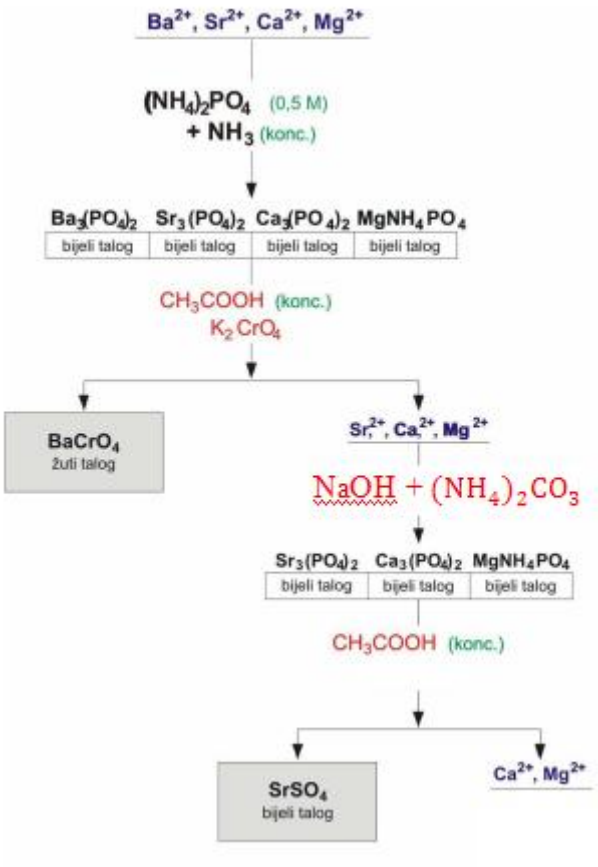
Odjeljivanje i dokazivanje barija (Ba^{2+})

U otopinu dodati par kristala CH_3COONa, razrijediti s H_2O dest. na 2 mL, zagrijati, dokapavati $K_2Cr_2O_7$ (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 $(NH_4)_2CO_3$ (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.) → bijeli kristalinični 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.
- ValcárcelM. 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.

Thesisincludes: 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.