Prilagodba propisa za odjeljivanje i dokazivanje anorganskih kationa u smjesama temeljeno na klasičnom postupku selektivnog taloženja i otapanja

Lučić, Ivana

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:163:945926

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

Ivana Lučić

Prilagodba propisa za odjeljivanje i dokazivanje anorganskih kationa u smjesama temeljeno na klasičnom postupku 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.

Zahvaljujem svojoj mentorici, doc. dr. sc. Suzani Inić, na strpljenju, stručnom vodstvu i pomoći tijekom izrade diplomskog rada.

Zahvaljujem roditeljima, obitelji i prijateljima na bezgraničnoj podršci, pomoći i razumijevanju tijekom studija.

Sadržaj

1. Uvod ... 1
1.1. Definicija, osnovni pojmovi i primjena analitičke kemije ... 1
1.2. Analitički proces i postupci ... 2
1.4. Kvantitativna kemijska analiza ... 6
2. Obrazloženje teme ... 8
3. Materijali i metode ... 9
3.1. Materijali ... 9
3.1.1. Kemikalije ... 9
3.1.2. Oprema i pribor: ... 10
3.2. Metode ... 11
3.2.1. Semimikrotehnika ... 11
3.2.2. Mikroreakcija kapi ... 11
3.2.3. Bojenje plamena ... 11
3.2.4. Fluorescencija ... 11
4.1.1. Stvaranje kompleksa s ionskim monodentatnim ligandima ... 12
4.1.2. Stvaranje kompleksa s neutralnim monodentatnim ligandima ... 13
Pokusi: ... 15
4.2. Reakcije fluorescencije ... 18
4.3. Reakcije uz razvijanje plinova, lako hlapljivih i mirisnih produkata ... 19
4.4. Reakcije bojenja plamena ... 19
4.5. Maskiranje ... 22
4.6. Demaskiranje ... 25
4.7. Redoks - reakcije ... 27
4.7.1 Disproporcioniranje ... 30
4.8. Kiselo – bazne ravnoteže ... 31
4.8.1.Hidroliza ... 33
4.8.2.pH indikatori ... 35
4.8.3. Uloga pufer otopina ... 38
4.8.4. Amfoternost ... 40
4.9. Ispitivanje topljivosti anorganskih soli ... 42
4.10. Dokazivanje prisutnosti funkcionalnih skupina u organskim spojevima ... 59
4.10.1. Reakcije identifikacije alkohola ... 59
4.10.2. Reakcije identifikacije aldehida i ketona ... 61
4.10.3. Reakcije identifikacije aromatskih kiselina ... 61

4.10.4. Urea 63
4.11. Semimikro odjeljivanje i identifikacija anorganskih iona u smjesama 64
4.10.1. Odjeljivanje i dokazivanje kationa I i IV analitičke skupine 64
4.11.2. Odjeljivanje i dokazivanje kationa III, V i VI analitičke skupine 68
5. Zaključci 72
6. Literatura 73
7. Sažetak 74

1. Uvod

1.1. Definicija, osnovni pojmovi i primjena analitičke kemije

Analitička kemija predstavlja znanost o metodama za određivanje sastava tvari (*Generalić i Krka, 2011*). Sama riječ analitika (grč. *analiyis*) znači rastavljanje, raščlanjivanje cjeline na sastavne dijelove. (*Luterotti, 2011*). Analitička kemija obuhvaća dva velika područja: kvalitativnu analizu i kvantitativnu analizu. Kvalitativnom analizom se dobivaju informacije o kemijskom identitetu sastojka, odnosno analita u uzorku, a kvantitativna analiza daje brojčane podatke o količini analita u uzorku. Prije izvođenja kvantitativne analize potrebni su kvalitativni podaci (*Generalić i Krka,2011)*. Dakle, kvalitativna kemijska analiza prethodi kvantitativnoj (*Luterotti, 2011*). Postupci i metode kvalitativne i kvantitativne analize razvijali su se, uglavnom, temeljem ispitivanja kemijskih reakcija različitih iona, prvenstveno u otopinama, najčešće vodenim otopinama. Pri tome se prati, ne samo sastav polaznih i nastalih vrsta, već i kvantitativni odnosi tijekom reakcija (*Generalić i Krka,2011)*. U kvalitativnoj analizi tj. kod utvrđivanja prisutnosti nekog sastojka u ispitivanoj tvari (materijalu), obično se upotrebljava pojam „dokazivanje“ , a u kvantitativnoj analizi se koristi pojam „određivanje“ (*Luterotti, 2011)*.

Primjena analitičke kemije veoma je raširena. U industriji se koristi za kontrolu sirovina, međuprodukata tokom tehnološkog procesa i kvalitete konačnog proizvoda. U farmaciji je na primjer, važna pri identifikaciji, kontroli kakvoće, čistoće, valjanosti djelatnih i pomoćnih tvari u lijekovima. U prehranbenoj industiriji i ekologiji nalazimo je u kontroli kakvoće hrane, onečišćenja u hrani, vodi, zraku ili tlu. U biomedicini je uključena u postavljanje dijagnoze, prognoze i terapije. Njenu primjenu nalazimo i u toksikologiji, forenzici, arheologiji i u mnogim drugim različitim područjima (*Luterotti, 2011*).

Analitička kemija, u užem smislu, bavi se analizom anorganskih tvari, dok se u širem smislu uz anorganske bavi analizom i organskih tvari. Anorganska i organska analiza su povezane i međusobno se isprepliću jer mnogi organski reagensi služe u anorganskoj analizi i obratno (*Eškinja i Šoljić, 1984*).

1.2. Analitički proces i postupci

Svaki analitički proces započinje studijom porijekla uzorka, planom analize i izborom metode rada, a završava obradom dobivenih podataka i njihovom interpretacijom (*Luterotti, 2011*). Uzorak je tvar dobivena za analizu (*Eškinja i Šoljić, 1984*). Odabir metode rada jako ovisi o prirodi uzorka (porijeklo, agregatno stanje, koncentracija, vrsta materijala), o odnosu analita i matrice u uzorku s obzirom na kemijsku strukturu i kvantitativan udio u uzorku, vrijeme prikladno za analizu, tražena ispravnost analize i količina uzorka poslanog na analizu. Ponekad je potrebno modificirati odabranu metodu da bi se zadovoljili navedeni zahtjevi.

I kvalitativna i kvantitativna kemijska analiza mogu se podijeliti u 6 faza:

1) Postavljanje analitičkog zadatka.

2) Izbor prikladne metode. Pri tome je važna količina uzorka, izvedbene značajke, trajanje i cijena analize. Odabrana metoda mora biti validirana, odnosno za tu metodu moraju sve izvedbene značajke biti poznate (osjetljivost, preciznost, ispravnost, granica dokazivanja, granica određivanja, selektivnost, otpornost i/ili izdržljivost).

3) Uzorkovanje. Pravilno uzimanje uzorka je temelj valjane analize. Uzorak mora biti reprezentativan, tj. mora biti uzet iz cjelovite mase.

4) Priprema uzorka za analizu. Uzorak je često potrebno podvrgnuti postupcima predobradbe prije same analize. Na primjer, čvrsti uzorak je potrebno usitniti u fini prah u tarioniku ili ga otopiti, raščiniti, ekstrahirati, razrijediti ili provesti postupak odjeljivanja analita od matrice ako se u matrici nalaze tvari koje bi mogle smetati tijekom analize.

5) Mjerenje analitičkog signala koje uključuje mjerenje različitih veličina, na primjer mjerenje apsorbancije, indeksa loma, provodljivosti...

6) Interpretacija analitičke informacije i procjena rezultata mjerenja: utvrđivanje sastava uzorka, odnosno izračunavanje koncentracije analita čine završnu fazu analitičkog procesa (*Luterotti, 2011*).

1.3. Kvalitativna kemijska analiza

Kvalitativna kemijska analiza se temelji na poznavanju i praćenju fizikalnih svojstava (na primjer: topljivosti, obojenosti, oblika kristala, hlapljivosti, sublimacije itd.) ispitivanih supstancija, te promatranju promjena koje nastaju kemijskim reakcijama (promjena boje, nastajnje taloga, razvijanje plinova, hidroliza, stvaranje kompleksa itd.) (*Kodrnja i sur., 2006*). Kemijska reakcija nastaje interakcijom analita i reagensa koji daju određeni rezultat interakcije. Taj rezultat se javlja kao analitički signal, npr. kao promjena boje.

$$\text{analit} + \text{reagens} \rightarrow \text{rezultat interakcije}$$

Reagens je sredstvo koje pobuđuje određene promjene u uzorku, on može biti fizički (kvanti zračenja), kemijski (anorganski, organski spoj ili smjesa spojeva), ili biološki (enzimi, stanice, organeli), te može biti prisutan u bilo kojem agregatnom stanju (*Luterotti, 2011*).

Ovisno o tome koja se promjena promatra, kemijske reakcije se mogu podijeliti prema 2 kriterija:

Prvi kriterij se odnosi na medij u kojem se reakcije izvode. Prema njemu se razlikuju:

a) *Reakcije mokrim putem*. One se odvijaju u otopinama pri čemu može doći do promjene boje, nastajanja taloga ili razvijanja plinova.

b) *Reakcije suhim putem.* Ove se reakcije obično izvode kao tzv. predispitivanja kod ispitivanja čistoće taloga ili minerala, a među njima spadaju reakcije bojenja plamena, sublimacije, promatranje hlapljivosti, taljenje, te ponašanje pri oksidaciji ili redukciji.

Drugi kriterij za podjelu kemijskih reakcija je promjena oksidacijskog stanja:

a) *Reakcije metateze*. To su sve reakcije kod kojih ne dolazi do promjene oksidacijskog stanja. Ovdje spadaju reakcije stvaranja teško topljivih produkata, kompleksnih vrsta itd.

b) *Redoks reakcije*. Tu spadaju sve reakcije kod kojih dolazi do promjene oksidacijskog stanja reaktanata, odnosno do oksidacije i redukcije (*Kodrnja i sur., 2006*).

Za izvođenje kvalitativne kemijske analize može se koristiti više različitih tehnika, ovisno o količini uzorka i reagensa, laboratorijskom priboru te primijenjenoj tehnici rada. Ovisno o količini, masi uzorka i reagensa, metode kvalitativne analize mogu biti:

• Makro (gramske): masa uzorka iznosi 0,5 - 1 g odnosno oko 20 mL otopine (posuđe većeg volumena).

• Semimikro (centigramska): masa uzorka iznosi 0,01 - 0,1 g odnosno oko 1mL otopine (koriste se epruvete, kivete, ...).

• Mikro (miligramska): masa uzorka iznosi 0,001 - 0,01 g, a volumen oko 0,1 mL otopine (reakcije se izvode u jažicama i na satnim stakalcima).

• Ultramikro (mikrogramska): masa uzorka iznosi do 0,001 g, a volumen do 0,01 mL otopine (dokazne reakcije se prate mikroskopom).

Za rutinske analize najčešće se koriste makro i semimikro metode. Oštra granica između njih ne postoji, ali je broj operacija kod semimikro metode smanjen.

Semimikro tehnika ima određenu prednost koja je sadržana u:

a) smanjenoj količini potrebnih kemikalija i laboratorijskog pribora

b) većoj brzini izvođenja same analize, jer se radi s manjom količinom tvari, pa je za redovite postupke (filtriranje, centrifugiranje, ispiranje, uparavanje...) potrebno kraće vrijeme (*Generalić i Krka, 2011)*.

Kada se pristupa kvalitativnoj analizi nekog uzorka potrebno je sustavnim ispitivanjem ustanoviti koji bi kationi ili anioni mogli biti prisutni, pa se u tu svrhu najprije izvode *skupinske reakcije*. To su reakcije koje obuhvaćaju veći broj iona, te omogućavaju njihovo svrstavanje u analitičke skupine. Jako je važno da se kod izvođenja skupinskih reakcija drži određeni redosljed, tj. da se taloži po redu sa skupinskim reagensom za I, II, III, IV i V analitičku skupinu da se izbjegne pogrešno zaključivanje o prisutnim ionima, jer skupinski reagens više skupine obično reagira i s ionima niže skupine.

Ovisno o skupinskim reagensima koji se primijenjuju za odjeljivanje iona kationi i anioni su podijeljeni u analitičke skupine:

Tablica1. Analitičke skupine kationa

Skupina	Kationi	Značajka skupine	Skupinski reagens	Zajednički ion
I.	Pb^{2+}, Hg_2^{2+}, Ag^+	taložе se kao kloridi	razrijeđena HCl	Cl^-
II.	Hg^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, As^{3+}, As^{5+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}	**II. a** sulfidi netopljivi u KOH (Hg^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+})	CH_3CSNH_2 uz HCl	S^{2-}
		II. b sulfidi topljivi u KOH (As^{3+}, As^{5+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, Sb^{3+}, Sb^{5+})		
III.	Fe^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+}	taložе se kao hidroksidi	$NH_4OH + NH_4Cl$	OH^-
IV.	Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}	taložе se kao sulfidi	$(NH_4)_2S$	S^{2-}
V.	Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}	taložе se kao karbonati	$(NH_4)_2CO_3$	CO_3^{2-}
VI.	Na^+, K^+, NH_4^+	nema zajedničkog taložnog reagensa	nema reagensa	–

(preuzeto sa http://www.periodni.com/download/analiticka_kemija_2011.pdf i prilagođeno)

Tablica 2. Analitičke skupine aniona

Skupina	Skupinski reagens	Anioni
I.	$Ca(NO_3)_2$ ili $Ca(CH_3COO)_2$	$C_2O_4^{2-}$, F^-, $C_4H_4O_6^{2-}$, BO_2^-, SO_3^{2-}, AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}, PO_4^{3-}, CO_3^{2-}
II.	$Ba(NO_3)_2$ ili $Ba(CH_3COO)_2$	SO_4^{2-}, IO_3^-, CrO_4^{2-}
III.	$Zn(NO_3)_2$ ili $Zn(CH_3COO)_2$	S^{2-}, CN^-, $Fe(CN)_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$
IV.	$AgNO_3$ ili $AgCH_3COO$	SCN^-, $S_2O_3^{2-}$, Cl^-, Br^-, I^-
V.	nema skupinskog reagensa	NO_2^- NO_3^-, CH_3COO^-, BrO_3^-

(preuzeto sa http://www.periodni.com/download/analiticka_kemija_2011.pdf i prilagođeno)

Nakon što se skupinskim reagensom ustanovi kojoj skupini pripada ispitivani ion, pristupa se izvođenju *interskupinskih i podskupinskih reakcija* kojima se može metodom eliminacije izdvojiti manji broj prisutnih iona.

Za konačnu identifikaciju (dokazivanje) iona primijenjuju se selektivne i specifične reakcije. *Selektivne reakcije* su one koje obuhvaćaju ograničen broj iona, a obično se izvode sa organskim reagensima. Zbog prisutnosti određenih atomskih skupina u molekuli reagensa mogu s nekim elementima stvarati talog, a s drugima pod istim uvjetima topljive obojene komplekse. Selektivnost reakcije može se povećati promjenom temperature ili pH medija, otapala, dodatkom maskirajućeg agensa, katalizatora, valencije atoma itd. *Specifične reakcije* su one kod kojih reagens u strogo definiranim uvjetima reagira samo s jednim ionom i takvih reakcija je vrlo malo. U specifične reakcije ubrajamo one uz nastajanje plinova npr. NH_3, CO_2. Ako neku selektivnu reakciju izvodimo pod točno određenim uvjetima ona može postati specifična (*Kodrnja i sur., 2006*).

1.4. Kvantitativna kemijska analiza

Kvantitativnom kemijskom analizom se određuju količine u kojima su pojedine jednostavnije vrste ili elementi zastupljeni u nekoj složenoj smjesi (*Generalić i Krka, 2011)*. Dvije su vrste mjerenja kojima se dobivaju rezultati kvantitativne kemijske analize: jedno je mjerenje mase ili volumena uzorka za analizu, a drugo je mjerenje nekog svojstva koje je proporcionalno količini analita u ispitivanom uzorku. Kvantitativne analitičke metode se najjednostavnije dijele na: gravimetrijske metode, volumetrijske metode, elektroanalitičke metode i spektroskopske metode (*Skoog i sur., 1999).*

Gravimetrijske metode se temelje na mjerenju mase tvari koja se tijekom analize izdvaja u obliku teško topljivog taloga poznatog kemijskog sastava. Iz mase dobivenog taloga i uz poznavanje stehiometrije kemijske reakcije, moguće je izračunati količinu tražene komponente.

Volumetrijske metode su analitičke metode koje se temelje na mjerenju volumena dodanog reagensa. Određivanje se provodi na način da se otopini tvari koja se određuje dodaje otopina reagensa poznate koncentracije sve dok određivana tvar potpuno ne reagira s reagensom. Kod titracije se standardna otopina reagensa, postupno dodaje iz birete otopini titrirane tvari, sve dotle dok njena količina ne bude stehiometrijski ekvivalentna količini tvari koja se određuje.

Opisana operacija se naziva titracijom, dodavani reagens kojim se vrši titracija naziva se titrant, a titrirana tvar analitom. Zbog toga se volumetrijske metode analize nazivaju i titrimetrijske metode.

Ovisno o vrsti kemijske reakcije volumetrijske metode se temelje na:
1)reakcijama neutralizacije (acidimetrija, alkalimetrija)
2) redoks reakcijama (permanganometrija, jodometrija, ...)
3) reakcijama taloženja (argentometrija)
4) stvaranja kompleksa (kompleksometrija) (*Generalić i Krka, 2011)*.

Elektroanalitičke metode temelje se na mjerenju električnih svojstava kao što su potencijal, jakost struje, otpor i količina elektriciteta.

Spektroskopske metode mjere interakcije između elektromagnetskog zračenja i atoma ili molekula analita, ili mjere zračenje koje analit emitira.

Treba spomenuti i skupinu različitih metoda koje se temelje na mjerenju svojstava kao što su odnos mase prema naboju (masena spektrometrija), brzina radioaktivnog raspada, toplina reakcije, brzina reakcije, termička vodljivost, optička aktivnost i indeks loma (*Skoog i sur., 1999).*

2. Obrazloženje teme

Kvalitativnom kemijskom analizom se utvrđuje prisutnost pojedinog sastojka u ispitivanom uzorku i u pravilu prethodi kvantitativnoj kemijskoj analizi koja daje podatke o količini tvari u uzorku. Klasična kvalitativna analiza obuhvaća odjeljivanje anorganskih iona iz smjese metodom selektivnog taloženja i otapanja te njihovo dokazivanje u svrhu dobivanja informacija o identitetu pojedinih sastojaka u ispitivanom uzorku.

Cilj ovog diplomskog rada je opisati osnovne kemijske pojmove na kojima se temelji odjeljivanje i dokazivanje iona te prilagoditi propise izvođenja pokusa novim uvjetima rada u laboratoriju kako bi studentske vježbe koje se izvode na kolegiju Analitička kemija 1 bile što uspješnije.

3. Materijali i metode

3.1. Materijali

3.1.1. Kemikalije

Probe

0,25 M otopine kationa :
Ag^{+}, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Bi^{2+}, Cd^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Ba^{2+}, NH_4^{+}
0,25 M otopine aniona:
CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, CrO_4^{2-}, J^- , Br^- , SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-

Probe za reakcije ispitivanja topljivosti anorganskih soli.
0,25 M otopine: $Al_2(SO_4)_3$, $Pb(NO_3)_2$, $CdCl_2$, $MnSO_4$, $Zn(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$, $NiSO_4$, $SrCl_2$
Krute soli: $CdCO_3$, FeS

Probe za reakcije bojenja plamena.

0,25 M otopine: NaCl, KCl, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $CuCl_2$

Probe za reakcije kiselo-baznih ravnoteža.

0,25 M otopine: HCl, CH_3COOH

Proba acetatnog pufera (CH_3COOH / CH_3COONa) 0,25 M

Proba amonijačnog pufera (NH_4OH / NH_4Cl) 0,25 M

Probe za reakcije indetifikacije funkcionalnih skupina:

Etanol C_2H_5OH 0,25 M

Glicerol $OHCH_2CH(OH)CH_2OH$ 0,25 M

Aceton CH_3COCH_3 0,25 M

Benzojeva kiselina C_6H_5COOH 0,25 M

Krute probe:

Salicilna kiselina $C_6H_4(OH)COOH$

Urea H_2NCONH_2

Reagensi

HCl 2 M, HCl 6 M, KI 0,25 M, NH_4SCN 1 M, NaOH 2 M, NH_3 15M, α,α' – dipiridil, NH_4OH 2 M, Etilendiamin 10 % , H_2SO_4 3 M, Tiourea, kristalići, Na_2SO_4, krutina, Dimetilglioksim, Rubeanska kiselina (ditioksamid), Ditizon otopljen u CCl_4, HNO_3 0,4 M, Difenilkarbazid, Morin, Na_2CO_3 0,1 M, KSCN u acetonu, NaF, krutina, $SnCl_2$ 0,25 M,

NH_4OH 2 M, Na_2CO_3 , kruti, $KNaC_4H_4O_6$, Kloramin T, $CHCl_3$, $Na_2S_2O_3$ 0,5M, PAN, H_2O_2 30 % , EDTA 10 %, K_2CrO_4 0,25 M, $MgCl_2$ 20 % , CH_3COONH_4 30 % , HNO_3 6 M, Fe-čavlić, $KMnO_4$ 0,05 M, NH_4OH 6 M, H_2O dest., $(NH_4)_2S$, zasićeni, Metilno crvenilo, Bromtimol modrilo, CH_3COOH 1 M, HCl 0,1 M, NaOH 0,1 M, $K_2Cr_2O_7$ 0,125 M, CH_3COONa 1 M, NH_4Cl 2 M, Na_2CO_3 20 %, Na_2HPO_4 0,1 M, Alizarin S, $Ba(NO_3)_2$ 0,5 M, HNO_3 3 M, $Pb(CH_3COOH)_2$ 0,5 M, NaOH 6 M, CH_3COONH_4 3 M, H_2SO_4 konc., HCl 12 M, konc., Na_2S 0,5 M, HNO_3 16 M, konc., $FeSO_4$ 0,5 M, Tioacetamid 1 M, Acetatni pufer pH=5, PAR, Amilni alkohol, $AgNO_3$ 0,1 M, CH_3COOH 6 M, PbO_2 , krutina, $(NH_4)_2CO_3$ 1 M, $K_4[Fe(CN)_6]$ 0,05 M, $K_3[Fe(CN)_6]$ 0,25 M, H_2SO_4 1 M, $(NH_4)_2C_2O_4$ 0,25 M, Etanol, $(NH_4)_2SO_4$ 0,25 M, $Pb(NO_3)_2$ 0,25 M, $KClO_3$ 0,5 M, $(NH_4)_2SO_4$ (0,2 M), $(NH_4)_2C_2O_4$ 0,1 M, $ZnUO_2$-acetat 0,25 M, CH_3COONa, kristalići, $FeCl_3$ 0,2 M, I_2, Fehling I ($CuSO_4$ 7 %), Fenolftalein, $Na_2B_4O_7$ 0,25 M, $HClO_4$ (10 %).

Indikatorski papiri:
Crveni lakmus papir
Fenolftalein papir
Plavi lakmus papir

3.1.2. Oprema i pribor:

Kvalitativni filter papir
Kvantitativni filter papir
Univerzalna UV-lampa „Camag“ Muttenz- Schweiz (29 200, 220V~ , 50 Hz, 254-266 nm)
Centrifuga: „EBA 20“ Hettich Zentrifugen
Lijevak
Epruvete od 5 ml , 10 ml
Stakleni štapić
Kivete za centrifugu od 5 ml
Laboratorijke 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. Semimikrotehnika

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 i sur., 2006*).

3.2.3. Bojenje plamena

Reakcije bojenja plamena izvodile su se s otopinama kloridnih soli.

3.2.4. Fluorescencija

Reakcija nastajanja fluorescentnog produkta promatrala se pomoću univerzalne UV- lampe.

4. Rasprava i rezultati

4.1. Reakcije kompleksacije

Vrste kemijskih reakcija u kojima se mijenjaju ligandi, odnosno koordinacijski broj reaktanata su reakcije kompleksacije (*Filipović i Lipanović, 1995*). U takvim reakcijama se stvaraju kompleksni spojevi (kompleksi), koji se sastoje od središnjeg iona i liganda. Središnji atom ili koordinacijski centar je obično metalni ion i to pozitivna čestica, a ligandi su skupine koje okružuju središnji atom, obično anioni ili molekule s izraženim polarnim karakterom. Središnji metalni ion spada u prijelazne i unutar prijelazne elemente koji nemaju popunjene s-, p-, d- ili f- orbitale, te ih reakcijama kompleksacije popunjavaju elektronskim parovima funkcionalnih skupina liganada dok ne poprime konfiguraciju plemenitog plina. Između metala i liganda nastaje polarna kovalentna veza u kojoj oba elektrona daje ligand, a metal ih prima. Takva se veza još naziva i koordinativno-kovalentna veza, i ukoliko nastaje iz slobodnog elektronskog para označava se strelicom (*Luterotti, 2011*). Broj liganada koji se može kompleksno vezati s određenim metalnim ionom naziva se koordinacijski broj, on je svojstven svakom metalnom ionu. Ligandi koji sadrže samo jednu funkcionalnu skupinu tj. mogu zauzeti samo jedno koordinacijsko mjesto središnjeg iona, nazivaju se monodentatni, s dvije skupine bidentatni, a sa više funkcionalnih skupina multidentatni (*Kodrnja i sur., 2006*). Kompleksni spojevi imaju veliki značaj u analitičkoj kemiji, primijenjuju se za dokazivanja, određivanja, odjeljivanja, maskiranja i demaskiranja analita. Primjena kompleksa u reakcijama identifikacije u kvalitativnoj analitičkoj kemiji temelji se na njihovoj karakterističnoj i često intenzivnoj obojenosti. Kompleks apsorbira dio vidljivog spektra zbog toga što središnji ioni sadrže nesparene elektrone u d- ili f- orbitali (*Luterotti, 2011*).

4.1.1. Stvaranje kompleksa s ionskim monodentatnim ligandima

Monodentatni ionski ligandi obično najprije istalože metalni ion, a nastali talog se onda otopi u suvišku reagensa uz stvaranje kompleksa (*Kodrnja i sur., 2006*).

Pokusi:

1) 1 kap probe Pb^{2+} + 1 kap HCl (2 M): bijeli talog .

Dodati 13 kapi HCl (6 M): talog se otopi zbog nastalog kompleksa.

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

$$PbCl_2 + 2Cl^- \rightarrow [PbCl_4]^{2-}$$

2) 2 kapi probe Hg^{2+} + 1 kap KI (0,25 M): crveni talog.
Dodati 4 kapi KI: bezbojna otopina kompleksa.

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

$$HgJ_2 + 2I^- \rightarrow [HgI_4]^{2-}$$

3) 4 kapi probe Fe^{3+} + 1 kap NH_4SCN (1 M): tamno crveno obojenje kompleksa različitog sastava.

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftarrows [Fe(SCN)]^{2+}$$

$$[Fe(SCN)]^{2+} + SCN^- \rightleftarrows [Fe(SCN)_2]^+$$

$$[Fe(SCN)_2]^+ + SCN^- \rightleftarrows Fe(SCN)_3$$

$$Fe(SCN)_3 + SCN^- \rightleftarrows [Fe(SCN)_4]^-$$

4) 4 kapi probe Zn^{2+} + 1 kap NaOH (2 M): bijeli želatinozni talog.
Dodati 7 kapi NaOH: bezbojna otopina kompleksa.

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

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

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

4.1.2. Stvaranje kompleksa s neutralnim monodentatnim ligandima

Najčešće primjenjivani neutralni monodentatni ligand je NH_3. On može stvarati obojene ili neobojene komplekse, koji ovisno o koordinacijskom broju središnjeg iona sadrže dvije, četiri ili šest molekula NH_3 tj. nastaju di-, tetra- i heksa- amino kompleksi (*Kodrnja i sur., 2006*).

Pokusi:

1) 20 kapi probe Ag^+ + 1 kap NH_3 (15 M): smeđi talog.

Dodati 2 kapi NH_3: bezbojna otopina diamino kompleksa.

$$2Ag^+ + 2OH^- \rightleftarrows Ag_2(OH)_2 \downarrow \rightarrow Ag_2O \downarrow + H_2O$$

$$Ag_2O + 4NH_3 + H_2O \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]^+ + 2OH^-$$

2) 28 kapi probe Cu^{2+} + 1 kap NH_3 (15 M): svijetlo zeleni talog (bazična sol) na stijenkama uz azurno modru otopinu; dodati 1 kap NH_3, nastaje azurno modra otopina tetraamino kompleksa.

$$2Cu^{2+} + SO_4^{2-} + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow Cu_2(OH)_2SO_4 \downarrow + 2NH_4^+$$

$$Cu_2(OH)_2SO_4 + 6NH_3 + 2NH_4^+ \rightleftarrows 2[Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O$$

3) 20 kapi probe Ni^{2+} + 1 kap NH_3 (15 M): svijetlo modrozeleni talog.

Dodati 3 kapi NH_3: modra otopina heksaamino kompleksa.

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

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

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

4) 10 kapi probe Zn^{2+} + 1 kap NH_3 (15 M): bijeli talog.

Dodati 1 kap NH_3: bezbojna otopina tetraamino kompleksa.

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

$$Zn(OH)_2 + 4NH_3 \rightleftarrows [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$$

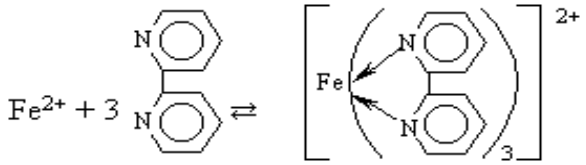
4.1.3. Stvaranje kompleksa s neutralnim bidentatnim ligandima

Bidentatni i multidentatni ligandi su organske molekule koje se tako vežu preko svojih funkcionalnih skupina na središnji ion da nastaju petero- i šesteročlani prsteni, za koje je

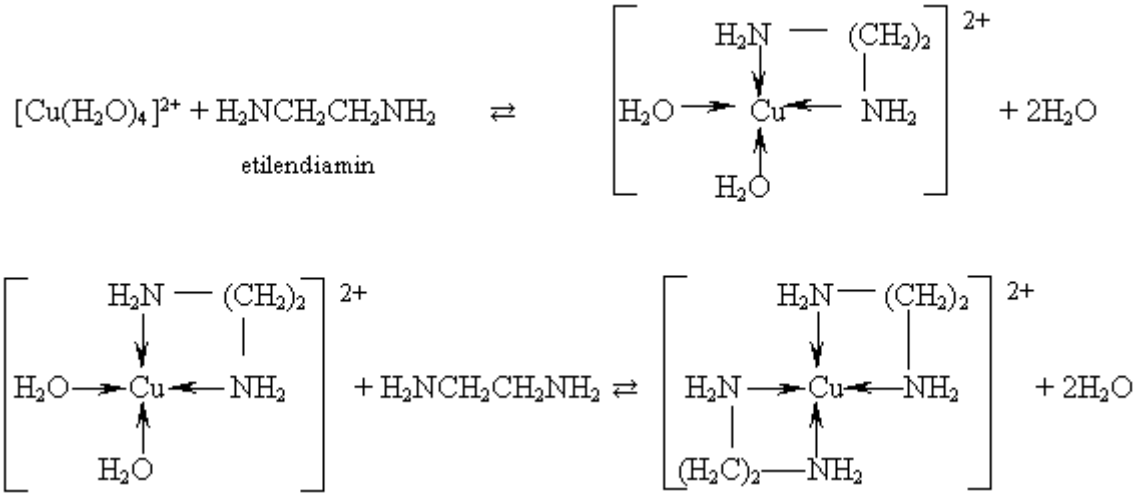
poznato da su najstabilniji, jer postoji najmanja napetost među kemijskim vezama. Ovi vrlo stabilni kompleksi sa zatvorenim prstenima nazivaju se kelati, jer je metalni ion „uklješten“ među ligandima (*Kodrnja i sur., 2006)*.

Pokusi:

1) 3 kapi probe Fe^{2+} + 2 kapi α,α' – dipiridila 2 kapi NH_4OH (2 M): narančasto – crvena obojena otopina kompleksa.



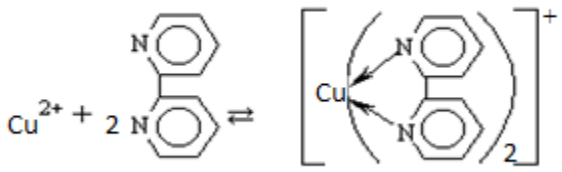
2) 3 kapi probe Cu^{2+} + 1 kap etilendiamina (10 %): tamno modra otopina kompleksa.



3) 3 kapi probe Bi^{3+} + 1 kap H_2SO_4 (3 M) + par kristala tiouree: intenzivno žuto obojena otopina kompleksa.

$$Bi^{3+} + nSC(NH_2)_2 \rightleftarrows \{Bi[SC(NH_2)_2]_n\}^{3+}$$

4) 5 kapi probe Cu^{2+} + malo krutog Na_2SO_3 , blago zagrijati : zelena otopina Cu(I)- soli , zaostaje smeđi talog; dodati 1 kap kapi α,α' – dipiridila: svijetlo modra boja otopine kompleksa.

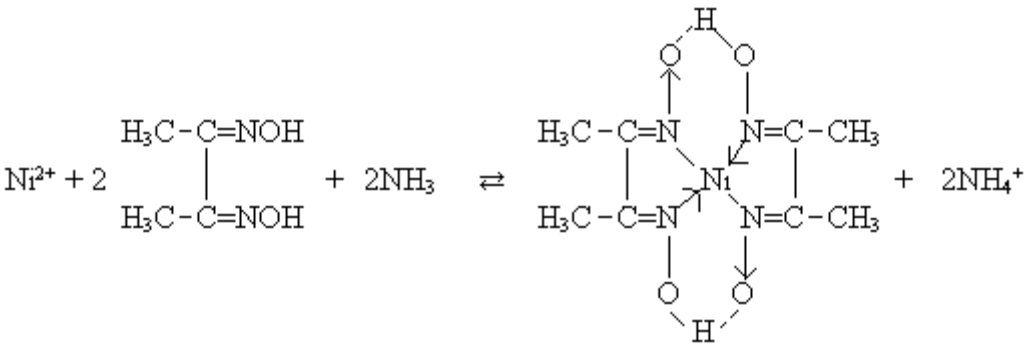


4.1.4. Stvaranje unutrašnjih kompleksnih soli

Unutrašnje kompleksne soli ili unutrašnji kompleksi su vrste kelata koji su električki neutralni zbog kompenzacije naboja središnjeg iona i liganda. Ligandi su obično velike molekule koje tako prostorno zaokruže metalni ion da nije moguća daljnja koordinacija ni hidratacija. Ovi su kompleksi obično vrlo teško topljivi u vodi, a dobro topljivi u organskim otapalima za razliku od nabijenih kelata koji su zbog ionizacije dobro topljivi u vodi *(Kodrnja i sur., 2006)*.

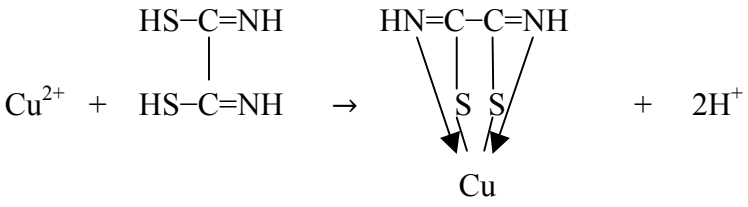
Pokusi:

1) 4 kapi probe Ni^{2+} + 2 kapi dimetilglioksima + 1 kap NH_3 (15 M): crveni talog.

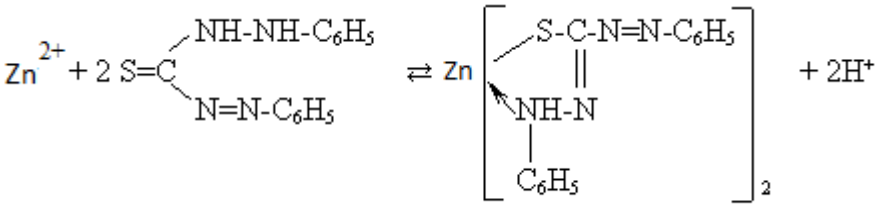


rezonantna struktura

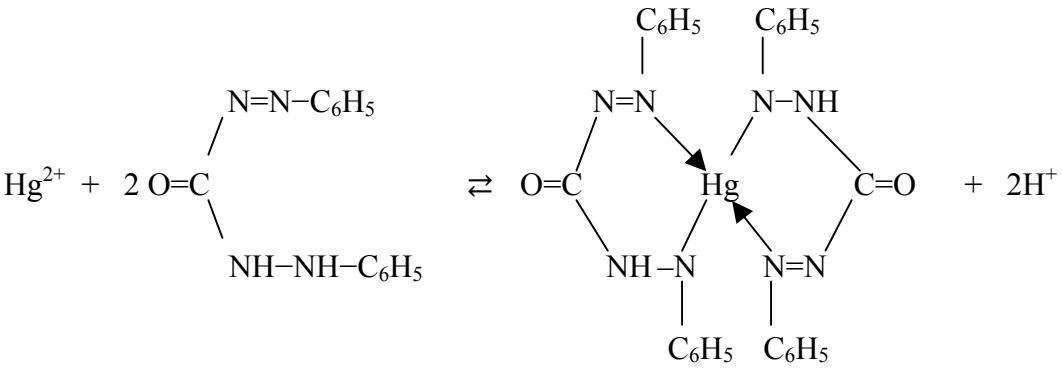
2) 5 kapi probe Cu^{2+} + 1 kap rubeanske kiseline (ditioksamid): maslinasto-zeleni do crni talog.



3) 5 kapi probe Zn^{2+} + 5 kapi ditizona otopljenog u CCl_4: crveno-smeđa boja organskog otapala (donji sloj).



4) 4 kapi probe Hg^{2+} + 1 kap HNO_3 (0,4 M) + 7 kapi difenilkarbazida: smeđe- crveni talog.



difenilkarbazon

(oksidacijski produkt difenilkarbazida)

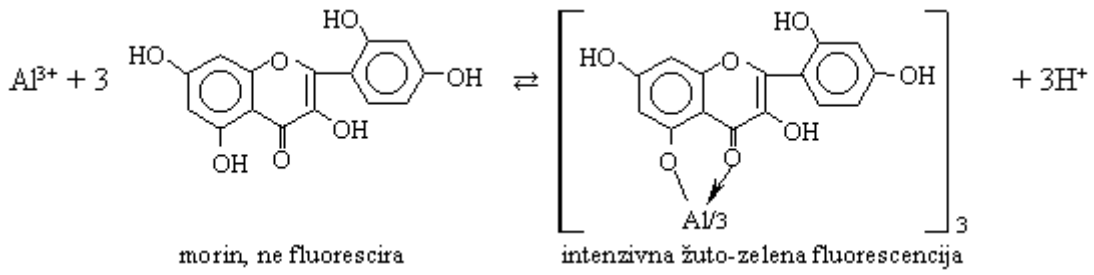
4.2. Reakcije fluorescencije

Djelovanjem ultraljubičastog zračenja na neke anorganske i organske supstancije može doći do pojave sekundarne emisije vidljivog svjetla, odnosno do fluorescencije, a boja emitiranog svjetla je obično karakteristična za dotičnu tvar (*Kodrnja i sur., 2006).* Apsorpcijom kvanta UV-svjetlosti molekula ili ion prelazi iz osnovnog singletnog stanja u pobuđeno singletno stanje gdje ostaje 10^{-8} sekundi i za to vrijeme izvodi gibanja translacije i rotacije pa se dio energije potroši. Zbog toga emitirano svjetlo ima veću λ, a manju energiju od upadnog. To je Stokes-ovo pravilo. Proces nezračeće (vibracijske) relaksacije traje 10^{-10} s, a zračenje se emitira nakon 10^{-8} do 10^{-6} s. Fluorescencija nastupa kada se molekula koja je ekscitirana do više titrajne razine singletnog pobuđenog stanja vraća izravno preko najniže titrajne razine na bilo koju titrajnu razinu osnovnog singletnog stanja i pri tome emitira višak energije u obliku svjetla fluorescencije (*Luterotti, 2011*).

Ovo svojstvo posjeduju anorganske tvari, neke kovine rijetkih zemalja, ioni uranila itd., a od organskih tvari ciklički spojevi koji imaju prstenastu planarnu strukturu i konjugirane dvostruke veze. Ovi uvjeti su često zadovoljeni kada organski spojevi stvaraju kelate s metalnim ionima, koji onda intenzivno fluoresciraju dajući osjetljive i specifične reakcije za dokazivanje pa i određivanje ovih elemenata. Pri izvođenju ovih reakcija treba voditi računa i o otapalu jer je često jakost fluorescencije za neke supstancije veća u alkoholu nego u vodenoj otopini. Reakcije fluorescencije se mogu izvoditi u epruveti, na satnom staklu ili najčešće na filterpapiru, a izazivanje i promatranje boje fluorescencije se provodi pod UV-svjetlom (*Kodrnja i sur., 2006)*.

Pokus:

1) Na kvantitativni filterpapir se kapne 2 kapi otopine morina i osuši. U sredinu kapnuti 1 kap probe Al^{3+} i osušiti. Pod UV-svjetlom vidi se zeleno-žuta fluorescencija.



4.3. Reakcije uz razvijanje plinova, lako hlapljivih i mirisnih produkata

Pri analizi iona koji većinom ne stvaraju teško topljive i karakteristične taloge često se u svrhu identifikacije primjenjuju reakcije uz razvijanje plinovitih i lakohlapljivih produkata. Obično su ove reakcije specifične. Stvoreni lako hlapljivi ili plinoviti produkt može se identificirati na temelju njegove karakteristične reakcije, boje, svojstva ili mirisa (*Kodrnja i sur., 2006)*.

Pokusi:

1) Oko 1 ml probe (18 kapi) NH_4^+ + 2 kapi NaOH (2 M), dobro obrisati rub epruvete. Iznad otvora staviti konveksnu stranu satnog stakla na kojoj se nalazi navlaženi crveni lakmus papir. Blagim zagrijavanjem epruvete lakmus papir poplavi od razvijenog amonijaka.

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

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4OH \text{ (reagira lužnato)}$$

2) Oko 1 ml probe (18 kapi) CO_3^{2-} + 4 kapi HCl (2 M). Iznad otvora epruvete staviti konveksnu stranu satnog stakla s fenolftalein papirom natopljenim s Na_2CO_3 (0,1 M). Fenolftalein papir se ljubičasto oboji jer Na_2CO_3 reagira lužnato. Laganim zagrijavanjem izlaze mjehurići CO_2 zbog čega papir izgubi boju jer nastaje $NaHCO_3$.

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows H_2CO_3 \rightarrow CO_2 \uparrow + H_2O$$

$$CO_2 + Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow 2\ NaHCO_3 \text{ (reagira kiselo)}$$

4.4. Reakcije bojenja plamena

Reakcije bojenja plamena služe dokazivanju alkalijskih i zemnoalkalijskih elemenata odnosno kationa V i VI analitičke skupine (*Luterotti, 2011*). Lako hlapljivi kloridi i nitrati alkalijskih i zemnoalkalijskih metala lako se prevode u pobuđeno stanje temperaturom plamena Bunsenovog plamenika (*Kodrnja i sur., 2006)*., te boje oksidacijski (bezbojni) dio plamena karakterističnom bojom. Kad atom ili ion primi energiju, npr. toplinsku, on prelazi u više energetsko stanje E_p, nakon 10^{-8} s vraća se u osnovno energetsko stanje E_0 i pri tome emitira monokromatsko svjetlo frekvencije izravno proporcionalne razlici energija ovih dvaju energetskih razina.

$$\Delta E = E_p - E_0 = h\nu; \qquad \nu = c/\lambda$$

h (Planckova konstanta) = 6.63×10^{-34} J s
c (brzina svjetlosti) = 3.00×10^{8} m s^{-1}

Npr.: $K^+Cl^- \xrightarrow{disoc} K^o + Cl^o$

$K^o + E_T \rightarrow K^{o*}$ apsorpcija toplinske energije

$K^{o*} \rightarrow K^o + h\nu$ emisija monokromatskog svjetla

Pri povratku u E_0 emitira se ljubičasta svjetlost (λ = 404 nm) u prisustvu kalija, a u prisustvu natrija žuta D-linija (λ= 589 nm) (*Luterotti, 2011*).

$$\underset{\text{čvrsti uzorak ili otopina}}{Na^+Cl^-} \xrightarrow{disoc.} \underbrace{Na^o + Cl^o}_{\text{plin}}$$

$$Na^o + E_T \rightarrow Na^{o*}$$

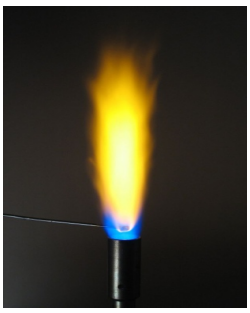
$$Na^{o*} \rightarrow Na^o + h\nu$$

Ispitivana supstancija unese se u bezbojni dio plinskog plamena pomoću platinske žice, grafitnog štapića ili uske trake filterpapira dobro natopljene otopinom dotične lako hlapljive soli (*Kodrnja i sur., 2006)*.

U laboratoriju Zavoda za analitičku kemiju, reakcija se izvodi s 1 cm široko izrezanom trakom filter papira koji se dobro namoči u lako hlapljivu otopinu klorida alkalijske ili zemnoalkalijske soli i unese u donji dio bezbojnog plamena. Plamen se oboji bojom koja odgovara dokazivnom ionu.

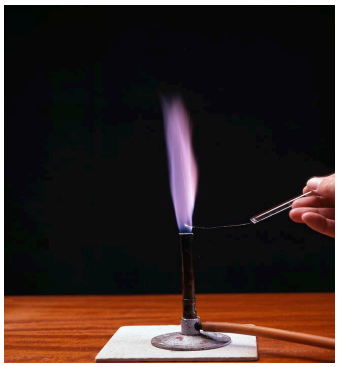
Pokusi:

1) 1 ml probe NaCl- uroniti filterpapir: plamen se oboji intenzivno žuto (slika1).



Slika 1: Bojenje oksidacijskog dijela plamena natrijem (preuzeto sa https://www.google.hr/search?q=flame... i prilagođeno)

2) 1 ml probe KCl - uroniti filterpapir: plamen se oboji svijetlo ljubičasto (slika 2).



Slika 2: Bojenje oksidacijskog dijela plamena kalijem (preuzeto sa https://www.google.hr/search?tbm=isch&q=flame... i prilagođeno)

3) 1 ml probe $CaCl_2$ - uroniti filterpapir: plamen se oboji narančasto – crveno (slika3).

Slika 3: Bojenje oksidacijskog dijela plamena kalcijem (preuzeto s https://www.google.hr/search?tbm=isch&q=flame... i prilagođeno)

4) 1 ml probe $SrCl_2$ - uroniti filterpapir: plamen se oboji izrazito crveno (slika 4).

Slika 4: Bojenje oksidacijskog dijela plamena stroncijem (preuzeto s https://www.google.hr/search?tbm=isch&q=flame... i prilagođeno)

5) 1 ml probe $BaCl_2$ - uroniti filterpapir: plamen se oboji žuto – zeleno (slika 5).

Slika 5: Bojenje oksidacijskog dijela plamena barijem (preuzeto s https://www.google.hr/search?tbm=isch&q=flame... i prilagođeno)

6) 1 ml probe $CuCl_2$ - uroniti filterpapir: plamen se oboji zeleno (slika 6).

Slika 6: Bojenje oksidacijskog dijela plamena bakrom (preuzeto s https://www.google.hr/search?q=flame... i prilagođeno)

4.5. Maskiranje

Maskiranje je jednostavan postupak pri kojem se neka supstancija ili više njih u smjesi tako kemijski preoblikuju da su bez svog fizičkog odjeljivanja spriječene za većinu reakcija. Maskiranje se općenito može provesti: otapanjem, oksidacijom, redukcijom, kompleksacijom i ekstrakcijom (*Luterotti, 2011*). Najčešći način maskiraja je kompleksiranje nepoželjnog iona dodatkom maskirajućeg agensa u kompleks velike konstante stabilnosti, tako da dotični ion više ne može reagirati s osnovnim reagensom što omogućuje dokazivanje nekog drugog istovremeno prisutnog iona koji ili ne reagira s maskirajućim agensom, ili daje kompleks male konstante stabilnosti. Postupak maskiranja bitno povećava selektivnost dokazivanja ispitivanog iona u prisutnosti drugih iona koji nemaskirani smetaju jer također daju pozitivnu reakciju s osnovnim reagensom (*Kodrnja i sur., 2006)*.

Pokusi:

1)

1. epruveta: 2 kapi probe Co^{2+} + 2 kapi KSCN u acetonu: modro obojenje.

2. epruveta: 1 kap probe Fe^{3+} + 1 kap KSCN u acetonu: tamnocrveno obojenje.

3. epruveta: pomiješati 1 kap probe Co^{2+} + 1 kap probe Fe^{3+} + 1 kap KSCN u acetonu: tamnocrveno obojenje.

4. epruveta: pomiješati 1 kap probe Co^{2+} + 1 kap Fe^{3+} + malo krutog NaF + 1 kap KSCN u acetonu: modro obojenje $[Co(SCN)_4]^{2-}$ kompleksa .

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

$$Fe^{3+} + 6F^- \rightarrow [FeF_6]^{3-}$$

Objašnjenje: $[FeF_6]^{3-}$ je kompleks velike konstante stabilnosti, stoga Fe^{3+} više nije slobodno i ne reagira s SCN^- (*Kodrnja i sur., 2006)*.

2)

1. epruveta: 1 kap probe Fe^{3+} + 2 kapi KSCN uacetonu: crveno obojenje.

2. epruveta: 2 kapi probe Co^{2+} + 2 kapi KSCN u acetonu: modro obojenje.

3. epruveta: 1 kap probe Fe^{3+} + 2 kapi probe Co^{2+} + 7 kapi KSCN u acetonu: crveno obojenje.

4. epruveta: 1 kap probe Fe^{3+} + 2 kapi probe Co^{2+} + 4 kapi $SnCl_2$ (0,25 M) + 5 kapi KSCN u acetonu: modro obojenje.

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

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

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftarrows 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

Objašnjenje: Nakon redukcije trovalentnog željeza kositrom, reducirano željezo više ne reagira s SCN^- što znači da je željezo maskirano (*Kodrnja i sur., 2006)*.

3)

1. epruveta: 1 kap probe Fe^{3+} + 1 kap dimetilglioksima + 1 kap NH_4OH (2 M): smeđi grudičast talog.

2. epruveta: 1 kap probe Ni^{2+} + 2 kapi dimetilglioksima + 2 kapi NH_4OH (2 M): crveni talog.

3. epruveta: 1 kap probe Fe^{3+} + 1 kap probe Ni^{2+} + 3 kapi dimetilglioksima + 2 kapi NH_4OH (2 M): crvenkasto-smeđi talog.

4. epruveta: 1 kap probe Fe^{3+} + 1 kap probe Ni^{2+} + malo krutog Na_2CO_3 i $KNaC_4H_4O_6$ (K,Na – tartarat) + 1 kap dimetilglioksima + 2 kapi NH_4OH (2 M): crveni talog Ni-dimetilglioksima.

Objašnjenje: Fe^{3+} je maskiran u obliku vrlo stabilnog kompleksa (*Kodrnja i sur., 2006)*.

4)

1. epruveta: 1 kap probe I^- + 1 kap H_2SO_4 (3M) + 1 kap kloramina T + 15 kapi $CHCl_3$ (kloroform): donji sloj kloroforma se oboji ljubičasto od izlučenog I_2.

$$2I^- + Cl_2 \rightarrow I_2 + 2Cl^-$$

2. epruveta: 2 kapi probe Br^- + 1 kap H_2SO_4 (3 M) + 1 kap kloramina T + 15 kapi $CHCl_3$: sloj kloroforma se oboji žuto od izlučenog Br_2.

$$2Br^- + Cl_2 \rightarrow Br_2 + 2Cl^-$$

3. epruveta: 2 kapi probe I^- + 2 kapi probe Br^- + 1 kap H_2SO_4 (3 M) + 1 kap kloramina T + 10 kapi $CHCl_3$: sloj kloroforma se oboji ljubičasto. Polako dodavati kloramin T dok sloj kloroforma ne postane žuto-smeđi od Br_2 koji se sad vidi jer je I_2 prešao u bezbojni IO_3^-

Napomena: potrebno je dobro protresti epruvetu.

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

Objašnjenje: I^- je maskiran daljnjom oksidacijom I_2 u bezbojni IO_3^-.

4.6. Demaskiranje

Demaskiranje je postupak kojim se maskirana sastavnica oslobađa iz svog maskiranog oblika te joj je omogućena sposobnost da sudjeluje u određenoj analitičkoj reakciji, dakle demaskiranje je proces inverzan maskiranju. Demaskiranje se općenito može provesti na nekoliko načina: promjenom pH, prevođenjem maskirajućeg agensa u nereaktivan oblik, reakcijama zamjene odnosno stvaranjem kompleksa veće stabilnosti, promjenom valentnog stanja središnjeg metalnog iona ili fizičkim odjeljivanjem liganda tj. maskirajućeg agensa (*Luterotti, 2011*). Najčešći način provođenja demaskiranja je da se doda neki drugi ion ili reagens koji s maskirajućim agensom daje kompleks veće konstante stabilnosti. Nakon demaskiranja, oslobođeni ion je moguće identificirati (*Kodrnja i sur.,2006)*.

Pokusi:

1)

1. epruveta: 1 kap probe Fe^{3+} + malo krutog NaF do obezbojenja (suvišak NaF ostaje kao zamućenje ili bijeli talog) + 1-2 kapi KSCN u acetonu: nema obojenja (maskiranje Fe^{3+}).

2. epruveta: 1 kap probe Fe^{3+} + malo krutog NaF + 2 kapi HCl (6 M) do žutog obojenja otopine + 2 kapi KSCN u acetonu: tamno-crveno obojenje (demaskiranje Fe^{3+}).

Objašnjenje: zakiseljavanjem se razara bezbojni stabilni kompleks $[FeF_6]^{3-}$, pa Fe^{3+} može reagirati s SCN^- (*Kodrnja i sur.,2006)*.

2)

1. epruveta: 1 kap probe Cu^{2+} + 2 kapi $SnCl_2$ (0,25 M) : obezboji se; dodati 4 kapi $Na_2S_2O_3$ (0,5 M) + 3 kapi PAN-a + 3 kapi $CHCl_3$: donji sloj kloroforma se oboji žuto do narančasto-smeđe (boja reagensa PAN-a) (maskiranje Cu^{2+}).

2. epruveta: 1 kap probe Cu^{2+} + 3 kapi $SnCl_2$ (0,25 M) + 4 kapi $Na_2S_2O_3$ (0,5 M) + 3 kapi NaOH (2 M) + 5 kapi H_2O_2 (30 %) + 3 kapi PAN-a + 3 kapi $CHCl_3$: donji sloj kloroforma se oboji intenzivno ljubičasto od Cu(II) – PAN kompleksa (demaskiranje Cu^{2+}).

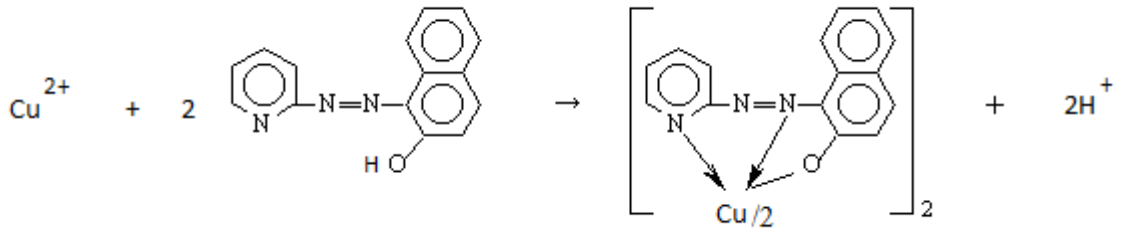
$$2Cu^{2+} + Sn^{2+} \rightleftarrows 2Cu^{+} + Sn^{4+}$$

$$Cu^{+} + 2S_2O_3^{2-} \rightleftarrows [Cu(S_2O_3)_2]^{3-}$$

kompleks velike Ks

$$[Cu(S_2O_3)]^{3-} + \text{oksidans uz } OH^- \rightarrow [Cu(S_2O_3)_2]^{2-}$$

kompleks male Ks

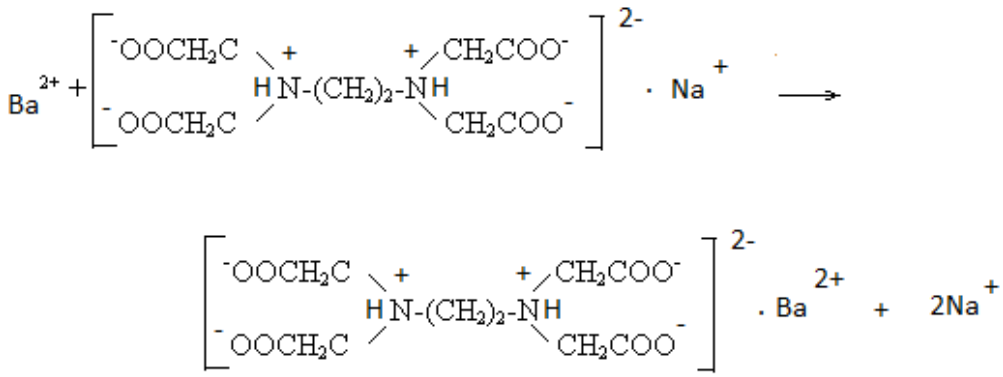


Objašnjenje: Cu^{2+} se obezboji zbog redukcije u Cu^{+} koji dodatkom $Na_2S_2O_3$ daje kompleks velike konstante stabilnosti sa $S_2O_3^{2-}$ pa je reakcija s PAN-om onemogućena (maskiranje Cu^{2+}). U lužnatom mediju uz oksidans, Cu (I) se oksidira u Cu(II) koji sa $S_2O_3^{2-}$ ionom daje kompleks male konstante stabilnosti. Dodatkom PAN-a nastaje intenzivno ljubičasto obojeni kompleks s Cu^{2+} koji se ekstrahira u $CHCl_3$ (demaskiranje Cu^{2+}) (*Kodrnja i sur., 2006)*.

3)

1. epruveta: 1 kap probe Ba^{2+} + 6 kapi EDTA (10 %) + 1 kap K_2CrO_4 (0,25 M): ne nastaje talog (maskiranje Ba^{2+}).

2. epruveta: 1 kap probe Ba^{2+} + 6 kapi EDTA (10 %) + 2 kapi $MgCl_2$ (20 %) + 1 kap CH_3COONH_4 (30 %) + 2 kapi K_2CrO_4 (0,25 M): blago zagrijati (3 min) - žuti talog (demaskiranje Ba^{2+}).



$$Ba(EDTA) + Mg^{2+} \rightarrow Mg(EDTA) + Ba^{2+}$$

$$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow BaCrO_4\downarrow \text{ žuti talog}$$

Objašnjenje: Mg^{2+} s EDTA stvara stabilniji kompleks pa oslobođeni Ba^{2+} može reagirati s osnovnim reagensom (CrO_4^{2-}).

4)

1. epruveta: 3 kapi probe Ag^+ + 10 kapi NH_3 (15 M): bezbojna otopina kompleksa; dodati 2 kapi HCl (2 M): ne nastaje talog (maskiranje Ag^+).

2. epruveta: 3 kapi probe Ag^+ + 10 kapi NH_3 (15 M): bezbojna otopina kompleksa; dodati 35 kapi HNO_3 (6 M) do slabo kisele reakcije uz plavi lakmus papir koji pocrveni (otopina se može zamutiti jer već dolazi do ponovnog taloženja klorida); dodati 2 kapi HCl (2 M): bijeli talog (demaskiranje Ag^+).

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

Objašnjenje: zakiseljavanjem se razara stabilni kompleks $[Ag(NH_3)_2]^+$ pa Ag^+ može reagirati s Cl^-.

4.7. Redoks - reakcije

Vrste kemijskih reakcija u kojima se mijenja oksidacijski broj ili stupanj oksidacije reaktanata su redoks reakcije. U tim reakcijama dolazi do izmjene elektrona, jedan reaktant gubi elektrone dok ih drugi prima. Onoj tvari koja gubi elektrone oksidacijski broj se povećava, kažemo da se ta tvar oksidirala. Analogno tome, tvar koja je primila te elektrone oksidacijski broj se smanjio, odnosno ta se tvar reducirala. Iz navedenog vidimo da proces oksidacije tj. otpuštanja elektrona prati proces redukcije tj. primanja elektrona. Zato se takve reakcije skraćeno zovu redoks-reakcije. Reaktant koji omogućuje oksidaciju drugom spoju, odnosno prima od njega elektrone i sam se reducira nazivamo oksidacijsko sredstvo ili oksidans, dok reaktant koji omogućuje redukciju drugom spoju dajući mu svoje elektrone nazivamo redukcijsko sredstvo ili reducens (*Filipović i Lipanović, 1995*).

Redoks reakcija se općenito može rasčlaniti na reakciju oksidacije i redukcije:

$$\text{reducens} \underset{\text{redukcija}}{\overset{\text{oksidacija}}{\rightleftharpoons}} \text{oksidans + elektron}$$

U ovoj jednadžbi odgovarajući sustav davanja i primanja elektrona naziva se reduktivno – oksidativni sustav (korespondirajući redoks par) ili redoks sustav. Broj primljenih i otpuštenih elektrona mora biti jednak (*Luterotti, 2011*).

Ako reducirani oblik redoks –sustava lakše prelazi u oksidirani, odnosno ako je manji afinitet za elektrone reducirenog oblika redoks–sustava, to je on jače redukcijsko sredstvo i obratno. Ako je veći afinitet za elektrone oksidiranog oblika redoks–sustava, to je on jače oksidacijsko sredstvo. To općenito znači da su metali zbog svoje male elektronegativnosti jaka redukcijska sredstva (elektrondonori), a nemetali zbog svoje velike elektronegativnosti jaka oksidacijska sredstva (elektronakceptori). Fluor je zbog svoje najveće elektronegativnosti najjače oksidacijsko sredstvo, dok su alkalijski metali najjača redukcijska sredstva (*Filipović i Lipanović, 1995*).

Analogno konjugiranom kiselo–baznom paru za svaki redoks par vrijedi: ako je oksidirani oblik redoks para jaki oksidans, reducirani oblik redoks para bit će slabi reducens i obratno (*Luterotti, 2011*). Što je viši stupanj oksidacije atoma to je on jači elektronakceptor, odnosno oksidacijsko sredstvo, a što je niži stupanj oksidacije atoma, to je on jači elektron donor, odnosno redukcijsko sredstvo (*Filipović i Lipanović, 1995*).

Neka poznata oksidacijska sredstva su: H_2O_2, Na_2O_2, MnO_4^-, $S_2O_8^{2-}$, NO_3^-, $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-}, ClO_3^-, ClO^-, Cl_2 i dr., a redukcijska: Sn^{2+}, H_2S, $S_2O_3^{2-}$, Fe^{2+}, HJ... (*Luterotti, 2011*).

Redoks – reakcije se u analitičkoj kemiji često koriste za specifične reakcije identifikacije, jer su većina elemenata koji mogu postojati u više oksidacijskih stanja u različitim stupnjevima oksidacije različito obojeni. U tom slučaju kod izvođenja redoks–reakcija treba voditi računa o pH mediju, jer pojedini ioni mogu posjedovati više različito obojenih valentnih stanja ovisno o pH. Na primjer, ioni kroma su ovisno o pH različito obojeni: u kiselom može postojati kao trovalentni modrozeleni Cr^{3+} ili kao narančasti $Cr_2O_7^{2-}$, a u lužnatom postoji kao zeleni CrO_2^- (ili $Cr(OH)_4^-$), i kao šesterovalentni žuti CrO_4^{2-}. Boja mangana se također mijenja u različitim oksidacijskim stanjima ovisno o pH, pa tako u kiselom postoji kao blijedo ružičast dvovalentni Mn^{2+}, četverovalentni smeđi $MnO(OH)_2$, odnosno MnO_2 u neutralnom i slabo alkalnom, kao šesterovalentni zeleni MnO_4^{2-} u alkalnom te kao sedmero-valentni ljubičast MnO_4^- u kiselom (*Kodrnja i sur., 2006)*.

Pokusi:

1)

3 kapi probe Cr^{3+} + 1 kap NaOH (2 M): maslinasto-zeleni talog.

5 kapi NaOH (2 M) : talog se otopi, zelena otopina.

Dodati najmanje 5 kapi H_2O_2 (30 %) i zagrijavati do prestanka izlaženja mjehurića: žuta boja otopine zbog nastanka CrO_4^{2-} .

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

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

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

$$H_2O_2 + 2e^- \rightarrow H_2O + O^{2-} \quad / x3$$

$$[Cr(OH)_4]^- - 3e^- \rightarrow CrO_4^{2-} + 4H^+ \quad /x2$$

$$3H_2O_2 + 2[Cr(OH)_4]^- \rightarrow 6H_2O + 2CrO_4^{2-} + 2H^+$$

zeleno žuto

2)

4 kapi probe Hg^{2+} + 1 kap $SnCl_2$ (0,25 M): bijeli talog.

Dodati 8 kapi $SnCl_2$: počinje se izlučivati elementarna živa, pa talog posivi.

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

$$Hg_2Cl_2 + Sn^{2+} \rightarrow 2Hg^0 \downarrow + 2Cl^- + Sn^{4+}$$

bijel siv

$$2Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg_2^{2+}$$

$$Sn^{2+} - 2e^- \rightarrow Sn^{4+}$$

$$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2Hg^0$$

3)

2 ml probe Sb^{3+} + Fe – čavlić; lagano kuhati: izlučuje se crni talog elementarnog Sb.

$$2Sb^{3+} + 3Fe \rightarrow 2Sb \downarrow + 3Fe^{2+}$$

crn

$$Sb^{3+} + 3e^- \rightarrow Sb \quad /x2$$

$$Fe - 2e^- \rightarrow Fe^{2+} \quad /x3$$

$$2Sb^{3+} + 3Fe \rightarrow 2Sb + 3Fe^{2+}$$

4)

3 kapi probe $C_2O_4^{2-}$ + 1 kap $KMnO_4$ (0,05 M) + 5 kapi H_2SO_4 (3 M) - blago zagrijavati do nestanka ljubičaste boje.

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

ljubičasto bezbojno

$$C_2O_4^{2-} - 2e^- \rightarrow 2CO_2 \quad /x5$$

$$MnO_4^- + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4O^{2-} \quad /x2$$

$$5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- \rightarrow 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8O^{2-}$$

4.7.1 Disproporcioniranje

Ako se element nalazi u svom srednjem oksidacijskom stanju pod utjecajem određenih reagensa istovremeno se oksidira i reducira. Ta se pojava naziva disproporcioniranje, a najčešće se događa u reakcijama na jednovalentnu živu, koja se istovremeno oksidira u dvovalentnu i reducira u elementarnu (*Kodrnja i sur., 2006)*.

Pokusi:

1)

3 kapi probe Hg_2^{2+} + 3 kapi HCl (2 M): bijeli talog kalomela Hg_2Cl_2.
Dodati 1 kap NH_4OH (6 M): talog posivi.

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

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

crn bijel

siv

2)

3 kapi probe Hg_2^{2+} + 1 kap NaOH (2 M): crni talog (žuti talog HgO se ne vidi).

$$Hg_2^{2+} + 2OH^- \rightarrow Hg^0\downarrow + HgO\downarrow + H_2O$$

crn → siv ← žut

3)

3 kapi probe Hg_2^{2+} + 1 kap KI (0,25 M): žutomaslinastozeleni talog.
Dodati 5 kapi KI (0,25 M): srebrnosivi talog elementarne žive.

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

$$Hg_2I_2 \rightarrow Hg^0\downarrow + HgI_2$$

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

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

4)

3 kapi probe Hg_2^{2+} + 2 kapi Na_2CO_3 (1 M): svijetložuti talog koji zbog disproporcioniranja vrlo brzo prelazi u sivi talog (smijesa žutog HgO i crne elementarne žive).

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

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

žut → siv ← crn

4.8. Kiselo – bazne ravnoteže

Tijekom razvoja kemije koncept kiselina i baza se mijenjao (*Luterotti, 2011*). Potkraj 19. st. S. Arrhenius je definirao kiseline kao tvari koje u vodenoj otopini povećavaju koncentraciju oksonijevog ili vodikovog iona, H_3O^+. Kiseline otcjepljuju proton koji onda prelazi na molekulu vode, pa nastaje oksonijev ion. Za baze vrijedi obrnuti proces: one otapanjem u vodenoj otopini vežu proton iz molekule vode povećavajući koncentraciju hidroksilnih iona.

$$\text{Kiselina (HA)}: \quad HA + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^-$$

$$\text{Baza (B)}: \quad B + H_2O \rightleftarrows BH^+ + OH^-$$

Početkom prošlog stoljeća J.N. Brønsted i J.M. Lowry dali su općenitu definiciju: kiselina je proton donor, a baza je proton akceptor. Dakle, kiseline su sve molekulske vrste koje mogu odcijepiti proton, pa se još nazivaju protonskim kiselinama. A kako su baze sve molekulske vrste koje mogu primiti proton, to vidimo da su baze one molekulske vrste koje nastaju odcijepljenjem protona od kiseline. Stoga postoji jednostavan odnos između kiseline i baze:

$$\text{kiselina} \rightleftarrows H^+ + \text{baza}$$

Iz ovog odnosa vidimo da svaka kiselina ima svoju odgovarajuću, odnosno konjigiranu bazu i obratno. Što je jača kiselina, odnosno što lakše otpušta proton, to je slabija njezina konjugirana baza i obratno. HCl je jaka kiselina, vrlo lako otpušta proton, stoga je njezina konjugirana baza Cl^- slaba baza. Obrnuti primjer je HCN koja je slaba kiselina, pa je CN^- jaka baza.

Kad promatramo ionizaciju kiseline i baze u vodenoj otopini prijelaz protona s kiseline na bazu se može ovako prikazati:

$$\underset{\text{kiselina}}{HA} + \underset{\text{baza}}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{baza}}{A^-} + \underset{\text{kiselina}}{H_3O^+}$$

$$\underset{\text{baza}}{B} + \underset{\text{kiselina}}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{kiselina}}{BH^+} + \underset{\text{baza}}{OH^-}$$

Dodamo li otopini jake kiseline otopinu jake baze, kiselost otopine opada, jer dodana lužina uklanja iz otopine kiseline vodikove ione. Ta reakcija spajanja kiseline i baze naziva se neutralizacija. Otopimo li u vodi sol jake kiseline i jake baze, na primjer NaCl, njezina otopina je neutralna (*Filipović i Lipanović, 1995*).

Nadalje, G.N. Lewis je dao još općenitiju definiciju za kiseline i baze: kiseline su tvari koje mogu primiti elektronski par, dok su baze tvari koje imaju elektronski par sposoban za stvaranje kovalentne veze. Ovom definicijom su obuhvaćene sve tvari koje sadrže atome ili

molekule s nepopunjenim elektronskim ljuskama i primjenjiva je na mnoge organske i anorganske reakcije u kojima proton nije uključen (*Luterotti, 2011*). Na primjer: bor -fluorid BF_3 je kiselina koja reagira s NH_3 kao bazom jer se na slobodan elektronski par dušika može vezati borov atom kojemu fali elektronski par (*Filipović i Lipanović, 1995*).

Većina kiselo-baznih reakcija su reverzibilne ravnotežne reakcije, pa govorimo o kiselo-baznoj ravnoteži. To znači da se ravnoteža može pomicati u lijevo ili u desno, odnosno prema nastajanju reaktanata ili produkata ovisno o prisutnoj, dodanoj ili uklonjenoj količini reaktanata ili produkata. U protolitičkim reakcijama jedni od produkata su H^+ ili OH^- ioni. Unošenjem tih istih iona izvana, ravnoteža se pomiče prema reaktantima. Dakle, ako u otopinu u kojoj se kao produkt izlučio H^+ ion dodamo izvana H^+ ione, ravnoteža će se pomaknuti prema reaktantima, tako da je potisnuto stvaranje produkata. Međutim, uklanjanjem H^+ iona nekim pogodnim reagensom dolazi do kvantitativnog izlučivanja produkta.

4.8.1.Hidroliza

Soli koje se sastoje od aniona slabe kiseline ili kationa slabe baze prilikom otapanja u vodi sekundarno reagiraju s vodom. Ta se pojava naziva hidroliza. Produkti hidrolize mogu biti ili slabi elektroliti, ili teško topljivi spojevi (*Kodrnja i sur., 2006)*. Uzrok hidrolize leži u samoj disocijaciji vode:

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

Anion slabe kiseline ili kation slabe baze soli reagira s molekulom vode dajući molekulu slabe kiseline, odnosno slabe baze i pri tom se oslobađaju OH^- ili H^+ ioni. Ako se iz ravnotežnog sustava vode veže OH^- ion, mora se povećati disocijacija vode da bi ionski produkt ostao nenarušen, dakle hidroliza je protolitička reakcija. Hidroliza koja je uvjetovana vezanjem H^+ iona pokazuje suvišak OH^- iona, pa otopina reagira alkalno i obratno. Pomak ravnoteže ionizacije vode ovisi o jakosti kiseline ili baze koje stvaraju sol, o proton akceptorskim svojstvima slabe baze, odnosno proton donorskim svojstvima slabe kiseline iz kojih nastaje sol.

Hidroliza kao protolitički proces dovodi do stvaranja nove kiseline i nove baze (*Luterotti, 2011*).

a) kod soli jake kiseline i slabe baze (npr. NH_4Cl) vrijedi:

$$\underset{k_1}{B^+} + \underset{b_2}{H_2O} \rightleftarrows \underset{b_1}{BOH} + \underset{k_2}{H^+}$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+$$

b) kod soli jake baze i slabe kiseline (npr. CH_3COONa) vrijedi:

$$\underset{b_1}{A^-} + \underset{k_2}{H_2O} \rightleftarrows \underset{k_1}{HA} + \underset{b_2}{OH^-}$$

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

Ako hidroliziraju soli slabe baze i slabe kiseline (CH_3COONH_4) nastaje slaba baza i slaba kiselina, pa se bitno ne mijenja koncentracija H^+ ili OH^- (*Kodrnja i sur., 2006)*.

$$B^+ + A^- + H_2O \rightleftarrows HA + BOH$$

Jakost hidrolize izražava se stupnjem hidrolize. Stupanj hidrolize je omjer broja hidroliziranih molekula u odnosu na ukupni broj molekula u otopini, stoga je najjača hidroliza soli slabe baze i slabe kiseline.

Hidroliza ovisi o: vrsti soli, koncentraciji soli i temperaturi. Stupanj hidrolize je veći uz nižu koncentraciju soli i uz višu temperaturu.

Primjeri soli koje hidroliziraju lužnato : KCN, NaCN, K_2CO_3, Na_2CO_3, NaOCl, CH_3COONa, KNO_2 itd.
Primjeri soli koje hidroliziraju kiselo : NH_4Cl, $ZnCl_2$, $Fe(NO_3)_3$, $BiCl_3$, $SbCl_3$, $AlCl_3$ itd.
Soli jakih baza i jakih kiselina ne hidroliziraju, npr. NaCl, $NaNO_3$, KNO_3 (*Luterotti, 2011*).

Pokusi:

1)

3 kapi probe Sb^{3+} + 3 kapi H_2O dest.: bijeli hidrolizni talog**.**
Dodati 3 kapi HCl (2 M): otapa se.
Dodati 3 kapi H_2O dest. ponovo bijeli hidrolizni talog.

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

2)

3 kapi probe Al^{3+} + 2 kapi $(NH_4)_2S$: zbog hidrolize bijeli talog $Al(OH)_3$ i miris na H_2S.

$$2Al^{3+} + 3S^{2-} + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 \uparrow + 3H_2S \uparrow$$

3)

3 kapi probe Cr^{3+} + 2 kapi $(NH_4)_2S$: zbog hidrolize zeleni talog $Cr(OH)_3$ i miris na H_2S.

$$2Cr^{3+} + 3S^{2-} + 6H_2O \rightarrow 2Cr(OH)_3 \downarrow + 3H_2S \uparrow$$

4)

3 kapi probe Bi^{3+} + 8 kapi H_2O dest.: bijeli hidrolizni talog.

Dodati 5 kapi HCl (2 M): otapa se.

Dodati 15 kapi H_2O dest.: ponovno bijeli hidrolizni talog.

$$Bi^{3+} + H_2O + Cl^- \rightarrow BiOCl \downarrow + 2H^+$$

4.8.2.pH indikatori

Koncentracija H^+ iona izražava se kao pH (negativan logaritam koncentracije vodikovih iona), a koncentracija OH^- kao pOH (negativan logaritam koncentracije hidroksilnih iona). Za provjeru kiselosti ili bazičnosti otopine koriste se pH-indikatori (*Kodrnja i sur., 2006)*. To su organske boje koje imaju karakter slabe kiseline ili baze, a sadrže kromoforne skupine (kinoidne ili azo). Ovisno o pH medija prisutne su u nedisociranom ili ionskom obliku koji su različito obojeni, jer promjenom kiselosti otopine dolazi i do pregradnje jedne kromoforne skupine u drugu (*Luterotti, 2011*). Indikatori se mogu primjenjivati kao alkoholne otopine ili kao indikator papiri. Ovisno o jačini kiseline i baze nastaje neutralizacija kod drugog pH, pa se za praćenje pomicanja kiselo-bazne ravnoteže koristi onaj indikator koji pokazuje promjenu boje upravo u tom pH području (tablica 3) (*Kodrnja i sur., 2006)*.

Tablica 3: Neki poznati pH indikatori

Indikator	Boja u kiselom	pH raspon	Boja u bazičnom
Metilno crvenilo	crvena	4,2-6,3	žuta
Bromtimol modrilo	žuta	6,0-7,6	plava
Fenolftalein	bezbojna	8,2-10,0	ljubičasta
Lakmus	crvena	4,5-8,3	plava
Metiloranž	crvena	3,1-4,4	žuta
Fenol crveno	žuta	6,6-8,8	crvena
Bromfenol plavo	žuta	3,0-4,6	plava

(Preuzeto sa https://www.google.hr/search?q=ph+indicator... i prilagođeno)

Pokusi:

1)

4 kapi probe CrO_4^{2-} + 3 kapi HCl (2 M): narančasta boja.

Dodati 4 kapi NaOH (2 M): vraća se ponovno žuto obojenje.

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 2OH^- \rightleftarrows 2CrO_4^{2-} + H_2O$$

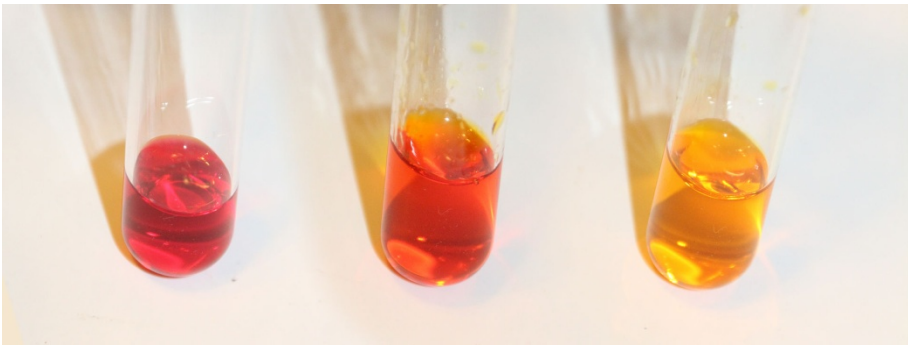
2)

Oko 1 ml probe HCl + 1 kap metilnog crvenila: crveno obojenje (kisela otopina).

Dokapavati NaOH (2 M) do pojave žute boje indikatora (lužnata otopina); dodati 1 kap HCl (2 M): ponovno se vraća crvena boja (kisela otopina) (slika 7).

$$H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- \rightleftarrows Na^+ + Cl^- + H_2O$$

jako disocirana sol



Slika 7: Obojenje metilnog crvenila pri različitim pH (preuzeto s https://en.wikipedia.org/wiki/Methyl_red#/media/File:Color... i prilagođeno)

3)

Oko 1 ml probe HCl + 1 kap bromtimol modrila: narančasto-žuto obojenje (kisela otopina).

Dokapavati NaOH (2 M) do pojave modre boje indikatora (lužnata otopina); dodati 1 kap HCl (2 M): ponovno se vraća narančasto-žuta boja (kisela otopina) (slika 8) – isto kao prethodna reakcija 2).

Slika 8 : Obojenje bromtimol modrila pri različitim pH (preuzeto s https://www.google.hr/search?hl=hr&tbm=isch&q=bromtimol... i prilagođeno)

4)

Oko 1 ml probe CH_3COOH: uroniti stakleni štapić u otopinu i dodirnuti modri lakmus papir: lakmus papir pocrveni zbog kisele reakcije.

Dokapavati NaOH (2 M) do promjene boje lakmus papira u modro (lužnata reakcija); dodati 3 kapi CH_3COOH (2 M): lakmus papir pocrveni (kisela reakcija).

$$H^+ + CH_3COO^- + Na^+ + OH^- \rightleftarrows CH_3COONa + H_2O$$

4.8.3. Uloga pufer otopina

Najvažnija primjena kiselo-baznih sustava su puferi. To su otopine koje sadrže slabu kiselinu i njenu odgovarajuću sol (konjugiranu bazu) ili slabu bazu i njezinu sol (konjugiranu kiselinu), a imaju svojstvo održavanja konstantnog pH (*Luterotti, 2011*). Održavanje konstantnog pH je moguće jer prisutnost istoimenog iona u soli jako potiskuje ionako slabu disocijaciju slabe kiseline ili baze, pa ako se u puferiranu otopinu doda mala količina kiseline ili baze ne dolazi do promjene pH, jer se neutralizira dio slabe kiseline ili baze iz pufera uz istovremeno nastajanje odgovarajuće soli, tako da se koncentracija H^+ ili OH^- neznatno promijeni (*Kodrnja i sur., 2006)*.

Velika je uloga pufer otopina u analitičkoj kemiji, u postupcima odjeljivanja, određivanja i dokazivanja, za održavanje konstantnog pH, u reakcijama u kojima se oslobađaju H^+ i OH^-. Podešavanjem pH može se poboljšati selektivnost neke reakcije (*Luterotti, 2011.*). Primjer je odjeljivanje kationa III od IV analitičke skupine gdje se kao skupinski reagens za taloženje samo kationa III skupine primijenjuje amonijačni pufer (NH_4OH/NH_4Cl), koji održava pH približno oko 7. Za postizanje ovog pH pufer mora sadržavati relativno puno NH_4Cl, a tek neznatno NH_4OH ($[NH_3]/[NH_4^+] = 1 : 100$). Tako možemo kvantitativno istaložiti Al^{3+} (III. skupina), dok se Zn^{2+} (IV. skupina) neće taložiti.

Pufer otopine su važne i kod taloženja Ba^{2+} sa $K_2Cr_2O_7$. Produkt reakcije je $BaCrO_4$, a oslobađaju se i H^+. Kako je $BaCrO_4$ topljiv u razrijeđenim kiselinama talog ne može nastati u prisutnosti H^+. Međutim $BaCrO_4$ nije topljiv u CH_3COOH, pa se u reakciji dodaje sol CH_3COONa koja dobro disocira:

$$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

Oslobođeni acetatni ion veže prethodnom reakcijom stvoreni H^+ u slabo disociranu kiselinu CH_3COOH u čijoj je prisutnosti moguće taloženje $BaCrO_4$ (*Kodrnja i sur., 2006)*.

$$CH_3COO^- + H^+ \rightarrow CH_3COOH$$

Pokusi:

1)

1. epruveta: 30 kapi H_2O dest. + 1 kap metilnog crvenila + 1 kap HCl (0,1 M): crveno obojenje.

2. epruveta: 30 kapi probe acetatnog pufera (CH_3COOH/CH_3COONa) + 1 kap metilnog crvenila + 1 kap HCl (0,1 M): ostaje narančasto obojenje.

3. epruveta: 30 kapi H_2O dest. + 1 kap metilnog crvenila + 1 kap NaOH (0,1 M): žuto obojenje.

4. epruveta: 30 kapi probe acetatnog pufera (CH_3COOH/CH_3COONa) + 1 kap metilnog crvenila + 1 kap NaOH (0,1 M): ostaje narančasto obojenje.

2)

3 kapi probe Ba^{2+} + 1 kap $K_2Cr_2O_7$ (0,125 M): nema taloga, ostaje žuta otopina.

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

Dodati 3 kapi CH_3COONa (1 M): žuti talog.

$$2Ba^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2BaCrO_4 \downarrow + \boxed{2H^+ + CH_3COO^-} \rightarrow CH_3COOH$$

3)

1. epruveta: 3 kapi probe Zn^{2+} + 15 kapi NH_4Cl (2 M) + 5 kapi NH_4OH (2 M): nema taloga.

2. epruveta: 3 kapi probe Zn^{2+} + 1 kapi NH_4OH (2 M): bijeli talog.

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

4)

1. epruveta: 30 kapi H_2O dest. + 1 kap metilnog crvenila + 1 kap HCl (0,1 M): crveno obojenje.

2. epruveta: 30 kapi probe amonijačnog pufera (NH_4OH/ NH_4Cl) + 1 kap metilnog crvenila + 1 kap HCl (0,1 M): ostaje žuto obojenje.

3. epruveta: 30 kapi H_2O dest. + 1 kap metilnog crvenila + 1 kap NaOH (0,1 M): žuto obojenje.

4. epruveta: 30 kapi amonijačnog pufera + 1 kap metilnog crvenila + 1 kap NaOH (0,1 M): ostaje žuto obojenje.

4.8.4. Amfoternost

Spojevi koji se u prisutnosti kiselina ponašaju kao baze, a u prisutnosti baza kao kiseline nazivaju se amfoterni spojevi. Svojstvo amfoternosti pojavljuje se kod spojeva čija je veza između središnjeg atoma i kisika u općenitom spoju B-O-H približno iste polarnosti kao i veza O-H, pa uz određene uvjete može doći do heterolitičkog cijepanja jedne ili druge veze. Takva svojstva pokazuju neki hidroksidi, i to najčešće elemenata koji se nalaze u sredini periodnog sustava, npr. $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Cr(OH)_3$, zatim neki sulfidi, oksidi, itd. (*Luterotti, 2011*).

Amfoterno svojstvo pokazuje molekula vode (može primati i otpuštati protone):

$$H_2O + H^+ \rightleftarrows H_3O^+$$

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Također, ioni višebazičnih kiselina nastali njihovom stupnjevitom disocijacijom imaju amfoterna svojstva:

$$HCO_3^- + H^+ \rightleftarrows H_2CO_3$$

$$HCO_3^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + H^+$$

gdje se u prvoj reakciji HCO_3^- ponaša kao baza, a u drugoj kao kiselina (*Kodrnja i sur., 2006)*.

Amfoterna svojstva se u analitičkoj kemiji često koriste pri dokazivanju ili odjeljivanju iona npr. kod odjeljivanja kationa III skupine, odjeljivanja sulfida IIa i IIb podskupine. Aluminij i krom se odjeljuju od željeza u suvišku NaOH: pri tom nastaju $[Al(OH)_4]^-$ i $[Cr(OH)_4]^-$ dok $Fe(OH)_3$ zaostaje kao crveno-smeđi talog. Sulfidi kationa IIb podskupine [As(III), Sb(III), Sn (II/IV)] imaju amfoterni karakter te se selektivno otapaju u $(NH_4)_2S_2$ uz zagrijavanje dajući otopinu koja sadrži sulfosoli i tako se odvajaju od sulfida IIa podskupine. Kasnije se dodatkom kiseline ponovno regeneriraju netopljivi sulfidi (*Luterotti, 2011*).

Pokusi:

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 (2 M): opet se otopi.
Ako se doda još 12 kapi NH_4Cl (2 M) - (potrebno je podesiti pH između 7 – 8); uz zagrijavanje se izlučuje bijeli talog $Al(OH)_3$ za razliku od Zn.

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

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

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

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

2)

3 kapi probe Zn^{2+} + 1 kap NaOH (2 M): bijeli talog.
Dodati 1 kap HCl (2 M): otopi se.
Dodati 4 kapi NaOH (2 M): ponovno bijeli talog $Zn(OH)_2$.
Dodati još 4 kapi NaOH (2 M): opet se otopi.
Ako se doda 8 kapi NH_4Cl (2 M): uz zagrijavanje se ne izlučuje bijeli talog $Zn(OH)_2$ za razliku od Al.

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

$$Zn(OH)_2 + 2H^+ \rightleftarrows Zn^{2+} + 3H_2O$$

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

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

$$[Zn(OH)_4]^{2-} + 4NH_3 \rightleftarrows [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 4OH^-$$

3)

5 kapi probe Cr^{3+} + 2 kapi NaOH (2 M): maslinastozeleni talog.
Dodati 2 kapi HCl (2 M): otopi se.
Dodati 2 kapi NaOH (2 M): ponovno nastaje talog $Cr(OH)_3$.
Dodati još 2 kapi NaOH: opet se otopi; zelena otopina.

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

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

$$Cr(OH)_3 + 3OH^- \rightleftarrows [Cr(OH)_6]^{3-}$$

4)

10 kapi probe Sn^{2+} + 4 kapi NaOH (2 M): bijeli talog.
Dodati 3 kapi HCl (2 M): otopi se.
Dodati 9 kapi NaOH (2 M): ponovno bijeli talog $Sn(OH)_2$.
Dodati još 5 kapi NaOH: opet se otopi.

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

$$Sn(OH)_2 + 2H^+ \rightleftarrows Sn^{2+} + 2H_2O$$

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

4.9. Ispitivanje topljivosti anorganskih soli

Topljivost neke tvari u danom otapalu definira se kao maksimalna količina čvrste tvari koja se uz dane uvjete može otopiti u određenoj količini otapala i koja pri tome daje zasićenu otopinu.

Količina tvari koja se otapa u nekom otapalu je ograničena i ona prvenstveno ovisi o vrsti otapala, vrsti otopljene tvari i o temperaturi.

Kada se općenito pristupa ispitivanju topljivosti krutog uzorka, to se radi na način da se uzme mali dio krute probe u epruvetu, doda neko otapalo te se uz lagano protresivanje pričeka dok se krutina ne otopi. Važno je naglasiti da se ne uzme previše probe, a premalo otapala, te da je potrebno pričekati neko vrijeme, jer se neke tvari polagano otapaju. Kod ispitivanja nepoznatog uzorka redoslijed otapanja, odnosno odabiranja pogodnog otapala mora uvijek biti isti. Ako je ispitivana tvar pojedinačna sol onda se svaki puta uzme novi, mali dio uzorka i doda novo otapalo. Ako je analizirani uzorak smjesa soli onda se uzme mali dio ispitivane tvari (reprezentativni uzorak), i po redu ispituje topljivost, ali tako da se prethodno otapalo oddekantira, a kruti ostatak pokuša otopiti u idućem otapalu. Svaka se od tako dobivenih otopina ispituje na kation i anion da se ustanovi koje su soli bile prisutne.

Redosljed otapala za ispitivanje topljivosti: hladna voda, vruća voda, razrijeđene kiseline, koncentrirane kiseline, zlatotopka (konc. HCl i konc. HNO_3 u volumnom omjeru 3 : 1) i raščinjanje netopljivog ostatka (*Kodrnja i sur., 2006*).

Voda je najpogodnije otapalo, jer je neutralna i ne sadrži ione koji mogu smetati za vrijeme analize. Zbog toga se topljivost uzorka najprije ispituje u vodi. Velik broj soli je topljiv u vodi.

Od kiselina najčešće se koriste kloridna i nitratna. Kloridna kiselina otapa soli koje sadrže anione slabih kiselina npr. karbonate, hidrokside, fosfate, dok nitratna kiselina otapa teže topljive soli oksidacijom jednog od iona soli, npr. otapanje teško topljivih sulfida oksidacijom sulfidnog iona u elementarni sumpor.

Zlatotopka ima slično djelovanje kao nitratna kiselina, ali je njezina oksidacijska moć jača. Oksidacijsko djelovanje zlatotopke temelji se na stvaranju elementarnog klora redoks reakcijom između Cl^- i NO_3^- , koji onda oksidira neki od iona u soli prevodeći ga u topljivi oblik.

Raščinjanje je proces taljenja uzorka pomiješanog s nekim sredstvom za taljenje, pri tom na visokoj temperaturi kemijski reagiraju spojevi tj. ioni u uzorku i sredstvo za taljenje stvarajući nove spojeve koji su topljivi u vodi ili kiselinama. Od sredstava za raščinjanje najčešće se koriste od lužnatih Na_2CO_3, Na_2CO_3 + S, a od kiselih $KHSO_4$.

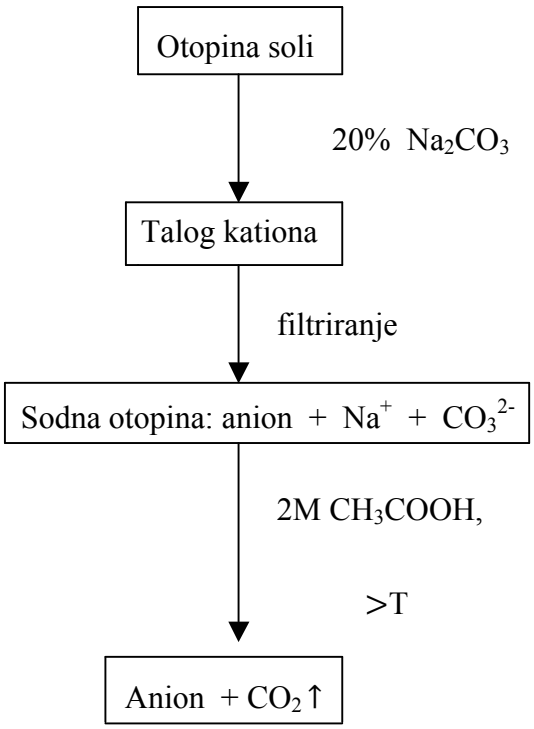
Ispitivanje topljivosti uzorka u analitičkoj kemiji važno je zbog mogućnosti otapanja i pripreme uzorka za sistemsku analizu, ali je bitno i za dokazivanje. Podatak o topljivosti može ukazati na određenu tvar ili više tvari prisutne u uzorku, ili može pomoći da se neke tvari isključe i time smanji broj iona koje tijekom analize treba ispitati (*Eškinja i Šoljić, 1984*).

Pokusi:

Uzorci krutih soli topljivih u vodi: $Al_2(SO_4)_3$, $Pb(NO_3)_2$, $CdCl_2$, $MnSO_4$, $Zn(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$, $NiSO_4$, $SrCl_2$

Nakon otapanja soli u vodi, izvode se reakcije identifikacije kationa. Zatim se ispituje topljivost nastalih taloga. Prije identifikacije aniona potrebno je ukloniti kation pripremom sodne otopine, jer kationi smetaju dokazivanju aniona.

Sodna otopina se izradi na način da se u dio ispitivane otopine soli dodaje toliko Na_2CO_3 (20 %) dok se sav kation ne istaloži. Dobiveni talog se odfiltrira, a nastala otopina koja sadrži ispitivani anion te Na^+ i CO_3^{2-} ione se naziva sodna otopina. CO_3^{2-} smeta izvođenju reakcija na anione sa skupinskim reagensima jer s njima daje talog, pa ga je potrebno istjerati iz otopine dodavanjem CH_3COOH (2 M) (5 do 6 kapi) uz blago zagrijavanje do prestanka izlaženja mjehurića CO_2 (slika 9). Nakon toga se skupinskim reagensima ispita kojoj skupini anion pripada i tada se pristupa identifikaciji aniona karakterističnim reakcijama (*Kodrnja i sur., 2006*).



Slika 9: Shematski prikaz pripreme sodne otopine za dokazivanje aniona

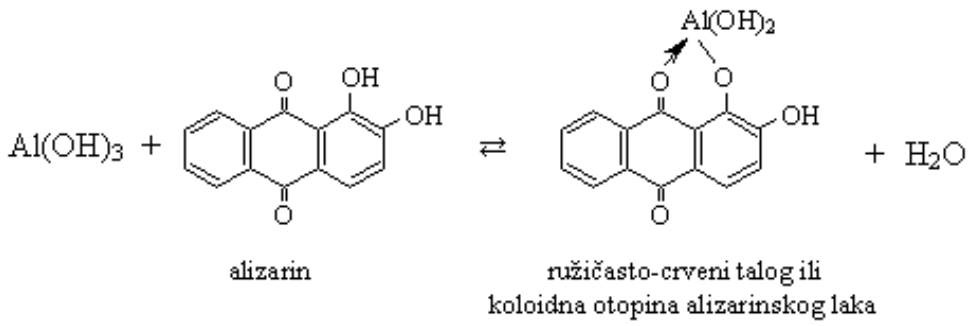
$Al_2(SO_4)_3$

Dokazivanje kationa: Al^{3+}

1) 3 kapi probe + 4 kapi Na_2HPO_4 (0,1 M): bijeli želationzni talog topljiv u kiselinama (2 M HCl) i lužinama (2 M NaOH).

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

2) *Karakteristična reakcija*: 1 ml probe (oko 17 kapi) + 3 kapi alizarina S + 12 kapi NH_3 (15 M) do mirisa, odnosno do promjene boje alizarina u ljubičastu; oprezno dodavati do 8 kapi CH_3COOH (2 M) do nestanka mirisa na amonijak tj. do nestanka ljubičaste boje: ružičasto-crveni talog ili koloidna otopina alizarinskog laka.



Dokazivanje aniona: SO_4^{2-}

Prvo se pripremi sodna otopina, a talog odfiltrira (cijeli postupak vidjeti na str. 44).

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 (2 M) i HNO_3 (3 M).

2) 5 kapi probe + 3 kapi $Pb(CH_3COOH)_2$ (0,5 M): bijeli talog

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

topljiv u NaOH (6 M) i CH_3COONH_4 (3 M, 30 %); netopljiv u H_2SO_4 (konc.).

$Pb(NO_3)_2$

Dokazivanje kationa: Pb^{2+}

1) 1 kap probe + 1 kap HCl (2 M): bijeli kristalinični talog

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

topljiv u vrućoj vodi, a hlađenjem (epruvetu staviti pod tekuću vodu) se ponovno izlučuje u obliku bijelih iglica i to samo iz koncentriranih otopina (slika 10).

Slika 10: Talog olovljevog klorida (preuzeto s https://en.wikipedia.org/wiki/Lead(II)_chloride#/media/File:PbCl2precipiate.jpg i prilagođeno)

Topljiv je u HCl konc. uz nastajanje kompleksnog iona.

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

2) 1 kap probe + 1 kap KI (0,25 M): žuti talog

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

topljiv u vrućoj vodi, a hlađenjem se ponovno izlučuje u obliku zlatno-žutih kristalića.

3) 3 kapi probe + 1 kap Na_2S (0,5 M) (H_2S ; $(NH_4)_2S$): crni talog

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

djelomično topljiv u vrućoj HNO_3 (3 M) uz oksidaciju S^{2-} do elementarnog S^0.

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

Otapanjem u konc. HNO_3 oksidira se S^{2-} u SO_4^{2-}, pa se nakon razrijeđenja izluči $PbSO_4$ kao bijelo zamućenje (talog).

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

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 u koncentriranim kiselinama i jakim lužinama. Otapa se u koncentriranoj HCl.

Otapanjem s jakim lužinama nastaje kompleksni ion (plumbit-ion).

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

Zakiseljavanjem se opet stvara $PbSO_4$. Za maskiranje Pb(II) – iona je važno da je $PbSO_4$ topljiv u vrućim koncentriranim otopinama amonijeva acetata i tartarata uz nastajanje stabilnih kompleksa.

$$PbSO_4 + CH_3COO^- \rightleftarrows [Pb(CH_3COO)]^+ + SO_4^{2-}$$

Kuhanjem s koncentriranim Na_2CO_3 prelazi u $PbCO_3$ topljiv u HNO_3, ako se prethodno filtriranjem odstrani Na_2SO_4.

$$PbSO_4 + Na_2SO_4 \rightleftarrows PbCO_3 \downarrow + Na_2SO_4$$

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

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

topljiv u kiselini HCl (12 M) i u suvišku hidroksida (amfoteran hidroksid) uz nastajanje kompleksa:

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

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

Taloženjem s NH_3 također nastaje $Pb(OH)_2$ 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.

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

Pri reakciji nastaje H^+ koji smeta potpunom taloženju $PbCrO_4$, jer je on topljiv u razrijeđenim kiselinama (i hidroksidima). Zbog toga se H^+ uklanja iz otopina dodatkom CH_3COONa (oko 10 kapi) pri čemu nastaje pufer (CH_3COOH/CH_3COONa).

Dokazivanje aniona: NO_3^-

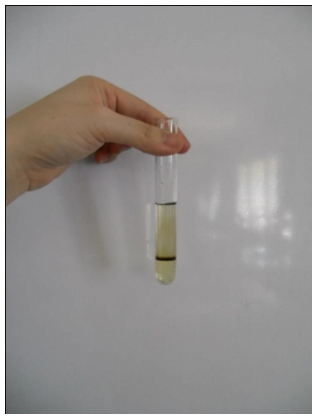
Izrada sodne otopine (str. 44).

1) *Karakteristična reakcija*: 10 kapi probe + 4 kapi H_2SO_4 (3 M) + 10 kapi $FeSO_4$ (0,5 M); oprezno podlijevati po stijenkama ukoso nagnute epruvete H_2SO_4 konc.

Važna napomena: treba dodati upola manje volumena H_2SO_4 konc., nego što se već nalazi u epruveti i pričekati nekoliko sekundi. Na dodirnoj površini između 2 sloja vidi se smeđi prsten (slika 11).

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

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



Slika 11 : Karakteristična reakcija dokazivanja nitratnog iona (preuzeto s https://en.wikipedia.org/wiki/Nitrate_test#/media/File:Brown_Ring_Test_in_Sam_Tet.jpg i prilagođeno)

$CdCl_2$

Dokazivanje kationa: Cd^{2+}

1) 3 kapi probe + 5 kapi tioacetamida (1 M) uz jako zagrijavanje: žuti talog

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

topljiv u razrijeđenjim kiselinama (HCl 2 M), netopljiv u alkalnim sulfidima $(NH_4)_2S$. Otapanjem u jakim kiselinama kojima je koncentracija veća od 0,3M (H_2SO_4 3 M), razvija se H_2S, a u 6 M HNO_3 se otapa uz izlučivanje S^0.

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

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

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

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

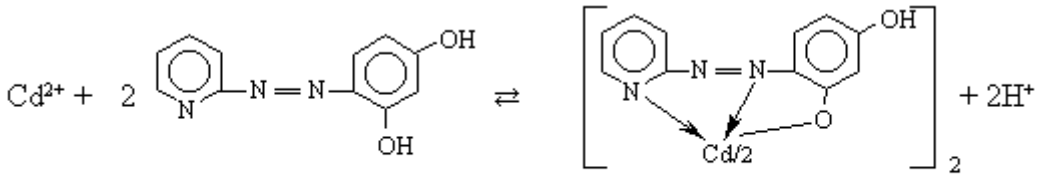
3) 3 kapi probe + 1 kap NH_4OH (2 M): bijeli talog hidroksida koji se otopi u suvišku NH_3 uz nastajanje kompleksnog iona.

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

Iz ove otopine se taloži žuti CdS dodatkom tioacetamida (1 M):

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

4) 1 kap probe + 1 kap acetatnog pufera (pH=5) + 2 kapi PAR-a (piridil-azo-rezorcinol): narančasta otopina. Dodati 10 kapi amilnog alkohola: gornji organski sloj se oboji svijetlo ružičasto.



Dokazivanje aniona: Cl^-

Izrada sodne otopine (str. 44).

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

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

topljiv u NH_3 (15M), $Na_2S_2O_3$ (0,5 M).

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

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

djelomično topljiv u vrućoj vodi (zamućenje), a hlađenjem se opet izlučuje u obliku bijelih iglica.

3) *Karakteristična reakcija*: u porculansku zdjelicu staviti oko 1 ml probe, upariti do suha. Dodati 5 do 6 kapi H_2SO_4 konc. i iznad zdjelice držati otvorenu bocu s NH_3: razvijaju se bijele pare NH_4Cl.

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

$$HCl + NH_3 \rightleftarrows NH_4Cl$$

$MnSO_4$

Dokazivanje kationa: Mn^{2+}

1) 3 kapi probe + 1 kap $(NH_4)_2S$: putenast talog

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

topljiv u kiselinama, u 6 M CH_3COOH djelomično. Zagrijavanjem prelazi u zelenu modifikaciju.

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

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

Na zraku oksidira u smeđi talog Mn(IV), meta-manganastu kiselinu.

$$Mn(OH)_2 + ½\, O_2 \rightleftarrows MnO(OH)_2 \downarrow \text{ ili } H_3MnO_3$$

3) U odsutnosti NH_4^+ soli (ta sol smanjuje koncentraciju OH^-) NH_3 taloži bijeli talog hidroksida koji se ponaša jednako kako je opisano u reakciji 2): 5 kapi probe + 1 kap NH_3 (15 M).

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

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

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

topljiv u HCl (2 M), u CH_3COOH (6 M). U prisutnosti NH_4^+ soli nastaje ružičast ljuskast talog koji brzo nestane.

$$Mn^{2+} + NH_3 + HPO_4^{2-} \rightleftarrows NH_4MnSO_4 \downarrow$$

5) *Karakteristična reakcija*: 2 kapi probe + oko 1 ml HNO_3 (16 M, konc) + na vrhu noža PbO_2, prokuhati, razrijedi s 2 ml i pustiti da se suvišni PbO_2 slegne: ljubičasta boja otopine.

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

Dokazivanje aniona: SO_4^{2-} (pogledati na str. 46).

$Zn(NO_3)_2$

Dokazivanje kationa: Zn^{2+}

1) 5 kapi probe + 1 kap $(NH_4)_2S$: bijeli talog

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

topljiv u HCl (0,1 M razr.) i ostalim kiselinama.

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

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

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

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

topljiv u suvišku hidroksida 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 (15 M)

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

topljiv u otopinama NH_4^+ - soli jer u njima postoji ravnoteža: $NH_4^+ \rightleftarrows NH_3 + H^+$

lako topljiv u suvišku NH_3, jer nastaje kompleksni ion:

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

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

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

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

topljiv u kiselinama (HCl 2M) i NH_3 (15 M).

6) *Karakteristična reakcija*: 3 kapi probe + 1 kap $K_4[Fe(CN)_6]$ (0,05 M): zelenkastomodri talog, netopljiv u razr. kiselinama (0,1 M HCl), a topljiv u 2 M NaOH.

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

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

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

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

Dokazivanje aniona: NO_3^- (pogledati na str. 49).

$Co(NO_3)_2$

Dokazivanje kationa: Co^{2+}

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

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

netopljiv u razr. HCl (0,1 M), a topljiv u konc. HNO_3.

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

2) 3 kapi probe + 1 kap NaOH (2 M): modri talog bazične soli

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

koji zagrijavanjem prelazi u ružičastocrveni talog hidroksida.

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

Stajanjem na zraku oksidira u smeđi talog:

$$2\ Co(OH)_2 + H_2O + ½\ O_2 \rightleftarrows 2Co(OH)_3 \downarrow$$

Ova se reakcija može ubrzati dodatkom H_2O_2 (30 %).

3) 4 kapi probe + 4 kapi $(NH_4)_2CO_3$ (1 M): svijetlo ljubičasti talog bazične soli nedefiniranog sastava.

4) *Karakteristična reakcija*: 3 kapi probe + oko 1 ml KSCN u acetonu : modro obojenje

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

5) *Mikroreakcija kapi*: u udubinu porculanske pločice staviti 1 kap probe + 1 kap HCl konc. + kristalić NH_4CNS + 5 kapi acetona: modro obojenje

$$Co^{2+} + nCNS^- \rightleftarrows [Co(CNS)_n]^{(2+)-n} \qquad n=1\text{-}4$$

Dokazivanje aniona NO_3^- (pogledati na str. 49).

$NiSO_4$

Dokazivanje kationa: Ni^{2+}

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

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

netopljiv u razr. kiselinama, djelomično topljiv u konc. HNO_3.

$$3NiS + 2NO_3^- + 8H^+ \rightleftarrows 3Ni^{2+} + 3S^0 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

Sa suviškom $(NH_4)_2S$ prelazi u koloidni NiS i topljivi kompleksni sulfo-ion : smeđe-crna otopina.

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

Neutralizacijom sa 6 M CH_3COOH (uz indikator papir) i kuhanjem koagulira se talog NiS.

2) U odsutnosti NH_4^+ soli koje sprječavaju disocijaciju NH_3 te tako smanjuju koncentraciju OH^-, NH_3 taloži svjetolzeleni talog hidroksida; oko 20 kapi probe + 1 kap NH_3 (15 M)

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

topljiv u suvišku NH_3 uz nastajanje modrog kompleksa:

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

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

3) 5 kapi probe + 3 kapi $(NH_4)_2CO_3$ (1 M) : svijetlozeleni talog

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

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

4) 5 kapi probe + 2 kapi Na_2HPO_4 (0,1 M): svijetlozeleni talog

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

Topljiv u kiselinama: HCl (2 M) i u CH_3COOH (6 M).

5) *Karakteristična reakcija*: Reakcija po Čugajevu. U 1 ml probe staviti toliko NH_3 dok se talog upravo ne otopi, dodati 1 ml dimetilglioksima i promučkati: ružičastocrveni talog (pogledati reakciju na str. 16).

6) *Mikroreakcija kapi*: u udubinu porculanske pločice staviti 1 kap probe + 1 kap NH_4OH (2 M) + 2 kapi dimetilglioksima: ružičastocrveni talog (str.16).

Dokazivanje aniona SO_4^{2-} (pogledati na str. 46).

$SrCl_2$

Dokazivanje kationa: Sr^{2+}

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 CH_3COOH 2 M.

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

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

topljiv u HCl (konc.). Kuhanjem s $(NH_4)_2CO_3$ prelazi u karbonat, samo se moraju ukloniti SO_4^{2-} tako da se doda $(NH_4)_2CO_3$ u suvišku.

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

3) 5 kapi probe + 3 kapi $(NH_4)_2C_2O_4$ (0,25 M): bijeli kristalinični talog

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

topljiv u kiselinama (2 M HCl), djelomično topljiv u CH_3COOH (6 M).

4) K_2CrO_4 ne taloži Sr^{2+} 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 + 2 kapi K_2CrO_4 (0,25 M) + 3 kapi etanola.

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 2 M HCl, i u 6 M CH_3COOH. Međutim u prisutnosti NH_3 nastaje bijeli talog stroncijeva fosfata također topljiv u kiselinama (2 M HCl).

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

6) *Mikroreakcija kapi*: 2 kapi probe + 1 kapi HCl (2 M) + 2 kapi $(NH_4)_2SO_4$ (0,25 M), ostaviti stajati oko 5 minuta: bijeli talog.

Uzorci krutih soli topljivih u kiselini: $CdCO_3$, FeS

$CdCO_3$

Kruta sol se otopi u otprilike 1 ml HCl (2 M) uz protresivanje. Tijekom otapanja izlaze mjehurići CO_2, tako da se CO_3^{2-} izravno dokazuje uz fenolfralein papir. Otopina se neutralizira sa oko 6 kapi NaOH (6 M). Potrebno je paziti da ne dođe do taloženja. Reakcije dokazivanja Cd^{2+} navedene su na str. 50 i 51.

FeS

Kruta sol se otopi u oko 2 ml HCl (2 M).

Važno: potrebno je uzeti što manje soli (vrh noža), dugo zagrijavati i protresati dok sav H_2S ne izađe, a otopina poprimi žutozelenu boju (oko 15 min). Sulfid se izravno dokazuje tako da se na vrh epruvete stavi filterpapir natopljen s $Pb(NO_3)_2$ (0,25 M). Papir pocrni od nastalog PbS. Otopina se neutralizira s oko 6 kapi NaOH (6 M), pazeći pri tom, da ne dođe do taloženja.

Dokazivanje kationa Fe^{2+}.

a) 3 kapi probe + 3 kapi NaOH (2 M): zelenkasto-modri talog koji brzo potamni uslijed oksidacije na zraku.

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

b) 3 kapi probe Fe^{2+} + 2 kapi $K_3[Fe(CN)_6]$ (0,25 M): modro obojenje ili talog (Turnbull-ovo modrilo).

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

c) s α,α' –dipiridilom: reakcija navedena na str. 15.

4.10. Dokazivanje prisutnosti funkcionalnih skupina u organskim spojevima

Organski spojevi sadrže karakteristične funkcionalne skupine koje određuju njihova fizikalna svojstva, ali i kemijsko ponašanje. Zato je za razumijevanje kemijskih reakcija organskih spojeva važno razumijevanje karakteristika funkcionalne skupine (*Kodrnja i sur., 2006)*.

4.10.1. Reakcije identifikacije alkohola

Funkcionalna skupina u alkoholu je hidroksilna skupina koja je povezana s alkilnom skupinom. Zbog polarnosti hidroksilne skupine alkoholi s manje od pet ugljikovih atoma dobro se otapaju u vodi. Alkoholi se uobičajno dijele prema broju ugljikovih atoma vezanih na ugljik supstituiran hidroksilnom skupnom, pa postoje primarni, sekundarni i tercijarni alkoholi (*Pine, 1994*). Ovisno o broju hidroksilnih skupina postoje mono- i poli-hidroksi alkoholi. Alkoholi nemaju bazični karakter, ali u nevodenom mediju reagiraju s kiselinama (*Kodrnja i sur., 2006)*.

Etanol C_2H_5OH

Pokusi:

1) 5 kapi probe + 1 kap $FeCl_3$ (0,2 M): žuta boja + 2 kapi NaOH (2 M): crveno-smeđi talog.

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

Ovu reakciju daju i viševalentni alkoholi (glicerol) (*Kodrnja i sur., 2006)*.

2) *Lieben-ova jodoform reakcija*: 3 kapi vodene otopine etanola (2 kapi probe + 1 kap H_2O) + 3 kapi NaOH (2 M) + 4 kapi I_2: svjetlo žuta boja, a zagrijavanjem se osjeća miris jodoforma (CHI_3) (dezinfekcijsko sredstvo).

$$CH_3CH_2OH + I_2 + 2NaOH \rightleftarrows CH_3CHO + 2NaI + 2H_2O$$

$$CH_3CHO + 3I_2 + 3NaOH \rightleftarrows CI_3CHO + 3NaI + 3H_2O$$

$$CI_3CHO + NaOH \rightleftarrows CHI_3 + HCOONa$$

$$\overline{CH_3CH_2OH + 4I_2 + 6NaOH \rightleftarrows CHI_3 + 5H_2O + 5NaI + HCOONa}$$

Od primarnih alkohola samo etanol daje ovu reakciju, a metanol ne. Reakciju smetaju CH_3CHO, CH_3COCH_3 , mliječna kiselina itd. (*Kodrnja i sur., 2006)*.

3) 3 kapi vodene otopine etanola (2 kapi probe + 1 kap H_2O) + 3 kapi $K_2Cr_2O_7$ (0,125 M) + 3 kapi H_2SO_4 (1 M): zagrijavanjem se osijeća miris jabuke od acetaldehida, a otopina pozeleni.

$$3CH_3CH_2OH + C_2O_7^{2-} + 8H^+ \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 3CH_3CHO + 7H_2O$$

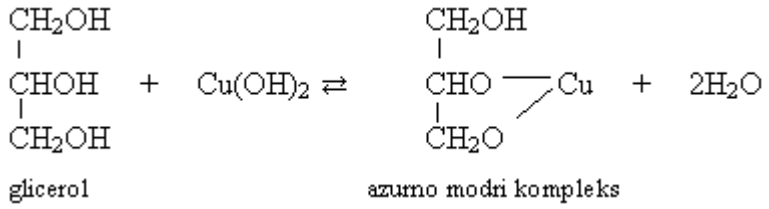
Glicerol

1) 5 kapi probe + 5 kapi $FeCl_3$ (0,2 M): žuta boja + 3 kapi NaOH (2 M): smeđi talog.

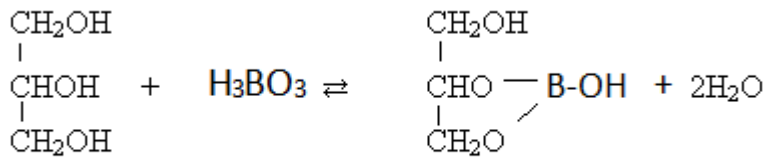
$$Fe^{3+} + OH^- \rightleftarrows Fe(OH)_3 \downarrow$$

2) 2 kapi $CuSO_4$ (7 %) (Feling I) + 2 kapi NaOH (2 M): modri talog. Dodati 1 kap probe: otopi se jer nastaje azurno modri kompleks.

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



3) 1 kap $Na_2B_3O_7$ (0,25 M) + 1 kap fenolftaleina: crvena boja. Dodati 1 kap probe: boja se gubi.



4.10.2. Reakcije identifikacije aldehida i ketona

Aldehidi i ketoni često se nazivaju karbonilni spojevi zbog njihove karbonilne funkcionalne skupine. Karbonilna skupina može sudjelovati u mnogim kemijskim reakcijama. Karbonilni spojevi male molekulske mase prilično su topljivi u vodi jer karbonilni kisik (posjeduje bazični karakter) može djelovati kao receptor za vodikovu vezu s vodom (*Pine, 1994*). Razlikuju se po tome što se aldehidi lakše oksidiraju u karboksilne kiseline čak i sa slabim oksidansima npr. s Ag(I) i Cu(II) ionima u alkalnom mediju. Da bi se spriječilo nastajanje metalnih oksida i hidroksida dodaju se kompleksirajući agensi (*Kodrnja i sur., 2006)*.

Aceton

Pokusi:

1) *Jodoform reakcija*: 3 kapi probe + 6 kapi NaOH (2 M) + 6 kapi I_2: zagrijavanjem miris na CHI_3 (dezinfekcijsko sredstvo).

$$I_2 + 2NaOH \rightleftarrows NaOI + NaI + H_2O$$

$$CH_3COCH_3 + 3NaOI \rightarrow CI_3COCH_3 + 3NaOH$$

$$CI_3COCH_3 + NaOH \rightarrow CHI_3 + CH_3COONa$$

4.10.3. Reakcije identifikacije aromatskih kiselina

Ako se vodik iz benzena supstituira s s karboksilnom skupinom nastaje aromatska kiselina (benzojeva kiselina). Karboksilna kiselina se u stvari sastoji od karbonilne (C=O) i hidroksilne skupine (-OH) (*Kodrnja i sur., 2006)*.

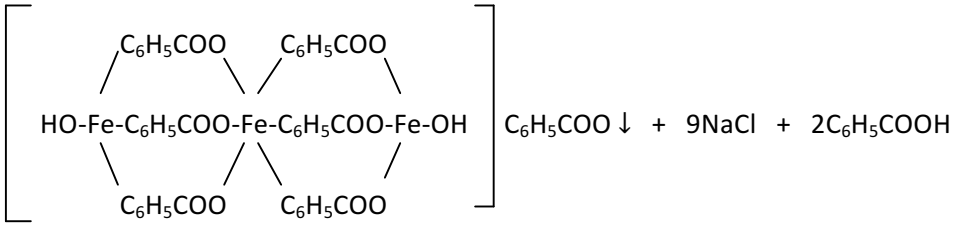
Benzojeva kiselina

Slabo je topljiva u vodi, a dobro u etanolu (*Kodrnja i sur., 2006)*.

Pokusi:

1) 10 kapi probe + 6 kapi NaOH (2 M) + 6 kapi $FeCl_3$ (0,2 M): narančasto- smeđi talog.

$$9C_6H_5COONa + 3FeCl_3 + 2H_2O \rightarrow$$



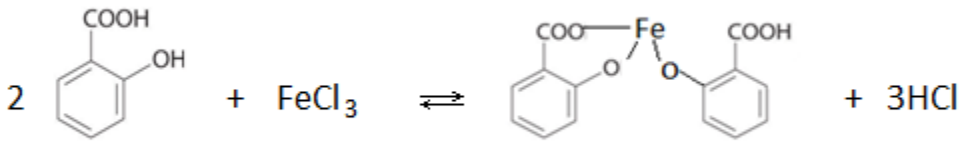
2) 10 kapi probe + 8 kapi $CuSO_4$ (7 %): modra otopina.

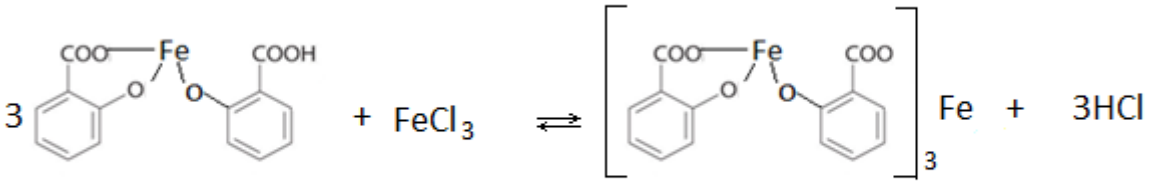
Salicilna kiselina

Kad u molekuli benzojeve kiseline supstituiramo vodik u *orto* položaju s –OH nastaje salicilna kiselina, koja je slabo topjiva u hladnoj vodi, pa je treba zagrijati, a dobro je topljiva u etanolu (*Kodrnja i sur., 2006)*.

Pokus:

1) Krutinu otopimo u hladnoj vodi uz zagrijavanje. Uzmemo 10 kapi probe + 1 kap $FeCl_3$ (0,2 M): tamnoljubičasto obojenje.



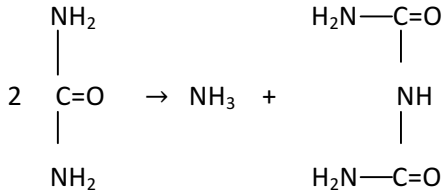


4.10.4. Urea

Najvažniji derivat ugljične kiselina je urea, ona je kiselinski amid, odnosno diamid (*Kodrnja i sur., 2006)*.

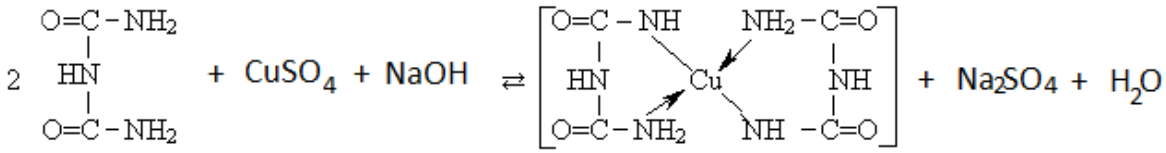
Pokus:

1) *Biuret reakcija*: dosta krute probe staviti na staklenu pločicu i rastaliti: miris na NH_3 .

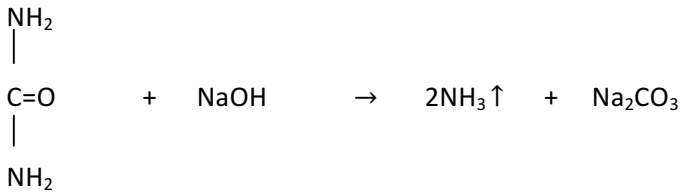


biuret

Ohlađenoj staklastoj talini, biuretu, dodati 3 kapi NaOH (2 M): otopi se. Zatim dodati 1 kap $CuSO_4$ (7 %) i nekoliko sekundi trljati sa staklenim štapićem: ljubičasto obojenje.



2) Rastaliti malo krutine, dodati 5 kapi NaOH (2 M): jakim zagrijavanjem se oslobađa NH_3 (miris i fenolftalein papir promijeni boju u ljubičasto).



4.11. Semimikro odjeljivanje i identifikacija anorganskih iona u smjesama

4.10.1. Odjeljivanje i dokazivanje kationa I i IV analitičke skupine

Proba: $Ag(NO_3)_2$, $MnCl_2$, $Co(NO_3)_2$

Uzima se 2/3 probe za katione i 1/3 za anione.

Uzeti oko 3 ml probe u čašu od 10 ml: dokapavati HCl (6 M) do potpunog taloženja, centrifugirati i dekantirati u čašu. U talogu se nalaze kationi I skupine, a u otopini IV. Talog se 2 puta obradi s 1 ml vruće destilirane vode i odmah vruće filtrira. Zatim se talog obradi s oko 18 kapi NH_4OH (15 M) i filtrira. Filtrat sadrži kompleks $[Ag(NH_3)_2]^+$: dio otopine se zakiseli s HNO_3 (6 M) uz lakmus i dobije se bijeli talog AgCl.

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

U drugom dijelu otopine izvede se reakcija s KI: žuti talog.

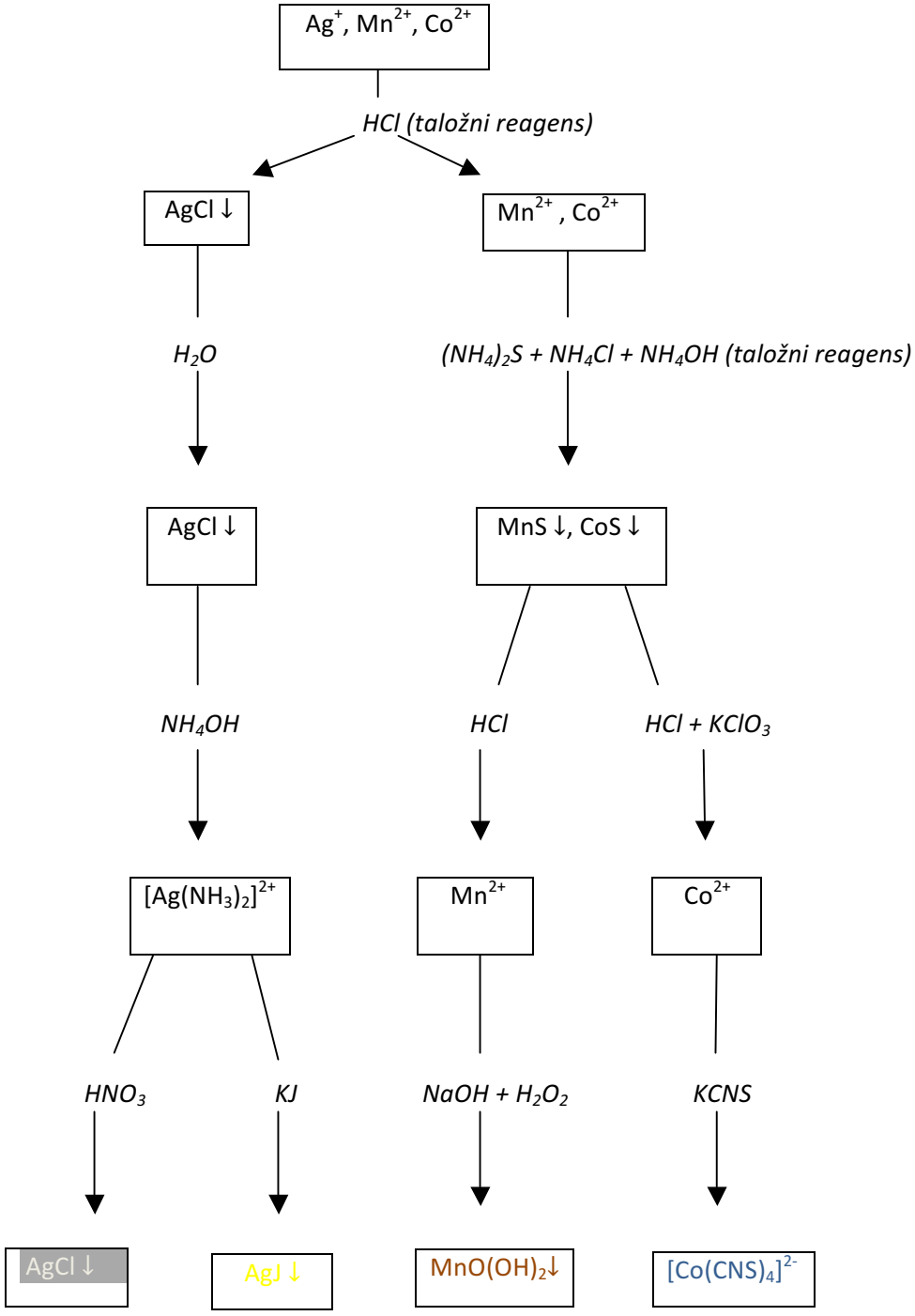
$$Ag^+ + I^- \rightleftarrows AgI \downarrow$$

U otopinu koja sadrži katione IV skupine dodaje se 2 ml NH_4Cl (2 M) i 4 kapi NH_4OH 2 M do slabog mirisa. Dokapava se $(NH_4)_2S$ do prestanka taloženja te centrifugira. U talogu se nalaze mangan i kobalt u obliku sulfida MnS i CoS. Talog otapati s oko 15 kapi HCl (2 M), zagrijavati na vodenoj kupelji i centrifugirati.

U otopini se dokazuje Mn^{2+} tako da se uzme 5 kapi otopine, 2 kapi NaOH (6 M) i 3 kapi H_2O_2 (30 %): nastaje smeđi talog (reakcija na str. 52).

Crni talog CoS se otapa s 10 kapi HCl (2 M) i 7 kapi $KClO_3$ (0,5 M), grije na vodenoj kupelji 5 min da se istjera Cl_2, te razrijedi s 1 ml H_2O. Iz dobivene otopine uzeti 5 kapi probe i dodati oko 10 kapi KSCN u acetonu: nastaje svijetlo modra otopina (pogledati reakciju na str. 23).

Anioni iz smjese se dokazuju tako da se prvo izradi sodna otopina (str. 44), a zatim izvedu reakcije identifikacije:
Cl^- s $AgNO_3$ (0,1 M): bijeli sirasti talog (str. 51).
NO_3^- : s H_2SO_4 (0,3 M), $FeSO_4$ (0,5 M), H_2SO_4 (konc.) : na dodirnoj plohi smeđi prsten (str.49) (slika 12).



Slika 12: Shematski prikaz odjeljivanja i dokazivanja kationa Ag^+ (I skupina), te Mn^{2+} i Co^{2+} (IV skupina).

Proba: $Pb(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $NiCl_2$

Uzima se 2/3 probe za katione i 1/3 za anione.

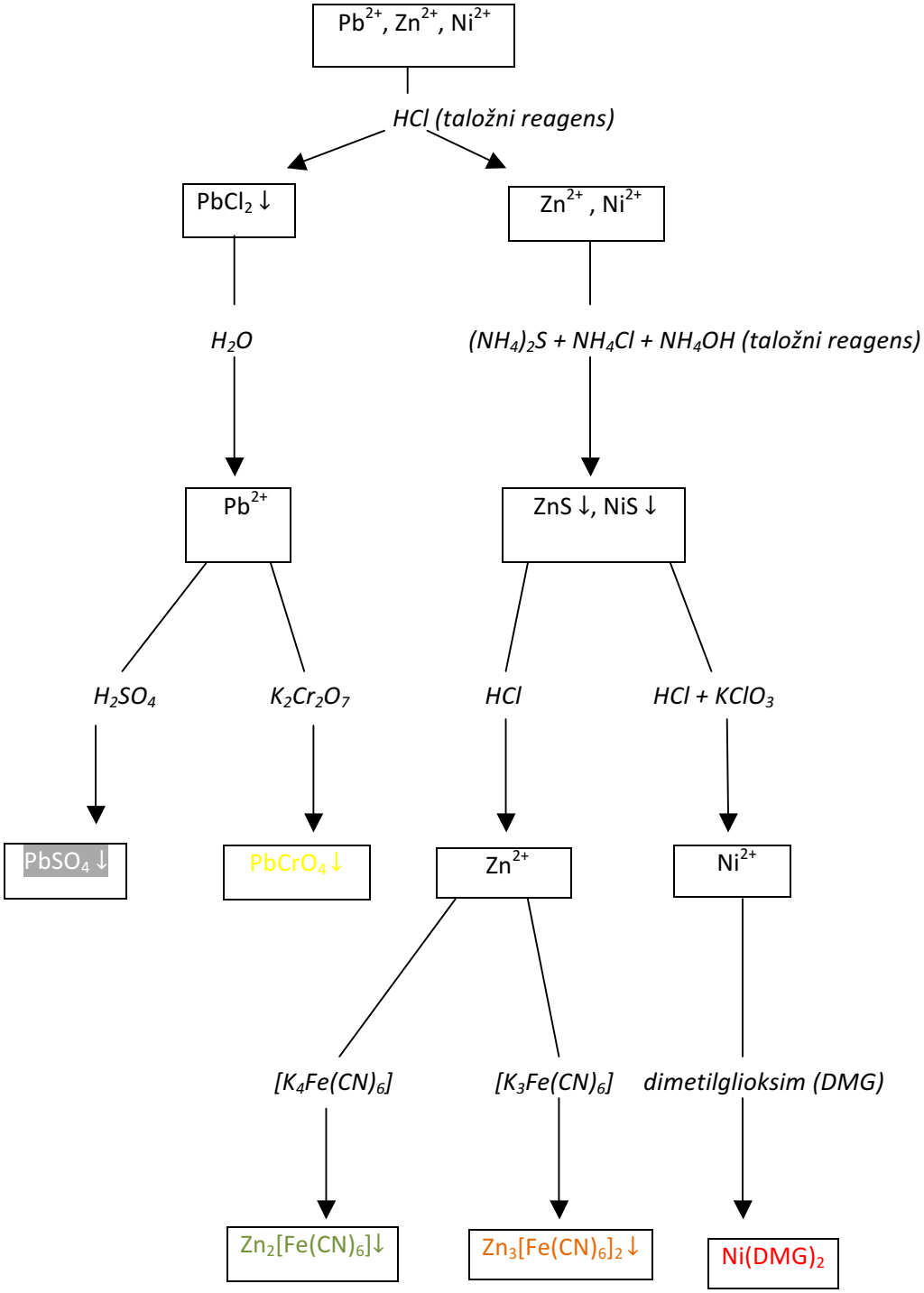
Uzeti oko 3 ml probe u čašu od 10 ml: dokapavati HCl (6 M) do potpunog taloženja, centrifugirati i dekantirati u čašu. U talogu se nalaze kationi I skupine, a u otopini IV. Talog se 2 puta obradi s 1 ml vruće destilirane vode i odmah vruće filtrira. Iz filtrata se radi reakcija identifikacije za Pb^{2+}. S H_2SO_4 daje bijeli (str. 47), a s $K_2Cr_2O_7$ (0,125 M) žuti talog (str. 48).

U otopinu koja sadrži katione IV- skupine dodaje se 2 ml NH_4Cl (2 M) i 4 kapi NH_4OH (2 M) do slabog mirisa. Dokapava se $(NH_4)_2S$ do prestanka taloženja, te centrifugira. U talogu se nalaze cink i nikal u obliku sulfida ZnS i NiS. Bijela boja taloga ZnS prekrivena je crnom bojom NiS. Talog se otapa s oko 20 kapi HCl (2 M) uz zagrijavanje na vodenoj kupelji, te centrifugira.

U otopini se dokazuje cink karakterističnim reakcijama: 5 kapi probe i 1 kap $K_4[Fe(CN)_6]$: zelenkastomodri talog (str. 54). Druga reakcija: 5 kapi probe i 1 kap $K_3[Fe(CN)_6]$: narančast talog (str. 54).

Crni talog NiS se otapa s 10 kapi HCl (12 M) i 7 kapi $KClO_3$ (0,5 M); grije 5 min na vodenoj kupelji da se istjera Cl_2 i razrijedi s 1 ml destilirane vode. Ni^{2+} se dokazuje reakcijom s dimetilglioksimom (str. 16) (slika 13).

Anioni (pogledati prethodnu smjesu na str. 64).



Slika 13: Shematski prikaz odjeljivanja i dokazivanja Pb^{2+} (I skupina), te Zn^{2+} i Ni^{2+} (IV skupina).

4.11.2. Odjeljivanje i dokazivanje kationa III, V i VI analitičke skupine

Proba: $Al_2(SO_4)_3$, NaCl, $(NH_4)_2SO_4$

Uzima se 2/3 probe za katione i 1/3 za anione.

U 3 ml probe dodaje se 2-3 ml NH_4Cl (2 M), zatim oprezno dokapava oko 5 kapi NH_4OH (2 M) do prestanka taloženja (slabi miris na NH_3) uz oprez da ne bude u suvišku. Grije se na vodenoj kupelji 2-3 min i centrifugira. U talogu se nalazi kation III skupine, a u otopini VI skupine.

Talog se otapa dodatkom 1-2 ml NaOH (6 M), promiješa i doda 1ml H_2O_2 (30 %), opet promiješa i zagrije za vodenoj kupelji oko 3 min odnosno do raspada H_2O_2, te centrifugira. Otopina nije žute boje, što znaći da u njoj nema Cr^{3+}. Otopini se dodaje oko 11 kapi NH_4Cl (2 M), grije na vodenoj kupelji 5 min do pojave želatinoznog zamućenja, taloga $Al(OH)_3$. Otapa se u HCl (2 M) i izradi reakcija identifikacije s alizarinom S (str. 45 i 46) ili fluorescencije s morinom (str.18).

Kationi VI analitičke skupine se dokazuju iz izvorne probe. Dokazivanje Na^+ mikroreakcijom kapi: u udubinu porculanske pločice staviti 1 kap probe i 8 kapi cink uranil acetata i 2-3 kapi etanola da se smanji topljivost taloga, zatim snažno trljati staklenim štapićem: svijetlo žuto zamućenje.

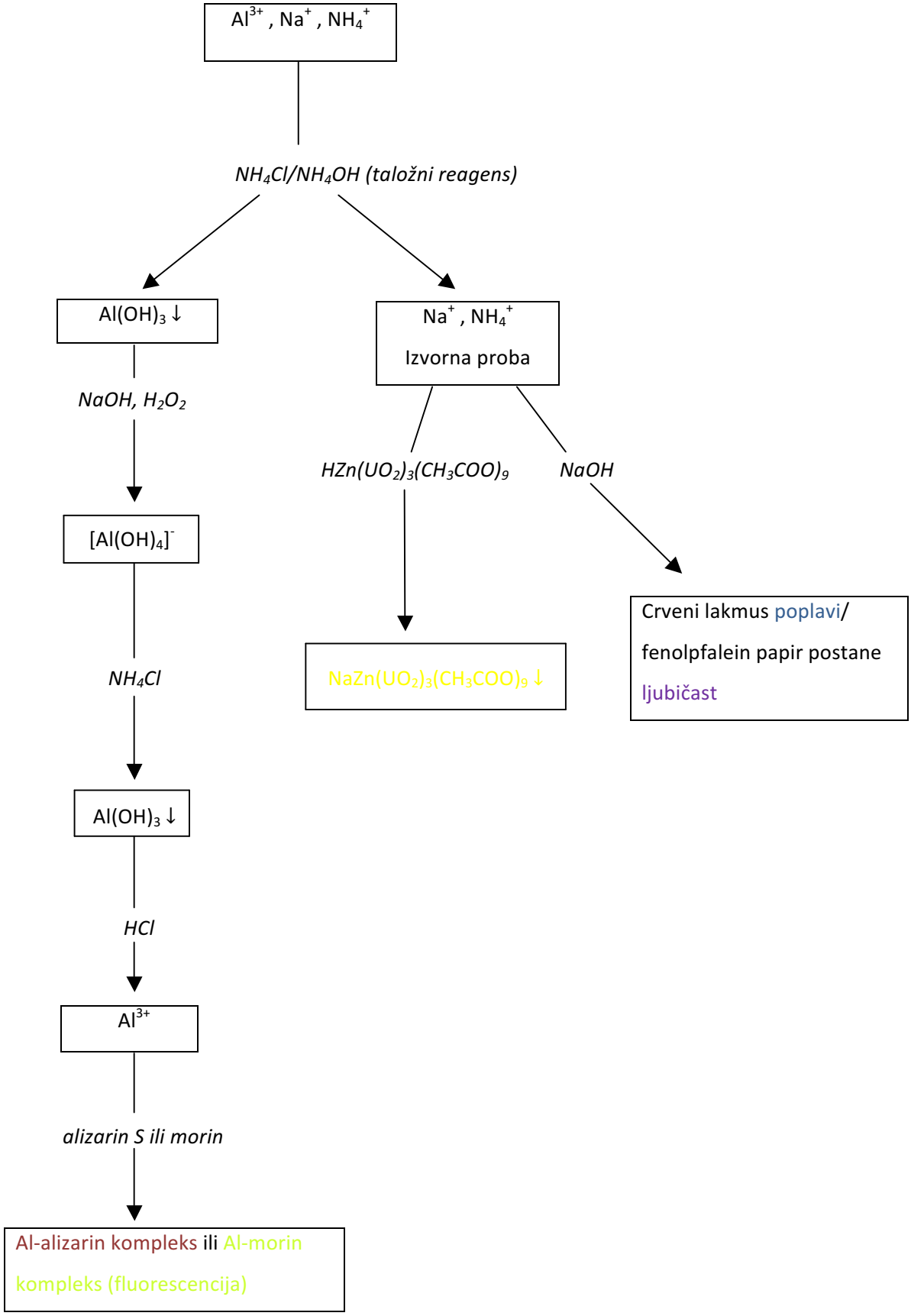
$$Na^+ + HZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \xrightleftharpoons{C_2H_5OH} NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 + H^+$$

NH_4^+ ioni se dokazuju tako da se uzme oko 1 ml probe, zaluži s NaOH (2M). Ako nastane talog od prisutnih kationa dodaje se NaOH u suvišku. Potrebno je dobro obrisati rub epruvete i iznad njenog otvora se stavi konveksna strana satnog stakla s navlaženim crvenim lakmus papirom ili fenolftalein papirom i oprezno zagrijava. Crveni lakmus poplavi ili se fenolftalein papir oboji ljubičasto od razvijenog NH_3 zbog prisutnih NH_4^+ iona (str. 19) (slika14).

Anioni se dokazuju tako da od 1/3 probe prvo izradi sodna otopina (str. 44), a zatim reakcije identifikacije:

Cl^- (str. 51).

SO_4^{2-} s $Ba(NO_3)_2$ (0,5 M): bijeli talog (str. 46).



Slika 14: Shematski prikaz odjeljivanja i dokazivanja Al^{3+} (III skupina), te Na^{+} i NH_4^{+} (VI skupina).

Proba: $CrCl_3$, KNO_3, $CaCl_2$

Uzima se 2/3 probe za katione i 1/3 za anione.

U 3 ml probe dodaje se 2-3 ml NH_4Cl (2 M), zatim oprezno dokapava oko 5 kapi NH_4OH (2 M) do prestanka taloženja (slabi miris na NH_3) uz oprez da ne bude u suvišku. Grije se na vodenoj kupelji 2-3 min, te centrifugira. U talogu se nalazi kation III skupine, a u otopini V i VI skupine.

Talog se otapa dodatkom 1-2 ml NaOH (6 M), promiješa i doda 1ml H_2O_2 (30 %), opet promiješa i zagrije na vodenoj kupelji oko 3 min odnosno do raspada H_2O_2, te centrifugira. Dobivenu žuta otopina se zakiseli s CH_3COOH (2 M) i doda 2 kapi $Pb(CH_3COO)_2$ (0,5 M): žuti talog u prisutnosti Cr (str.48).

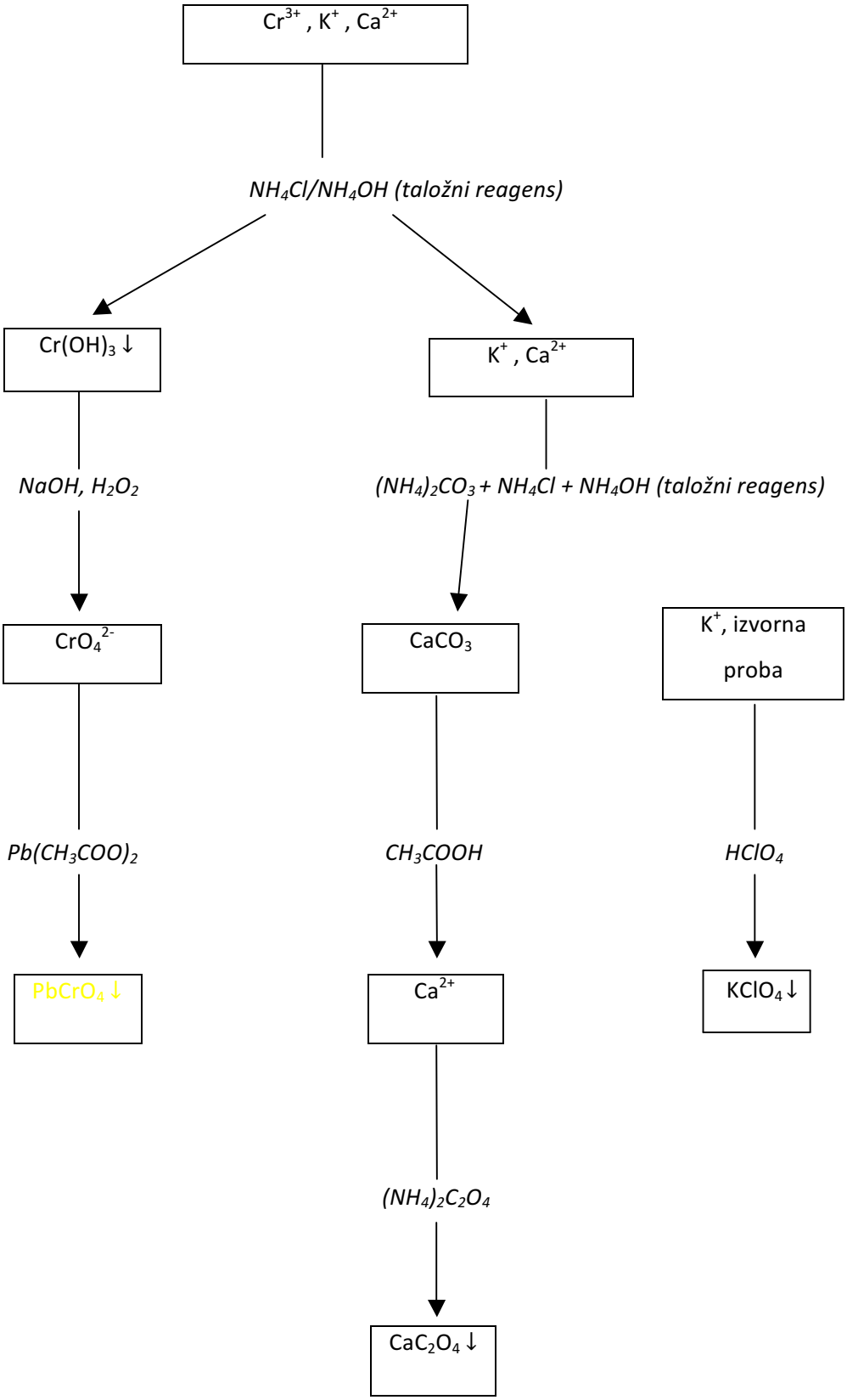
U otopinu s kationima V i VI skupine doda se 20 kapi NH_4Cl (2 M), zaluži s 4 kapi NH_4OH (2 M) uz lakmus, dokapava $(NH_4)_2CO_3$ (1 M) do potpunog taloženja uz zagrijavanje (ne kuhanje),na vodenoj kupelji, te centrifugira.
Dobiveni bijeli talog se otapa dokapavanjem CH_3COOH (6 M) uz zagrijavanje na vrućoj vodenoj kupelji i miješa staklenim štapićem. Dodaje se par kristala CH_3COONa, razrijedi s destiliranom vodom, zagrije, pa dokapava $K_2Cr_2O_7$ (0,125 M) do potpunog taloženja te centrifugira. Zatim se u žutu otopinu dokapava NaOH (2 M) do lužnate reakcije i $(NH_4)_2CO_3$ (1 M) do prestanka taloženja te centrifugira. Talog se otapa s par kapi CH_3COOH (6 M) uz zagrijavanje. Otopina se zaluži s NH_4OH (2 M), dodaje par kapi $(NH_4)_2C_2O_4$ (0,1 M): bijeli kristalinični talog:

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

K^+ se dokazuje iz izvorne probe: na satno staklo staviti 2 kapi $HClO_4$ (10 %), 2 kapi probe i etanola (snizuje topljivost $KClO_4$). Potrebno je trljati staklenim štapićem: bijeli talog (slika 15).

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

Anioni se dokazuju prema već spomenutom principu (str. 44, 49, 51).



Slika 15: Shematski prikaz odjeljivanja i dokazivanja Cr^{3+} (III skupina), Ca^{2+}(V skupina) i K^+ (VI skupina).

5. Zaključci

1) U ovom diplomskom radu su opisani osnovni pojmovi u kvalitativnoj kemijskoj analizi (reakcije kompleksacije, reakcije fluorescencije, reakcije uz razvijenje plinova, lako hlapljivih i mirisnih produkata, reakcije bojenja plamena, maskiranje, demaskiranje, redoks-reakcije, kiselo-bazne ravnoteže, hidroliza, uloga pufer otopina, amfoternost, ispitivanje topljivosti) s navedenim pokusima za svaki pojam, te način pripreme otopine iz krutog uzorka i dokazivanje prisutnih iona u njoj.
2) U četiri različite smjese anorganskih iona izvedena je klasična metoda odjeljivanja (selektivno taloženje i otapanje) te dokazivanje odijeljenih iona iz svake smjese.
3) Svi propisi navedeni u ovom diplomskom radu su prilagođeni novim uvjetima izvođenja pokusa u laboratoriju Zavoda za analitičku kemiju.
4) Pokusi s nekim analitima i reagensima su izostavljeni jer se više ne izvode u studentskom laboratoriju zbog otrovnosti (npr.,formaldehid, fenol, anilin, As^{3+}, CN^{-}, itd.).

6. Literatura

Analitičke skupine aniona. http://www.periodni.com/download/analiticka_kemija_2011.pdf pristupljeno 25.7.2017.

Analitičke skupine kationa. http://www.periodni.com/download/analiticka_kemija_2011.pdf pristupljeno 25.7.2017.

Eškinja I, Šoljić Z. Kvalitativna anorganska kemijska analiza. Zagreb, Sveučilišna naklada Liber, 1984, str. 21-22, 31, 35.

Filipović I, Lipanović S. Opća i anorganska kemija. Zagreb, Školska knjiga 1995, str. 421-425, 428-429, 434.

Generalić E, Krka S. Analitička kemija vježbe. Split, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2011 str. 4-5, 30, 36.

Kodrnja D, Pavišić-Strache D, Luterotti S. Praktikum analitičke kemije 1 (interna skripta). Zagreb, Farmaceutsko-biokemijski fakultet 2006, str. 1-3, 6-15, 17-20, 24-29, 31, 33, 110-111, 114-116.

Luterotti S. Uvod u kemijsku analizu. Zagreb, Farmaceutsko-biokemijski fakultet 2011, str. 1-3, 8, 74-75, 121, 11-12, 182, 184-189, 110, 63-64, 67-68, 44-45, 55, 70, 59, 61-62.

Pine HS. Organska kemija. Zagreb, Školska knjiga 1994, str. 66-68, 79, 81.

Skoog DA, West DM, Holler FJ. Osnove analitičke kemije. Zagreb, Školska knjiga 1999, str. 2.

7. Sažetak

Kvalitativna kemijska analiza služi dokazivanju analita u uzorku. U klasičnoj kvalitativnoj kemijskoj analizi najčešće se izvodi semimikro tehnika čija je prednost u većoj brzini izvođenja analize zbog rada s manjom količinom tvari, kemikalija i laboratorijskog pribora. Kada se pristupa kvalitativnoj analizi nekog uzorka na katione i/ili anione prvo se izvode skupinske reakcije sa skupinskim reagensima prema određenom redosljedu, a za konačnu identifikaciju izvode se selektivne, i ako je moguće specifične reakcije.

U diplomskom radu su pokusima opisani osnovni pojmovi kvalitativne kemijske analize. Izvedene su reakcije kompleksacije, reakcije fluorescencije, reakcije uz razvijenje plinova, lako hlapljivih i mirisnih produkata, reakcije bojenja plamena, maskiranje, demaskiranje, redoks-reakcije, reakcije s kiselo-baznim ravnotežama (hidroliza, uloga pufer otopina, amfoternost). Ispitana je topljivost krutih anorganskih soli u vodi i u kiselini. Provedene su reakcije identifikacije funkcionalnih skupina u nekim organskim spojevima kao i postupak semimikro odjeljivanja i dokazivanja anorganskih iona iz smjese temeljen na klasičnoj metodi selektivnog taloženja i otapanja.

Svi propisi za navedene pokuse i postupke prilagođeni su novim uvjetima rada u laboratoriju i laboratorijskom priboru Zavoda za analitičku kemiju kako bi studentske vježbe koje se izvode na kolegiju Analitička kemija 1 bile što pouzdanije.

Summary

Qualitative chemical analysis is used for identification the analyte in the sample. In the classical qualitative chemical analysis, semi-micro techniques are most often performed, which is advantageous at a faster rate of analysis because of the low volume of substances, chemicals and laboratory equipment. When a qualitative analysis of a sample of cations and/or anions is initiated, group reactions with group reagents are performed for the first according to a particular order, then selective reactions, and if specific reactions are possible for the final identification.

The thesis describes the basic concepts of qualitative chemical analysis by experiments. Complexation reactions, fluorescence reactions, gas-generated reactions, easily volatile and odorous products, flame coloring reactions, masking, unmasking, redox reactions, acid-base equilibrium reactions (hydrolysis, role of buffer solution, amphotericity) were performed. The solubility of solid inorganic salts in water and acid was tested. Reactions of functional groups identification in some organic compounds were performed as well as the semi-micro separation and identification of inorganic ions from the mixture based on the classical selective precipitation and dissolution method.

All the regulations for these experiments and procedures were adapted to new laboratory conditions and laboratory equipment at the Department of Analytical Chemistry to make the student's exercises on the course Analytical Chemistry 1 as reliable as possible.

Temeljna dokumentacijska kartica

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

Diplomski rad

PRILAGODBA PROPISA ZA ODJELJIVANJE I DOKAZIVANJE ANORGANSKIH KATIONA U SMJESAMA TEMELJENO NA KLASIČNOM POSTUPKU SELEKTIVNOG TALOŽELJA I OTAPANJA

Ivana Lučić

SAŽETAK

Kvalitativna kemijska analiza služi dokazivanju analita u uzorku. U klasičnoj kvalitativnoj kemijskoj analizi najčešće se izvodi semimikro tehnika čija je prednost u većoj brzini izvođenja analize zbog rada s manjom količinom tvari, kemikalija i laboratorijskog pribora. Kada se pristupa kvalitativnoj analizi nekog uzorka na katione i/ili anione prvo se izvode skupinske reakcije sa skupinskim reagensima prema određenom redosljedu, a za konačnu identifikaciju izvode se selektivne, i ako je moguće specifične reakcije.U diplomskom radu su pokusima opisani osnovni pojmovi kvalitativne kemijske analize. Izvedene su reakcije kompleksacije, reakcije fluorescencije, reakcije uz razvijenje plinova, lako hlapljivih i mirisnih produkata, reakcije bojenja plamena, maskiranje, demaskiranje, redoks-reakcije, reakcije s kiselo-baznim ravnotežama (hidroliza, uloga pufer otopina, amfoternost). Ispitana je topljivost krutih anorganskih soli u vodi i u kiselini. Provedene su reakcije identifikacije funkcionalnih skupina u nekim organskim spojevima kao i postupak semimikro odjeljivanja i dokazivanja anorganskih iona iz smjese temeljen na klasičnoj metodi selektivnog taloženja i otapanja. Svi propisi za navedene pokuse i postupke prilagođeni su novim uvjetima rada u laboratoriju i laboratorijskom priboru Zavoda za analitičku kemiju kako bi studentske vježbe koje se izvode na kolegiju Analitička kemija 1 bile što pouzdanije.

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

Rad sadrži: 75 stranica, 15 grafičkih prikaza, 3 tablice i 9 literaturnih navoda. Izvornik je na hrvatskom jeziku.

Ključne riječi:Kvalitativna kemijska analiza, selektivno taloženje i otapanje, semimikro tehnika

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. Jasna Jablan, *docent 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
Department of analytical chemistry
A. Kovačića 1, 10000 Zagreb, Croatia

Diploma thesis

ADAPTATION OF THE REGULATIONS FOR SEPARATION AND IDENTIFICATION OF INORGANIC CATIONS IN MIXTURE BASED ON THE CLASSICAL SELECTIVE PRECIPITATION AND DISSOLUTION METHOD

Ivana Lučić

SUMMARY

Qualitative chemical analysis is used for identification the analyte in the sample. In the classical qualitative chemical analysis, semi-micro techniques are most often performed, which is advantageous at a faster rate of analysis because of the low volume of substances, chemicals and laboratory equipment. When a qualitative analysis of a sample of cations and/or anions is initiated, group reactions with group reagents are performed for the first according to a particular order, then selective reactions, and if specific reactions are possible for the final identification. The thesis describes the basic concepts of qualitative chemical analysis by experiments. Complexation reactions, fluorescence reactions, gas-generated reactions, easily volatile and odorous products, flame coloring reactions, masking, unmasking, redox reactions, acid-base equilibrium reactions (hydrolysis, role of buffer solution, amphotericity) were performed. The solubility of solid inorganic salts in water and acid was tested. Reactions of functional groups identification in some organic compounds were performed as well as the semi-micro separation and identification of inorganic ions from the mixture based on the classical selective precipitation and dissolution method. All the regulations for these experiments and procedures were adapted to new laboratory conditions and laboratory equipment at the Department of Analytical Chemistry to make the student's exercises on the course Analytical Chemistry 1 as reliable as possible.

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

Thesis includes: 75 pages, 15 figures, 3 tables and 9 references. Original is in Croatian language.

Keywords: Qualitative chemical analysis, selective precipitation and dissolution, semi-micro technique

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.*
Jasna Jablan, **Ph.D.** *Assistant Professor, University of Zagreb Faculty of Pharmacy and Biochemistry.*
Ana-Marija Domijan, **Ph.D.** *Associate Professor, University of Zagreb Faculty of Pharmacyand Biochemistry.*

The thesis was accepted: September 2017.