

**ASTRID GOJMERAC IVŠIĆ**

**PRAKTIKUM ANALITIČKE KEMIJE I**

**upute za rad u praktikumu za internu uporabu  
za studente preddiplomskog studija kemije**

## OSNOVNI POJMOVI

### Konstanta topljivosti $K_{\text{sol}}$

Ravnoteža između slabo topljivog elektrolita BA i njegovih iona u zasićenoj otopini može se prikazati



Primjenom zakona o djelovanju masa može se konstantu otapanja soli  $\text{B}_m\text{A}_n$  napisati

$$K_{\text{sol}} = \frac{([\text{B}^{n+}]/c^\circ)^m \cdot ([\text{A}^{m-}]/c^\circ)^n}{x(\text{B}_m\text{A}_n)}$$

Budući da kristali u svoju strukturu "nerado" primaju primjese te su redovito čisti  $x(\text{B}_m\text{A}_n) = 1$ , pa slijedi

$$K_{\text{sol}} = ([\text{B}^{n+}]/c^\circ)^m ([\text{A}^{m-}]/c^\circ)^n$$

Imajući na umu da je  $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$  (standardna koncentracija) gornju jednadžbu možemo pojednostavljeno pisati:

$$K_{\text{sol}} = [\text{B}^{n+}]^m [\text{A}^{m-}]^n$$

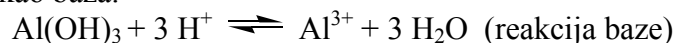
$K_{\text{sol}}$  se često u žargonu naziva "ionski produkt". Produkt relativnih koncentracija otopljenih iona je jednak produktu topljivosti kada je zasićena otopina u ravnoteži s neotopljenim talogom. Neki teško topljivi elektrolit će se početi taložiti kada produkt koncentracija iona u otopini dosegne vrijednost  $K_{\text{sol}}$ . Za kvalitativna određivanja, smatra se da je neki ion potpuno istaložen kada njegova koncentracija u otopini iznosi najviše  $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  dok za kvantitativna određivanja ta koncentracija ne smije prelaziti  $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ .

Ionski produkt je konstantan samo za otopine slabo topljivih elektrolita, ali ne i za djelomično ili dobro topljive soli kao što su NaCl ili  $\text{KNO}_3$  jer pri visokim koncentracijama ionska međudjelovanja postaju značajna. Visoke koncentracije iona koji nisu uključeni u ravnotežu između otopine i čvrste tvari povećavaju topljivost slabo topljive tvari, pa ionski produkt ima konstantnu vrijednost samo u otopinama koje sadrže vrlo malu koncentraciju iona. Ipak, pravilo produkta topljivosti je vrlo koristan alat za izračunavanje koncentracije iona slabo topljivih elektrolita u zasićenim otopinama, koncentracije reagensa potrebne za potpuno taloženje analita, te uvjeta u kojima je moguće stvaranje taloga.

### Amfoternost

Metalni hidroksidi sadrže jako bazične  $\text{OH}^-$ -ione, reagiraju s kiselinama pri čemu dolazi do otapanja i stvaranja otopine soli metala i odgovarajućeg kiselinskog aniona. Ovo je uobičajeno ponašanje većine hidroksida. Manji broj hidroksida također se otapa u otopinama baza. Kada se  $\text{Al}(\text{OH})_3$  otapa u kiselini dolazi do vezivanja  $\text{OH}^-$ -iona sa  $\text{H}^+$ -ionima iz kiseline

pri čemu nastaje voda i aluminijeva sol upotrebijene kiseline. U ovoj reakciji aluminijev hidroksid se ponaša kao baza.



Kada se aluminijev hidroksid otapa u bazi,  $\text{OH}^-$ -ioni i molekule vode vežu se na aluminijev ion stvarajući kompleksni ion  $[\text{Al(H}_2\text{O)}_2(\text{OH})_4]^-$ . U ovom slučaju aluminijev hidroksid uklanja suvišak slobodnih  $\text{OH}^-$ -iona iz otopine te ga se može smatrati kiselinom.



Prema tome aluminijev hidroksid se ponaša i kao baza i kao kiselina ovisno o prirodi drugih tvari prisutnih u otopini. Spojevi koji se mogu ponašati i kao kiseline i kao baze nazivaju se **amfoterni spojevi**. Analogno se ponašaju i hidroksidi nekih drugih elemenata  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , itd.

### Puferi

Puferi su otopine koje se opiru promjeni pH. Sadrže slabu kiselinu i njenu sol ili slabu bazu i njenu sol.

Slaba kiselina – djelomična disocijacija $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$	Sol slabe kiseline – potpuna disocijacija $\text{MA} \rightarrow \text{M}^+ + \text{A}^-$
---	--

Zbog slabe disocijacije kiseline može se pretpostaviti da je ravnotežna koncentracija kiseline približno jednaka analitičkoj koncentraciji kiseline:

$$[\text{HA}] = c_a - [\text{A}^-]_a \approx c_a$$

Iako su i slaba kiselina i njena sol izvor kiselinskog aniona, zbog slabe disocijacije kiseline sol glavni izvor konjugirane baze, iz čega proizlazi da je ravnotežna koncentracija aniona jednaka analitičkoj koncentraciji soli:

$$[\text{A}^-]_u = [\text{A}^-]_a + [\text{A}^-]_s \approx c_s$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]_a + [\text{A}^-]_s} \approx K_a \frac{c_a}{c_s}$$

pH vrijednost pufera ovisi o koncentraciji puferskih sastojaka te o njihovom koncentracijskom omjeru.

Ako u otopinu pufera dodamo jaku kiselinu, anion  $\text{A}^-$  će reagirati s  $\text{H}^+$ -ionima ( $\text{A}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HA}$ ). Time će se koncentracija aniona smanjiti, a koncentracija nedisocirane slabe kiseline povećati.

Ako u otopinu pufera dodamo jaku bazu,  $\text{OH}^-$ -ion će reagirati s  $\text{HA}$  ( $\text{HA} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$ ) čime će se povećati koncentracija aniona dok će se koncentracija nedisocirane kiseline smanjiti.

Ako se koncentracije puferских sastojaka neznatno razlikuju, dodatkom male količine kiseline ili baze koje uzrokuju malu promjenu koncentracije  $\delta c$  koncentracije puferских sastojaka se bitno ne mijenjaju, što rezultira neznatnom promjenom pH vrijednosti.

$$\begin{array}{ccc} \left[ \text{H}^+ \right] = K_a \frac{c_a + \delta c}{c_s - \delta c} & \text{ili} & \left[ \text{H}^+ \right] = K_a \frac{c_a - \delta c}{c_s + \delta c} \\ \text{dodatak kiseline} & & \text{dodatak baze} \end{array}$$

Dakle, dodatak male količine kiseline ili baze bitno ne utječe na pH vrijednost pufera, pa se ove otopine rabe kada pH vrijednost otopine treba održavati na nekoj unaprijed utvrđenoj razini. **Kapacitet pufera** je sposobnost puferске otopine da se opire promjeni pH koju može uzrokovati dodatak kiseline ili baze u otopinu. Definiра se množinom jake kiseline ili jake baze koju je potrebno dodati u 1 dm<sup>3</sup> puferске otopine, a da se pH pufera promijeni za jednu pH jedinicu. Kapacitet pufera je maksimalan kada je koncentracija kiseline jednaka koncentraciji soli.

Pretpostavimo da u vodenu otopinu koja sadrži  $n(\text{HA}) = a$  mol dodamo  $n(\text{NaOH}) = b$  mol. Ako je  $b < a$  neutralizirat će se samo dio kiseline pa će u otopini ostati  $n(\text{HA}) = (a-b)$  mol i nastat će  $n(\text{NaA}) = b$  mol. Ako je volumen otopine 1 dm<sup>-3</sup> možemo napisati

$$c_a = \frac{(a-b)}{V} \quad \text{i} \quad c_s \approx \frac{b}{V}$$

uvrštavanjem ovih vrijednosti u jednadžbu  $\left[ \text{H}^+ \right] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]_a + [\text{A}^-]_s} \approx K_a \frac{c_a}{c_s}$

$$\text{dobijemo } \left[ \text{H}^+ \right] = K_a \frac{\frac{(a-b)}{V}}{\frac{b}{V}} = K_a \frac{(a-b)}{b}$$

iz čega slijedi

$$\text{pH} = -\log K_a - \log(a-b) + \log b$$

deriviranjem ove jednadžbe dobijemo

$$\frac{d\text{pH}}{db} = \frac{1}{a-b} + \frac{1}{b} = \frac{a}{b(a-b)}$$

Za najmanju vrijednost  $\frac{d\text{pH}}{db}$  (kada je pufer najefikasniji) druga derivacija mora biti 0

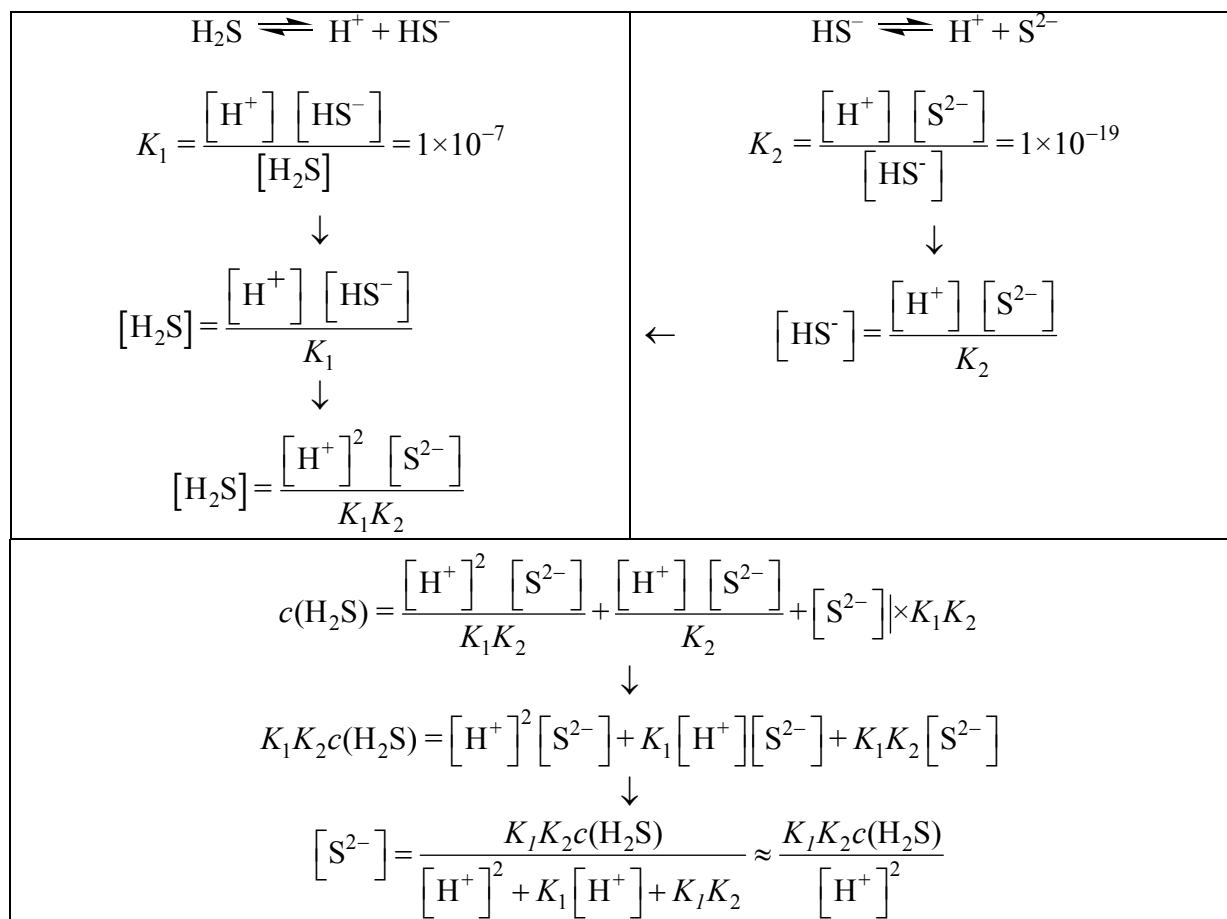
$$\frac{d^2\text{pH}}{db^2} = -\frac{a(a-2b)}{b^2(a-b)^2} = 0 \quad \text{iz čega slijedi } b = \frac{a}{2}$$

Ovo ukazuje da pufer ima maksimalni kapacitet kada je  $c_a = c_s$ . Također je vidljivo da za pripremu pufera maksimalnog kapaciteta treba odabrati slabu kiselinu ili slabu bazu čiji  $\text{p}K_a$  odnosno  $\text{p}K_b$  odgovara pH odnosno pOH puferске otopine koju želimo prirediti.

### Utjecaj kiselosti na disocijaciju slabe kiseline

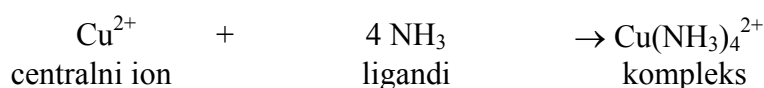
H<sub>2</sub>S je slaba dvoprotonska kiselina koja disocira u dva stupnja. Analitička koncentracija c(H<sub>2</sub>S) jednaka je zbroju ravnotežnih koncentracija aniona i nedisocirane molekule

$$c_{\text{H}_2\text{S}} = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}]$$



Budući da je H<sub>2</sub>S slaba kiselina ravnoteža je pomaknuta u lijevo, a pH zasićene otopine H<sub>2</sub>S u vodi (koja ima koncentraciju 0,1 mol dm<sup>-3</sup>) je 4. Dodatak H<sup>+</sup>-iona u otopinu H<sub>2</sub>S, smanjuje disocijaciju H<sub>2</sub>S čime se smanjuje i koncentracija sulfidnih iona. S druge strane, povećanje pH dodatkom OH<sup>-</sup>-iona potiče disocijaciju čime se povećava koncentracija sulfidnih iona. Prema tome koncentracija sulfidnih iona ovisi o kiselosti odnosno o pH otopine.

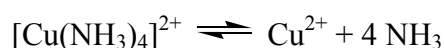
### Nastajanje i stabilnost kompleksnih iona



$$K_s = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 1,07 \times 10^{12}$$

Različiti kompleksi imaju različite konstante stabilnosti. Stabilni kompleksi imaju  $K_s \geq 10^8$  dok je vrijednost konstante stabilnosti za nestabilne komplekse  $K_s \leq 10$ .

Kompleksni ioni se ponašaju kao slabi elektroliti pa se ravnoteže koje uključuju kompleksne ione mogu opisati i kao reakcije disocijacije. Odgovarajuća konstanta ravnoteže, koja se u tom slučaju naziva konstanta nestabilnosti,  $K_{\text{nest}}$ , ima recipročnu vrijednost konstante stabilnosti.



$$K_{\text{nest.}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} = \frac{1}{K_s} = \frac{1}{1,07 \times 10^{12}} = 9,33 \times 10^{-13}$$

Što je manja vrijednost konstante nestabilnosti, manje iona prelazi u otopinu zbog disocijacije kompleksa pa je kompleks stabilniji.

## ODJELJIVANJE POJEDINAČNIH IONA

Nakon odjeljivanja iona u analitičke skupine, svaka skupina iona se dalje odjeljuje ili do jednog iona ili do skupine koja sadrži nekoliko iona. Postupci uključuju sljedeće tipove odvajanja iona:

### Selektivno otapanje

Otapanje samo dijela taloga koji sadrži skupinu iona. Odjeljivanje olova od žive(I) i srebra tijekom analize kationa I analitičke skupine je dobar primjer za selektivno otapanje. Topljivost  $\text{PbCl}_2$  u vrućoj vodi je oko tri puta veća od topljivosti u hladnoj. Topljivost srebrova klorida i živina(I) klorida se bitno ne razlikuje u hladnoj i toploj vodi. Stoga se  $\text{PbCl}_2$  selektivno otapa u vrućoj vodi i tako odijeljuje iz smjese klorida I analitičke skupine. Sulfidi kationa IV analitičke skupine mogu se odijeliti u dvije podskupine. Dodatkom razrijeđene  $\text{HCl}$  otapaju se  $\text{MnS}$  i  $\text{ZnS}$  te prelaze u otopinu u obliku  $\text{Mn}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  iona.  $\text{NiS}$  i  $\text{CoS}$  se ne talože iz kiselih otopina, ali nakon taloženja iz bazične otopine početni  $\alpha$  kristalni oblik prelazi u  $\beta$  kristalnu modifikaciju koja je netopljiva u razrijeđenoj  $\text{HCl}$ , pa nikal i kobalt ostaju u talogu.

### Otapanje sa selektivnim taloženjem

Potpuno otapanje taloga koji sadrži skupinu iona, a zatim selektivno taloženje jednog od prisutnih. Dokazivanje barija u V analitičkoj skupini je dobar primjer za otapanje sa selektivnim taloženjem. Kationi V analitičke skupine talože se kao karbonati koji se dobro otapaju u octenoj kiselini. Barijev kromat ( $K_{\text{sol}} = 2 \times 10^{-10}$ ) je manje topljiv od stroncijeva kromata ( $K_{\text{sol}} = 3,6 \times 10^{-5}$ ) i kalcijeva kromata koji je vrlo topljiv, pa se iz dobivene otopine dodatkom kromatnog iona može istaložiti kao  $\text{BaCrO}_4$ . Problem kod ovog odjeljivanja je kontrola koncentracije kromata koja mora biti dovoljna da se barij kvantitativno istaloži, a da

pri tome ne dođe do taloženja stroncija čija koncentracija u otopini iznosi  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Koncentraciju kromata potrebnu za smanjenje koncentracije barija do  $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  moguće je izračunati na sljedeći način:

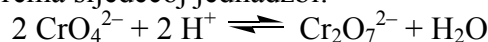
$$[\text{Ba}^{2+}] \times [\text{CrO}_4^{2-}] = 2 \times 10^{-10} \rightarrow [\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{2 \times 10^{-10}}{[\text{Ba}^{2+}]} = \frac{2 \times 10^{-10}}{1 \times 10^{-4}} = 2 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

Koncentracija kromata koja može biti prisutna u otopini, a da ne dođe do taloženja stroncija kromata iz otopine koja sadrži  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  stroncija može se izračunati iz  $K_{\text{sol}}$  za  $\text{SrCrO}_4$ .

$$[\text{Sr}^{2+}] \times [\text{CrO}_4^{2-}] = 3,6 \times 10^{-5} \quad [\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{3,6 \times 10^{-5}}{[\text{Sr}^{2+}]} = \frac{3,6 \times 10^{-5}}{1 \times 10^{-1}} = 4 \times 10^{-4}$$

Dakle, ako koncentraciju kromata održavamo između  $2 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  i  $4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\text{BaCrO}_4$  će se gotovo potpuno istaložiti, a da ne dođe do taloženja  $\text{SrCrO}_4$ .

Koncentracija kromata ovisi o kiselosti otopine. U kiselim otopinama dolazi do stvaranja bikromatnog aniona prema sljedećoj jednačini:



### Otapanje sa stvaranjem kompleksa

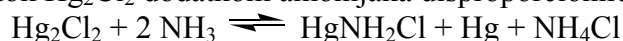
Mnogi se talozi u sustavnoj kvalitativnoj analizi otapaju budući da metalni ioni koje sadrže stvaraju stabilne kompleksne ione.

Odjeljivanje kationa II.b analitičke skupine je primjer otapanja sa stvaranjem kompleksa. Arsen, antimon i kositar se mogu odijeliti od žive(II), bizmuta, olova, bakra i kadmija budući da reagiraju s  $\text{S}_2^{2-}$  ionima pri čemu nastaju tio-anioni  $\text{AsS}_4^{3-}$ ,  $\text{SbS}_4^{3-}$  i  $\text{SnS}_3^{2-}$  dok kationi II.a analitičke skupine ne grade tio-komplekse.

## TALOŽNI REAGENSI ZA KVALITATIVNU KEMIJSKU ANALIZU

### TALOŽENJE S HCl

Dodatkom klorovodične kiseline  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  talože se bijeli teško topljivi kloridi  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$  i  $\text{TlCl}$ .  $\text{PbCl}_2$  i  $\text{TlCl}$  su topljivi u vrućoj vodi.  $\text{AgCl}$  se otapa u amonijaku gradeći amino-kompleks dok  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  dodatkom amonijaka disproporcionira:



### TALOŽENJE SULFATA

Dodatkom sumporne kiseline (u volumnom omjeru kiselina/voda=1:3) nastaju teško topljivi talozi  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  i  $\text{Ra}^{2+}$  iona, dok se  $\text{Ca}^{2+}$  ion taloži u obliku sulfata samo iz koncentriranih otopina uz dodatak etanola.  $\text{PbSO}_4$  je topljiv u amonijevom acetatu, amonijevom tartaratu i u  $\text{NaOH}$ .

Dodatkom CaSO<sub>4</sub> talože se Ba i Sr, ali naravno ne i Ca.

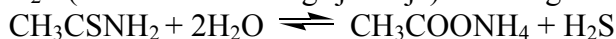
### TALOŽENJE AMONIJEVIM OKSALATOM

Dodatkom amonijeva oksalata taloži se niz iona djelomično u obliku oksalata, bazičnih soli ili hidroksida. Ovaj reagens ima analitičko značenje samo za zemnoalkalijske metale koji se talože: BaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (dobro topljiv u octenoj kiselini), CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (slabo topljiv u octenoj kiselini) i SrC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (netopljiv u octenoj kiselini). Oksalati ovih metala su netopljivi u vodi, a otapaju se dodatkom suviška oksalata jer grade relativno stabilne oksalatne komplekse.

### TALOŽENJE SULFIDA U KISELOJ OTOPINI

#### *Oblik taložnog reagensa*

1. reakcijom FeS i H<sup>+</sup> iz Kippovog aparata
2. štapići koji zagrijavanjem oslobađaju H<sub>2</sub>S (zajedno rastopljeni parafin + S + SiO<sub>2</sub>)
3. H<sub>2</sub>S-voda (zasićena otopina koncentracije 0,1 mol dm<sup>-3</sup>)
4. H<sub>2</sub>S-aceton (smanjenje kiselosti)
5. H<sub>2</sub>S plin iz plinske boce
6. tvari koje oslobađaju H<sub>2</sub>S (tioacetamid uz zagrijavanje) – homogeno taloženje



Kod homogenog taloženja taložni reagens se proizvodi u otopini analita pomoću spore kemijske reakcije. Nastajanje taložnog reagensa je postupno i homogeno u cijeloj otopini te odmah dolazi do reakcije s analitom. Talozni koji nastaju homogenim taloženjem općenito su čišći i prikladniji za analizu od taloga koji nastaju izravnim dodavanjem taložnog reagensa.

H<sub>2</sub>S je vrlo važan reagens za kvalitativnu analizu, a osnovni nedostaci su neugodan miris i otrovnost.

U kiselim otopinama mogu se istaložiti samo slabo topljivi sulfidi koji imaju malu vrijednost konstante topljivosti. U lužnatoj sredini osim slabo topljivih sulfida mogu se istaložiti i znatno topljiviji sulfidi koji za taloženje trebaju veću koncentraciju sulfida.

#### *Niz sulfida s padajućom topljivosti*

MnS > FeS > ZnS > NiS > CoS > PbS > CdS > Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> > CuS > Ag<sub>2</sub>S > HgS

Iz ovog niza je vidljivo da se svi ioni desno od Mn talože sa sulfidnim ionima.

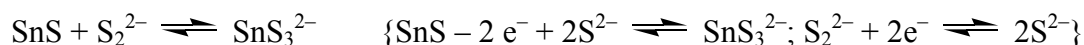
Boja sulfida	Kation
crna .... smeđa	Ag <sup>+</sup> ; Pb <sup>2+</sup> ; Hg <sup>2+</sup> ; Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ; Cu <sup>2+</sup> ; Bi <sup>3+</sup> ; Sn <sup>2+</sup> (Tl <sup>+</sup> ; Pd <sup>2+</sup> ; Au <sup>3+</sup> ; Pt <sup>4+</sup> ; Ir <sup>3+</sup> )
crvenonarančasta	Sb <sup>3+</sup> ; Sb <sup>5+</sup>
žuta	Cd <sup>2+</sup> ; As <sup>3+</sup> ; As <sup>5+</sup> ; Sn <sup>4+</sup>
bijela	Zn <sup>2+</sup> (samo iz vrlo slabo kiselih otopina) Ge <sup>4+</sup> (samo iz jako kiselih otopina)



As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>; As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>; Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>; SnS<sub>2</sub>, Ir<sub>2</sub>S<sub>3</sub>; Au<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, a djelomično i sulfidi Pt i Cu otapaju se u suvišku sulfidnih iona. Otapanje je rezultat nastajanja kompleksnih tio aniona koji su stabilni samo u lužnatoj sredini. Zakiseljavanjem otopine koja sadrži kompleksni tio anion dolazi do razgradnje kompleksa i ponovnog taloženja sulfida.



Za razliku od SnS<sub>2</sub>, za otapanje SnS potrebno je upotrijebiti polisulfidni ion S<sub>x</sub><sup>2-</sup> (x = 2...9) koji je oksidans.



Za otapanje metalnih sulfida bolje je upotrijebiti polisulfidni ion, pri čemu nastaju tio kompleksi metala s višim oksidacijskim brojem. U tom se slučaju zakiseljavanjem otopine talože sulfidi kationa višeg oksidacijskog stanja uz izlučivanje sumpora.

Otapanje u polisulfidu	Taloženje zakiseljavanjem
$\text{Me}_2\text{S}_3 + 3\text{S}_2^{2-} \rightleftharpoons 2\text{MeS}_4^{3-} + \text{S}$	$2\text{MeS}_4^{3-} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Me}_2\text{S}_5 + 3\text{H}_2\text{S}$
$\text{Me}_2\text{S}_3 + 5\text{S}^{2-} - 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{MeS}_4^{3-}$	
$\text{S}_2^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{S}^{2-}; \text{S}_2^{2-} \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + \text{S}$	

### TALOŽENJE SULFIDA U LUŽNATOJ OTOPINI

Svi metalni kationi osim kationa alkalijskih i zemnoalkalijskih metala talože se kao sulfidi u lužnatoj otopini. Dakle, talože se svi kationi, uključujući one koji talože teško topljive sulfide iz kiselih otopina kao i oni koji talože topljivije sulfide koji se ne talože u kiselim otopinama. Neki od tih taloga su topljivi u suvišku reagensa jer grade tio komplekse (As; Sb; Sn). Kao izvor sulfidnih iona za taloženje u lužnatoj sredini koristi se amonijev sulfid ili otopina TAA koja se zagrijava uz dodatak amonijaka.

Boja sulfida	Kation
crna	Co <sup>2+</sup> ; Ni <sup>2+</sup> ; Fe <sup>2+</sup> ; Fe <sup>3+</sup>
smeđa	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>
bijela	Zn <sup>2+</sup> (taloži se i iz vrlo slabo kiselih otopina)
ružičasta	Mn <sup>2+</sup>

Amonijev sulfid je izvor sulfidnih iona, ali također i hidroksidnih iona. To ima za posljedicu da se mnogi metalni ioni osim kao sulfidi talože i kao hidroksidi.

Boja hidroksida	Kation
bijela	$\text{Cr}^{3+}; \text{Al}^{3+}; \text{Be}^{2+}; \text{Th}^{2+}; \text{Ce}^{2+}; \text{Ti}^{4+}$ $\text{Zn}^{2+}$ (samo iz vrlo slabo kiselih otopina)
žuta	$\text{Ce}^{4+}$

Amonijev sulfid dijeli katione u tri skupine:

- 1) one koji se uopće ne talože – alkalijski i zemnoalkalijski metali
- 2) one koji se talože kao sulfidi ili hidroksidi, ali se ne otapaju u suvišku amonijeva sulfida
- 3) one koji se talože kao sulfidi, ali se otapaju u suvišku amonijeva sulfida gradeći tio kompleksne anione – As, Sb, Sn, Mo, W, V, Pt, Ir, Au

Za taloženje se također može upotrijebiti otopina natrijeva sulfida. U tom slučaju dolazi do gotovo istih reakcija kao i s amonijevim sulfidom, no ipak postoji razlika. Budući da je NaOH jača baza od  $\text{NH}_3$ , otopina natrijeva sulfida sadrži više koncentraciju sulfidnih iona, a također i hidroksidnih iona. Be i Al talože hidrokside kao i s amonijevim sulfidom, ali zbog više koncentracije  $\text{OH}^-$  iona se ponovo otapaju.

### TALOŽENJE HIDROKSIDA JAKOM BAZOM

Alkalijski metali daju hidrokside dobro topljive u vodi i njihove su otopine poznate kao jake baze, tvari koje su u vodi gotovo potpuno disocirane na metalne katione i hidroksidne anione (Arrhenius) npr.  $\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ . Hidroksidi zemnoalkalijskih metala su također dosta topljivi u vodi dok su svi ostali hidroksidi slabo topljivi u vodi.

Boja hidroksida	Kation
bijela	$\text{Pb}^{2+}; \text{Bi}^{3+}; \text{Cd}^{2+}; \text{Sb}^{3+}; \text{Sb}^{5+}; \text{Sn}^{2+}; \text{Sn}^{4+}; \text{Zn}^{2+};$ $\text{Mn}^{2+}; \text{Fe}^{2+}; \text{Mg}^{2+}; \text{Ca}^{2+}; \text{Sr}^{2+}; \text{Ba}^{2+};$ ( $\text{Be}^{2+}; \text{Th}^{4+}; \text{Zr}^{4+}; \text{Ce}^{3+}; \text{Ti}^{4+}; \text{Sc}^{3+}; \text{Y}^{3+}$ ; rijetke zemlje) $\text{Mn}(\text{OH})_2$ se oksidira s kisikom iz zraka i prelazi u smeđi $\text{MnO}(\text{OH})_2$
smeđa	$\text{Ag}^+; \text{Fe}^{3+}; \text{Co}^{3+}; (\text{Ti}^{3+}; \text{Ti}^{3+}; \text{Pd}^{2+}; \text{Pt}^{4+})$
žuta	$\text{Hg}^{2+}; (\text{Cu}^+; \text{Au}^{3+}; \text{Ce}^{4+})$
crna	$\text{Hg}_2^{2+}$ (disproporcionira $\text{Hg}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HgO} + \text{Hg}$ )
plava	$\text{Cu}^{2+}; \text{Co}^{2+}$
ružičasta	$\text{Co}^{2+}$ (u početku plava kasnije ružičasta)
zelena	$\text{Ni}^{2+}; \text{Cr}^{3+}$

Dodatkom jake baze (NaOH, KOH) u otopinu kationa obično dolazi do taloženja sluzavog amorfnog taloga čiji sastav najčešće nije točno definiran. Uz hidrokside  $\text{Me}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Me}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Me}(\text{OH})_4$  {npr.  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ } talože i hidratizirani oksidi

$\text{MeO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  {npr.  $\text{HgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ }. Ponekad dolazi do taloženja bazičnih soli  $\text{Me}(\text{OH})_2\text{Cl}$ ,  $\text{MeOCl}$  {npr.  $\text{SbOCl}$ ,  $\text{BiOCl}$ ,  $\text{BiO}(\text{OH})$ }.

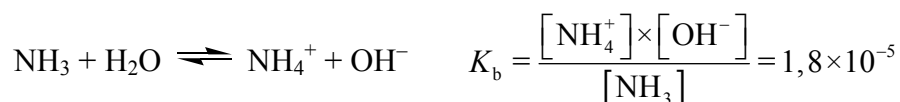
Plemeniti metali grade hidrokside koji se vrlo lako dehidratiziraju u odgovarajući oksid {npr.  $2\text{AgOH} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Hg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$ }. U nekim slučajevima dolazi do disproporcioniranja {npr.  $\text{Hg}_2^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Hg}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HgO} + \text{Hg}$ }.

U vodenim otopinama ne može se postići veći pH od 14 budući da voda djeluje kao pufer. Povećanjem koncentracije  $\text{OH}^-$  iona dodatkom otopine baze veće koncentracije (2 mol  $\text{dm}^{-3}$ ) dolazi do otapanja amfoternih hidroksida te je moguća podjela hidroksida na dvije grupe a) neamfoterne i b) amfoterne.

Hidroksid	pH taloženja	pH otapanja	Hidroksid	pH taloženja	pH otapanja
$\text{Sn}(\text{OH})_4$	0,5	12-13	$\text{Co}(\text{OH})_3$	0,5	>14
$\text{Sn}(\text{OH})_2$	1,5	13	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	2,2	>14
$\text{Al}(\text{OH})_3$	3,8	10,5-13	$\text{Bi}(\text{OH})_3$	4,0	>14
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	5,0	13-14	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	5,0	>14
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	6,8	13,5	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	7,4	>14
$\text{Pb}(\text{OH})_2$	7,2	13	$\text{Co}(\text{OH})_2$	7,5	>14
			$\text{Cd}(\text{OH})_2$	8,3	>14
			$\text{Mg}(\text{OH})_2$	9,6-10,6	>14

### TALOŽENJE AMONIJKOM

Vodena otopina amonijaka reagira kao otopina alkalijskih hidroksida i obično se smatra otopinom slabe baze amonijeva hidroksida,  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$ ). Dokaza o postojanju nedisociranog  $\text{NH}_4\text{OH}$  u vodenoj otopini nema pa se disocijacija amonijaka u vodi može prikazati



Budući da je otopina amonijaka slaba baza, dodatak suviška amonijaka ne otapa amfoterne hidrokside. Osim toga nastale amonijeve soli djeluju kao pufer pa nije moguće postići pH viši od 9.

Osim kao izvor  $\text{OH}^-$  iona otopina amonijaka djeluje i kao kompleksirajuće sredstvo za veći broj kationa koji stvaraju amino komplekse. Hg gradi amido spoj  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$ .

Amonijak dijeli katione na:

- 1) one koji se ne talože s  $\text{NH}_3$
- 2) one koji se talože kao teško topljivi hidroksidi (kao i alkalijski hidroksidi)
- 3) one koji grade topljive amino spojeve tj. prvo se taloži odgovarajući hidroksid koji se zatim otapa u suvišku amonijaka –  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  (u velikom suvišku)

Boja	Kompleksni ion
bezbojni	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ; $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ; $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
plavoljubičasta	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ; $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
žuta	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
crvena	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

### TALOŽENJE NATRIJEVIM KARBONATOM

Svi kationi osim  $\text{As}^{3+}$  i  $\text{As}^{5+}$  te kationa alkalijskih metala (osim Li) talože se natrijevim karbonatom. Reakcija s  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  pokazuje da osim kationa alkalijskih metala otopina sadrži i druge ione metala.

Otopina  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  je izvor  $\text{CO}_3^{2-}$  i  $\text{OH}^-$  iona pa dolazi do taloženja karbonata, hidroksida, bazičnih soli i bazičnih oksida.  $\text{MgCO}_3$  taloži se samo ako nisu prisutni amonijevi ioni. Svi karbonati su topljivi u mineralnim kiselinama.

Dodatkom suviška otopine  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  povećava se koncentracija

- $\text{OH}^-$  iona pri čemu se amfoterni hidroksidi djelomično otapaju
- $\text{CO}_3^{2-}$  iona pri čemu dolazi do otapanja taloga koji s karbonatom grade kompleksne ione  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$   $\{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ ;  $[\text{Th}(\text{CO}_3)_5]^{6-}\}$ .

### TALOŽENJE AMONIJEVIM KARBONATOM

Amonijev karbonat taloži karbonate i hidrokside kao i natrijev karbonat. Dodatkom suviška otopine  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  ne dolazi do otapanja amfoternih hidroksida. Budući da je amonijak slaba baza otopina amonijeva karbonata ne osigurava dovoljno visoku koncentraciju  $\text{OH}^-$ -iona za otapanje amfoternih hidroksida.

- Otapaju se talozi iona koji grade komplekse s karbonatom ( $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ).
- Djelomično se otapaju talozi iona koji grade amino komplekse.
- 

### TALOŽENJE ALKALIJSKIM FOSFATIMA $\{C(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}\}$

Gotovo svi fosfati su slabo topljivi u vodi osim fosfata alkalijskih metala (Na, K, Rb, Cs, ali ne Li) koji su dobro topljivi. Većina fosfata je topljiva u kiselinama.

Boja	Talag
žuta	$\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ; $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; $\text{FePO}_4$
plavozelena	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; $\text{CrPO}_4$
plavoljubičasta	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
bijela	$\text{PbHPO}_4$ ; $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ ; $\text{Bi}_3(\text{PO}_4)_2$ ; $\text{Hg}_3\text{PO}_4$ ; $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$ ; $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ ; $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ ; $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ; $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ ; $\text{AlPO}_4$ ; $\text{Be}_3(\text{PO}_4)_2$ ; $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4$ ; $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ ; $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_4$ ; $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ; $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ ; $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ ; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ; $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ; rijetke zemlje

Fosfati različitih kationa mogu se razlikovati na temelju njihove topljivosti u različitim kiselinama i bazama:

Topljivost fosfata	
U alkaljskim hidroksidima	fosfati svih metala koji grade amfoterne hidrokside Pb, Zn, Sn, Be, Sb, Al, Cr
U koncentriranom amonijaku	fosfati svih metala koji grade amino komplekse Ag, Cu, Cd, Co, Ni, Zn, Mn (samo u velikom suvišku)

Također se razlikuju fosfati netopljivi u razrijeđenoj octenoj kiselini, u HCl koncentracije  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ , u  $\text{HNO}_3$  koncentracije  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  (Bi, Zr), a cirkonijev fosfat je netopljiv čak i u  $\text{HNO}_3$  koncentracije  $10 \text{ mol dm}^{-3}$ . U slabo kiselim otopinama mogu se otopiti Fe(III) i Al(III) fosfati zbog stvaranja fosfatnih kompleksa  $\text{M}(\text{PO}_4)_2^{3-}$ .

### TALOŽENJE KALIJEVIM KROMATOM

Topljivost metalnih kromata u NaOH i amonijaku je analogna topljivosti metalnih hidroksida. Ca i Mg se ne talože kao kromati.

Boja	Talog
crvena	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ; $\text{Hg}_2\text{CrO}_4$
crvenosmeđa	$\text{HgCrO}_4$
žuta	$\text{PbCrO}_4$ ; $\text{BaCrO}_4$ (u prisutnosti octene kiseline) $\text{CaCrO}_4$ (samo u neutralnim otopinama) $\text{CuCrO}_4$ ; $\text{CdCrO}_4$ ; $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_3$ ; $\text{CoCrO}_4$ ; $\text{ZnCrO}_4$ (bez analitičkog značaja)

TABLICA 1. ODJELJIVANJE KATIONA U ANALITIČKE SKUPINE (formule taloga su podcrtane)

Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> Ag <sup>+</sup> Pb <sup>2+</sup> Hg <sup>2+</sup> Bi <sup>3+</sup> Cu <sup>2+</sup> Cd <sup>2+</sup> As <sup>3+</sup> ; As <sup>5+</sup> Sb <sup>3+</sup> ; Sb <sup>5+</sup> Sn <sup>2+</sup> ; Sn <sup>4+</sup> Fe <sup>3+</sup> Al <sup>3+</sup> Cr <sup>3+</sup> Mn <sup>2+</sup> Zn <sup>2+</sup> Co <sup>2+</sup> Ni <sup>2+</sup> Ba <sup>2+</sup> Sr <sup>2+</sup> Ca <sup>2+</sup> Mg <sup>2+</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> Na <sup>+</sup> K <sup>+</sup>	2M HCl →	<u>Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></u> bijeli <u>AgCl</u> bijeli <u>PbCl<sub>2</sub></u> bijeli	<b>I skupina kloridi</b> $K_{sol} = 1,6 \times 10^{-10}$ $K_{sol} = 3,2 \times 10^{-18}$ $K_{sol} = 2,4 \times 10^{-4}$	~0,3 M HCl → H <sub>2</sub> S (TAA*)	<u>PbS</u> crni <u>HgS</u> crni <u>Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub></u> smeđi <u>CuS</u> crni <u>CdS</u> žuti	II skupina sulfidi	<b>IIa</b> $K_{sol} = 3 \times 10^{-28}$ $K_{sol} = 2 \times 10^{-53}$ $K_{sol} = 1,6 \times 10^{-72}$ $K_{sol} = 6 \times 10^{-37}$ $K_{sol} = 8 \times 10^{-28}$	III skupina hidroksidi $K_{sol} = 2 \times 10^{-39}$ $K_{sol} = 3 \times 10^{-34}$ $K_{sol} = 5,4 \times 10^{-31}$ $K_{sol} = 2 \times 10^{-13}$	NH <sub>3</sub> uz → NH <sub>4</sub> Cl	<u>As<sub>2</sub>S<sub>3</sub></u> ; <u>As<sub>2</sub>S<sub>5</sub></u> žuti <u>Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub></u> ; <u>Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub></u> žuti <u>SnS</u> ; <u>SnS<sub>2</sub></u> smeđi; žuti	<b>IIb</b> $K_{sol} = 4 \times 10^{-29}$ $K_{sol} = 2,9 \times 10^{-59}$ $K_{sol} = 1 \times 10^{-25}$	<u>Fe(OH)<sub>3</sub></u> crveni <u>Al(OH)<sub>3</sub></u> bijeli <u>Cr(OH)<sub>3</sub></u> zeleni <u>Mn(OH)<sub>2</sub></u> bijeli	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S (TAA*) uz → NH <sub>3</sub> i NH <sub>4</sub> Cl	<u>MnS</u> roza <u>ZnS</u> bijeli <u>CoS</u> crni <u>NiS</u> crni	<b>IV skupina sulfidi</b> $K_{sol} = 1,4 \times 10^{-15}$ $K_{sol} = 1,6 \times 10^{-24}$ $K_{sol} = 3,1 \times 10^{-23}$ $K_{sol} = 3 \times 10^{-21}$	Ba <sup>2+</sup> Sr <sup>2+</sup> Ca <sup>2+</sup> Mg <sup>2+</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> Na <sup>+</sup> K <sup>+</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> uz → NH <sub>3</sub> i NH <sub>4</sub> Cl	<u>BaCO<sub>3</sub></u> bijeli <u>SrCO<sub>3</sub></u> bijeli <u>CaCO<sub>3</sub></u> bijeli	<b>V skupina karbonati</b>	Mg <sup>2+</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> Na <sup>+</sup> K <sup>+</sup>	VI skupina topljivi ioni
--	----------------	--	--	--	--	--------------------	---	--	---	---	---	--	--	--	---	---	---	--	----------------------------	---	--------------------------

\* TAA tioacetamid uz zagrijavanje  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{H}_2\text{S}$

**TABLICA 2. PRODUKTI REAKCIJA KATIONA S AMONIJEVOM I NATRIJEVOM LUŽINOM**

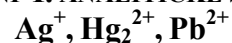
Analitička skupina	NH <sub>3</sub> ekvivalentna količina	NH <sub>3</sub> suvišak	NaOH ekvivalentna količina	NaOH suvišak
<b>I.</b>	<u>Pb(OH)<sub>2</sub></u> bijeli	<u>Pb(OH)<sub>2</sub></u> bijeli	<u>Pb(OH)<sub>2</sub></u> bijeli	PbO <sub>2</sub> <sup>2-</sup> bezbojna ot.
	Hg + <u>HgNH<sub>2</sub>NO<sub>3</sub></u> crni (bijeli)	Hg + <u>HgNH<sub>2</sub>NO<sub>3</sub></u> crni (bijeli)	<u>Hg<sub>2</sub>O</u> crni	<u>Hg<sub>2</sub>O</u> crni
	<u>AgOH</u> → <u>Ag<sub>2</sub>O</u> bijeli → smeđi	Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> bezbojna ot.	<u>AgOH</u> → <u>Ag<sub>2</sub>O</u> bijeli → smeđi	<u>Ag<sub>2</sub>O</u> smeđi
<b>II.a</b>	<u>HgNH<sub>2</sub>Cl</u> bijeli	<u>HgNH<sub>2</sub>Cl</u> bijeli	<u>HgO</u> žuti	<u>HgO</u> žuti
	<u>Pb(OH)<sub>2</sub></u> bijeli	<u>Pb(OH)<sub>2</sub></u> bijeli	<u>Pb(OH)<sub>2</sub></u> bijeli	PbO <sub>2</sub> <sup>2-</sup> bezbojna ot.
	<u>Bi(OH)<sub>3</sub></u> bijeli	<u>Bi(OH)<sub>3</sub></u> bijeli	<u>Bi(OH)<sub>3</sub></u> bijeli	<u>Bi(OH)<sub>3</sub></u> bijeli
	<u>Cu(OH)<sub>2</sub></u> plavi	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> plava ot.	<u>Cu(OH)<sub>2</sub></u> plavi	<u>Cu(OH)<sub>2</sub></u> plavi
	<u>Cd(OH)<sub>2</sub></u> bijeli	Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> bezbojna ot.	<u>Cd(OH)<sub>2</sub></u> bijeli	<u>Cd(OH)<sub>2</sub></u> bijeli
<b>II.b</b>	<u>Sb(OH)<sub>3</sub></u> bijeli	<u>Sb(OH)<sub>3</sub></u> bijeli	<u>Sb(OH)<sub>3</sub></u> bijeli	SbO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> bezbojna ot.
	<u>Sn(OH)<sub>2</sub></u> bijeli	<u>Sn(OH)<sub>2</sub></u> bijeli	<u>Sn(OH)<sub>2</sub></u> bijeli	SnO <sub>2</sub> <sup>2-</sup> bezbojna ot.
	<u>SnO(OH)<sub>2</sub></u> bijeli	<u>SnO(OH)<sub>2</sub></u> bijeli	<u>SnO(OH)<sub>2</sub></u> bijeli	SnO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> bezbojna ot.
<b>III.</b>	<u>Fe(OH)<sub>3</sub></u> crvenosmeđi	<u>Fe(OH)<sub>3</sub></u> crvenosmeđi	<u>Fe(OH)<sub>3</sub></u> crvenosmeđi	<u>Fe(OH)<sub>3</sub></u> crvenosmeđi
	<u>Cr(OH)<sub>3</sub></u> zeleni žel. t.	Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>3+</sup> bezbojna ot.	<u>Cr(OH)<sub>3</sub></u> zeleni žel. t.	CrO <sub>2</sub> <sup>-</sup> zelena ot.
	<u>Al(OH)<sub>3</sub></u> bijeli žel. t.	<u>Al(OH)<sub>3</sub></u> bijeli žel. t.	<u>Al(OH)<sub>3</sub></u> bijeli žel. t.	AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup> bezbojna ot.
<b>IV.</b>	<u>Co(OH)<sub>2</sub></u> plavi, stajanjem prelazi u smeđi <u>Co(OH)<sub>3</sub></u>	Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>2+</sup> i Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>3+</sup> smeđe žuta ot., stajanjem prelazi u crvenu ot.	<u>Co(OH)<sub>2</sub></u> plavi, stajanjem prelazi u smeđi <u>Co(OH)<sub>3</sub></u>	<u>Co(OH)<sub>2</sub></u> plavi, stajanjem prelazi u smeđi <u>Co(OH)<sub>3</sub></u>
	<u>Ni(OH)<sub>2</sub></u> zeleni	Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>2+</sup> plava ot.	<u>Ni(OH)<sub>2</sub></u> zeleni	<u>Ni(OH)<sub>2</sub></u> zeleni
	<u>Mn(OH)<sub>2</sub></u> bijeli, stajanjem prelazi u smeđi MnO(OH)	<u>Mn(OH)<sub>2</sub></u> bijeli, stajanjem prelazi u smeđi MnO(OH)	<u>Mn(OH)<sub>2</sub></u> bijeli, stajanjem prelazi u smeđi MnO(OH)	<u>Mn(OH)<sub>2</sub></u> bijeli, stajanjem prelazi u smeđi MnO(OH)
	<u>Zn(OH)<sub>2</sub></u> bijeli	Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> bezbojna ot.	<u>Zn(OH)<sub>2</sub></u> bijeli	ZnO <sub>2</sub> <sup>2-</sup> bezbojna ot.

**TABLICA 3. KARAKTERISTIČNE REAKCIJE NEKIH KATIONA**

Analitička skupina	Ion	Reagens	Produkt	Primjedba
<b>I.</b>	Pb <sup>2+</sup>	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	PbCrO <sub>4</sub>	
	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	NH <sub>3</sub>	Hg + HgNH <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> crni (bijeli)	
	Ag <sup>+</sup>	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> crvenosmeđi	
<b>II.a</b>	Hg <sup>2+</sup>	SnCl <sub>2</sub>	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> bijeli	
	Bi <sup>3+</sup>	Na <sub>2</sub> SnO <sub>2</sub>	Bi crni	
	Cu <sup>2+</sup>	NH <sub>3</sub>	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> plava ot.	
	Cd <sup>2+</sup>	NH <sub>3</sub>	Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> bezbojna ot.	+ H <sub>2</sub> S → CdS žuti
<b>II.b</b>	As <sup>3+</sup> , As <sup>5+</sup>	NH <sub>3</sub> konc. + Mg-mikstura	MgNH <sub>4</sub> AsO <sub>4</sub> bijeli	As <sup>3+</sup> + HNO <sub>3</sub> konc. → As <sup>5+</sup> (oksidacija)
	Sb <sup>3+</sup> , Sb <sup>5+</sup>	rodamin B	Sb(V)-RB kompleks, ljubičasta ot.	Sb <sup>3+</sup> + NaNO <sub>2</sub> → Sb <sup>5+</sup> (oksidacija)
	Sn <sup>2+</sup> , Sn <sup>4+</sup>	HgCl <sub>2</sub>	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> bijeli	Sn <sup>4+</sup> + Fe → Sn <sup>2+</sup> (redukcija)
<b>III.</b>	Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	Fe <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub> berlinsko modrilo	Fe <sup>2+</sup> + HNO <sub>3</sub> konc. → Fe <sup>3+</sup> (oksidacija)
	Cr <sup>3+</sup> (CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	PbCrO <sub>4</sub> žuti	Cr <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + OH <sup>-</sup> → CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
	Al <sup>3+</sup>	NH <sub>3</sub> + alizarin S	Al(III)-AS kompleks, ljubičasta otopina	+ HAc razr. → ružičasti
<b>IV.</b>	Co <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> SCN + aceton	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Co(SCN) <sub>4</sub> modri prsten	
	Ni <sup>2+</sup>	NH <sub>3</sub> + dimetilglioksim	Ni(DMG) <sub>2</sub> kelat, ružičasti	
	Mn <sup>2+</sup>	PbO <sub>2</sub> + HNO <sub>3</sub> konc.	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ljubičasta otopina	
	Zn <sup>2+</sup>	NH <sub>3</sub>	Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> bezbojna otopina	+ H <sub>2</sub> S → ZnS bijeli
<b>V.</b>	Ba <sup>2+</sup>	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	BaCrO <sub>4</sub> žuti	+ HCl → Ba <sup>2+</sup> ot. boji plamen zeleno
	Sr <sup>2+</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SrSO <sub>4</sub> bijeli	+ HCl → Sr <sup>2+</sup> ot. boji plamen crveno
	Ca <sup>2+</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> bijeli	+ HCl → Ca <sup>2+</sup> ot. boji plamen narandasto
<b>VI.</b>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + NH <sub>3</sub>	MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O bijeli	
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NaOH + HgI <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Hg <sub>2</sub> NI žuto smeđi	Nesslerov reagens: Hg <sup>2+</sup> + 4I <sup>-</sup> ⇌ HgI <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
	Na <sup>+</sup>	cinkuranilacetat	NaZn(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> · 9H <sub>2</sub> O žuti	Na <sup>+</sup> otopine boje plamen žuto
	K <sup>+</sup>	HAc + Na <sub>3</sub> Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	K <sub>2</sub> NaCo(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> žuti	K <sup>+</sup> otopine boje plamen ljubičasto

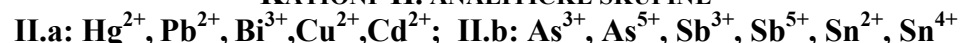


### KATIONI I. ANALITIČKE SKUPINE



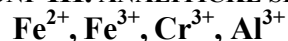
Dodatkom razrijeđene HCl u otopinu koja sadrži uobičajane metalne ione (uključujući i amonijev ion) dolazi do taloženja AgCl, PbCl<sub>2</sub> i Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Kloridi svih ostalih uobičajenih iona metala su topljivi u razrijeđenoj klorovodičnoj kiselini pa se mogu odvojiti od kationa I. skupine filtriranjem ili centrifugiranjem. Topljivost AgCl i Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> je vrlo mala pa se živa(I) i srebro mogu potpuno istaložiti, dok je PbCl<sub>2</sub> nešto topljiviji tako da se olovo može dokazati i u prvoj i u drugoj analitičkoj skupini.

### KATIONI II. ANALITIČKE SKUPINE



Kiselom filtratu nakon taloženja klorida kationa I analitičke skupine, kationi druge analitičke skupine talože se dodatkom sulfidnog iona. Taložte teško topljivi sulfidi HgS, PbS, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, CuS, CdS, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, SnS i SnS<sub>2</sub>. Živa se pojavljuje u obje skupine budući da je Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> netopljiv, a HgCl<sub>2</sub> topljiv u razrijeđenoj HCl.

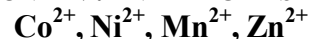
### KATIONI III. ANALITIČKE SKUPINE



Filtrat nakon taloženja kationa II. analitičke skupine potrebno je upariti na manji volumen i ukloniti sulfidne ione te dodatkom nekoliko kapi koncentrirane HNO<sub>3</sub> oksidirati Fe(II) u Fe(III). Dodatkom NH<sub>3</sub> i NH<sub>4</sub>Cl potpuno taložte Fe(OH)<sub>3</sub>, Cr(OH)<sub>3</sub> i Al(OH)<sub>3</sub>. Ako je u otopini prisutan Mn<sup>2+</sup>, djelomično se može istaložiti i Mn(OH)<sub>2</sub> koji se kisikom iz zraka oksidira u MnO(OH). Prisutnost sulfidnih iona u lužnatoj sredini bi rezultirala taloženjem topljivijih sulfida koji za taloženje trebaju veću koncentraciju sulfida.

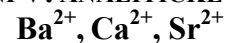
Dodatak amonijevih iona regulira koncentraciju OH<sup>-</sup> iona tako da je dovoljna za taloženje teško topljivih hidroksida III. analitičke skupine ( $K_{\text{sol}} < 10^{-30}$ ), a da ne dođe do taloženja topljivijih hidroksida ( $K_{\text{sol}} > 10^{-20}$ ). pH otopine treba održavati unutar relativno uskih granica i zbog amfoternih svojstava Al(OH)<sub>3</sub> i Cr(OH)<sub>3</sub>.

### KATIONI IV. ANALITIČKE SKUPINE



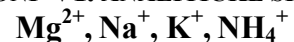
Dodatkom sulfidnog iona u lužnati filtrat zaostao nakon taloženja kationa III. analitičke skupine taložte se topljiviji sulfidi kationa IV. analitičke skupine CoS, NiS, MnS i ZnS.

#### **KATIONI V. ANALITIČKE SKUPINE**



Filtrat iza taloženja kationa IV. analitičke skupine zakiseli se razrijeđenom HCl te se kuhanjem ukloni H<sub>2</sub>S, a eventualni talog odcentrifugira. Potpuno bistroj otopini doda se NH<sub>4</sub>Cl i NH<sub>3</sub> do lužnatog i zagrije do oko 60 °C. Dodatkom (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> istalože BaCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> i SrCO<sub>3</sub>. Prisutnost NH<sub>4</sub><sup>+</sup> iona regulira koncentraciju karbonatnih iona do vrijednosti koja omogućava potpuno taloženje karbonata kationa V. analitičke skupine, ali ne i taloženje MgCO<sub>3</sub>.

#### **KATIONI VI. ANALITIČKE SKUPINE**



Filtrat iza taloženja kationa V. analitičke skupine sadrži katione VI. analitičke skupine koja nema zajedničkog taložnog reagensa. Amonijevi ioni su tijekom sistematske analize dodavani u otopinu. Zbog toga se amonijevi ioni uvijek dokazuju u izvornoj otopini

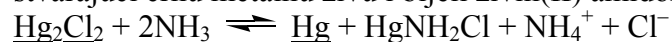
**TABLICA 4. ODJELJIVANJE I DOKAZIVANJE KATIONA I. ANALITIČKE SKUPINE**

Izvornoj otopini dodati HCl (razr.) u malom suvišku, zagrijati i nakon hlađenja centrifugirati.

<u>Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></u>	vruća voda →	Pb <sup>2+</sup>	+ CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> →	<u>PbCrO<sub>4</sub></u> (žuto)		
<u>AgCl</u>		<u>Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></u>	+ NH <sub>3</sub> →	<u>Hg</u> (crno) + <u>HgNH<sub>2</sub>Cl</u> (bijelo)		
<u>PbCl<sub>2</sub></u>		<u>AgCl</u>		Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	+ HNO <sub>3</sub> →	<u>AgCl</u>

PbCl<sub>2</sub> se može odvojiti od ostalih klorida otapanjem u vrućoj vodi, a prisutnost Pb<sup>2+</sup> u nastalom filtratu može se potvrditi taloženjem žutog kromata olova.  
 $\text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ ;  $\text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PbCrO}_4$  žuti

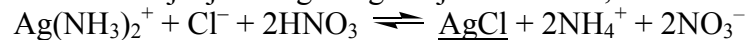
Dodatkom amonijaka na smjesu živina(I) klorida i srebrova klorida dolazi do odvajanja srebra od žive. U prisutnosti amonijaka, živin(I) klorid disproporcionira stvarajući crnu metalnu živu i bijeli živin(II) amidoklorid. Nastajanje (crnog ili sivog) taloga dokazuje prisutnost Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> iona.



Srebrov klorid se otapa u amonijaku zbog stvaranja topljivog diaminsrebrova(I) kompleksnog iona.



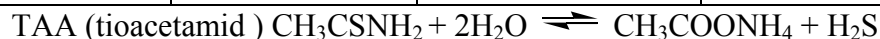
Nakon odvajanja crnog taloga koji sadrži živu, dodatkom dušične kiseline u dobivenu otopinu taloži bijeli AgCl, što potvrđuje prisutnost srebra.



**TABLICA 5. ODJELJIVANJE KATIONA II. ANALITIČKE SKUPINE U PODSKUPINE II.a I II.b**

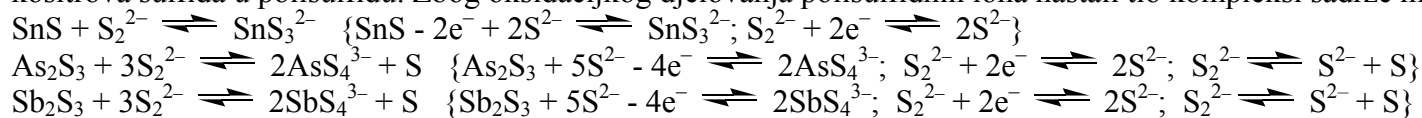
Filtratu iz prve skupine doda se 2-3 cm<sup>3</sup> HCl koncentracije 2 mol dm<sup>-3</sup>, dopuni vodom do 10 cm<sup>3</sup>, otopina se razdjeli u dvije kivete i u svaku se doda 0,5 cm<sup>3</sup> TAA koncentracije 1 mol dm<sup>-3</sup>. Zagrijava se na vodenoj kupelji do koagulacije taloga (10-20 minuta), a zatim se centrifugira. Filtrat se ispita na potpunost taloženja dodatkom 2 kapi TAA uz zagrijavanje. Talog iz obiju kiveta se spoji, doda konc. NH<sub>3</sub> i TAA (izvor S<sub>2</sub><sup>2-</sup> iona), zagrijava se 10 minuta, a zatim centrifugira. Talog se ispere s 2-3 cm<sup>3</sup> vode uz dodatak 3-5 kapi NH<sub>4</sub>Cl (za sprječavanje peptizacije).

Pb <sup>2+</sup>	~0,3 M HCl → + H <sub>2</sub> S (TAA)	<u>PbS</u>	+ S <sub>2</sub> <sup>2-</sup> → (+ 2 cm <sup>3</sup> NH <sub>3</sub> konc. + 1 cm <sup>3</sup> TAA)	<u>PbS</u>	II.a skupina
Hg <sup>2+</sup>		<u>HgS</u>		<u>HgS</u>	
Bi <sup>3+</sup>		<u>Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub></u>		<u>Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub></u>	
Cu <sup>2+</sup>		<u>CuS</u>		<u>CuS</u>	
Cd <sup>2+</sup>		<u>CdS</u>		<u>CdS</u>	
As <sup>3+</sup> ; As <sup>5+</sup>		<u>As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>; As<sub>2</sub>S<sub>5</sub></u>		AsS <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	II.b skupina
Sb <sup>3+</sup> ; Sb <sup>5+</sup>		<u>Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>; Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub></u>		SbS <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	
Sn <sup>2+</sup> ; Sn <sup>4+</sup>		<u>SnS; SnS<sub>2</sub></u>		SnS <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	



Kationi II. analitičke skupine grade sulfide koji su netopljivi u otopini koja sadrži 0,3 mol dm<sup>-3</sup> vodikovih iona. Kadmijev sulfid je najtopljiviji od sulfida kationa II. analitičke skupine, a cink je najnetopljiviji od sulfida kationa IV. analitičke skupine. Zbog toga je potrebno kontrolirati koncentraciju sulfidnih iona tako da bude dovoljna za potpuno taloženje kadmijeva sulfida, a da se ne prekorači konstanta produkta topljivosti cinkova sulfida. U zasićenoj otopini H<sub>2</sub>S koja sadrži 0,3 mol dm<sup>-3</sup> vodikovih iona koncentracija sulfidnih iona je dovoljna za odvajanje kadmija od cinka, a time i odjeljivanje kationa II. analitičke skupine od kationa IV. analitičke skupine.

Odjeljivanje kationa II. analitičke skupine u dvije podskupine temelji se na stvaranju topljivih tio kompleksa koji nastaju otapanjem arsenova, antimonova i kositrova sulfida u polisulfidu. Zbog oksidacijskog djelovanja polisulfidnih iona nastali tio kompleksi sadrže metal u višem oksidacijskom stanju.



TABLICA 6. ODJELJIVANJE KATIONA II.a ANALITIČKE SKUPINE

<u>HgS</u>	+ HNO <sub>3</sub> uz zagrijavanje →	<u>HgS</u>	+ zlatotopka →	Hg <sup>2+</sup>	+ SnCl <sub>2</sub> →	<u>Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></u> (bijelo)		
<u>PbS</u>		Pb <sup>2+</sup>	+ NH <sub>3</sub> u suvišku →	<u>Pb(OH)<sub>2</sub></u>	+ NaOH →	PbO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	+ HAc + CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> →	<u>PbCrO<sub>4</sub></u> (žuto)
<u>Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub></u>		Bi <sup>3+</sup>		<u>Bi(OH)<sub>3</sub></u>		<u>Bi(OH)<sub>3</sub></u>	+ SnO <sub>2</sub> <sup>2-</sup> →	<u>Bi<sup>o</sup></u> (crno)
<u>CuS</u>		Cu <sup>2+</sup>		Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> I. dio	+ HAc →	Cu <sup>2+</sup>	+ Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> →	<u>Cu<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub></u> (crveno)
<u>CdS</u>		Cd <sup>2+</sup>		Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> II. dio	+ KCN →	Cd(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		+ TAA →
						Cu(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>		Cu(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup> (bezbojno)

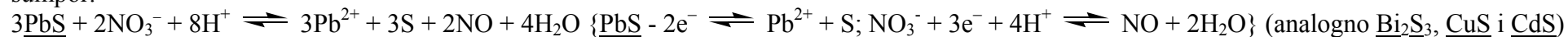
Za otapanje jako netopljivog živinog(II) sulfida potrebno je smanjiti koncentraciju živinih(II) iona i sulfidnih iona tako da [Hg<sup>2+</sup>][S<sup>2-</sup>] bude manji od konstante produkta topljivosti HgS. Za otapanje se može upotrijebiti zlatotopka {volumni omjer HCl<sub>konc.</sub>/ HNO<sub>3</sub><sub>konc.</sub>=3:1} pri čemu dolazi do stvaranja kompleksa HgCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> i oksidacije sulfida do elementnog sumpora.



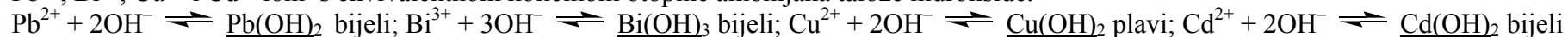
Prisutnost žive(II) potvrđuje se redukcijom HgCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> s kositrovim(II) ionima u bijeli Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



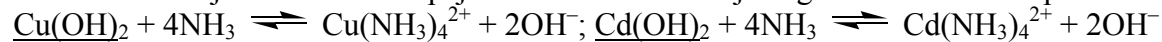
Sulfidi kationa II. analitičke skupine (osim HgS) otapaju se u vrućoj razrijeđenoj HNO<sub>3</sub>, pri čemu dolazi do redukcije nitrata u NO i oksidacije sulfida u elementni sumpor.



Pb<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> i Cd<sup>2+</sup> ioni s ekvivalentnom količinom otopine amonijaka talože hidrokside.

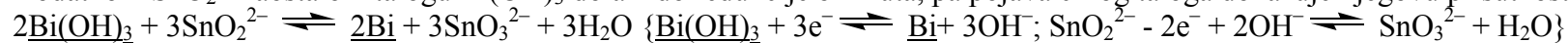


Bakrov i kadmijev hidroksid otapaju se u suvišku amonijaka gradeći amino komplekse dok Pb(OH)<sub>2</sub> i Bi(OH)<sub>3</sub> ostaju u talogu.



$\text{Pb(OH)}_2$  je amfoteran pa se dodatkom NaOH otapa ( $\text{Pb(OH)}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{PbO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ ). Dodatak octene kiseline u nastalu otopinu prevodi  $\text{PbO}_2^{2-}$  u  $\text{Pb}^{2+}$  ( $\text{PbO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ ) koji se može dokazati dodatkom  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  ( $\text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PbCrO}_4$  žuti).

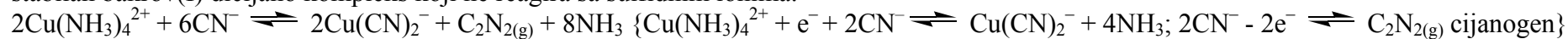
Dodatkom  $\text{SnO}_2^{2-}$  zaostalom talogu  $\text{Bi(OH)}_3$  dolazi do redukcije bizmuta, pa pojava crnog taloga dokazuje njegovu prisutnost.



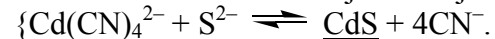
{ $\text{SnO}_2^{2-}$  se priređuje svjež:  $\text{SnCl}_2 + 2\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Sn(OH)}_2 + 2\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^-$  bijeli;  $\text{Sn(OH)}_2 + 2\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{SnO}_2^{2-} + 2\text{Na}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$ , otapanje amfoternog hidroksida}

Nastali amino kompleksi razore se dodatkom octene kiseline { $\text{Cu(NH}_3)_4^{2+} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_4^+$ ;  $\text{Cd(NH}_3)_4^{2+} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_4^+$ }. Prisutnost bakra dokaže se taloženjem s  $\text{K}_4(\text{Fe(CN)}_6)$  { $2\text{Cu}^{2+} + \text{Fe(CN)}_6^{4-} \rightleftharpoons \text{Cu}_2(\text{Fe(CN)}_6)$  crvenosmeđi}. Kod navedenih uvjeta taloži se i  $\text{Cd}_2(\text{Fe(CN)}_6)$  { $2\text{Cd}^{2+} + \text{Fe(CN)}_6^{4-} \rightleftharpoons \text{Cd}_2(\text{Fe(CN)}_6)$  bijeli} koji je bijele boje pa ne smeta dokazivanju bakra.

Kadmij se dokazuje taloženjem s  $\text{H}_2\text{S}$ . U prisutnosti bakra, crna boja  $\text{CuS}$  zasjenit će žutu boju  $\text{CdS}$ . Zato otopini treba dodati cijanidne ione koji stvaraju vrlo stabilan bakrov(I) dicijano kompleks koji ne reagira sa sulfidnim ionima.



Također dolazi do stvaranja kadmijeva(II) tetracijano kompleksa koji je nestabilniji od  $\text{Cu(CN)}_2^-$ , te reagira sa sulfidnim ionima taložeći žuti  $\text{CdS}$ .

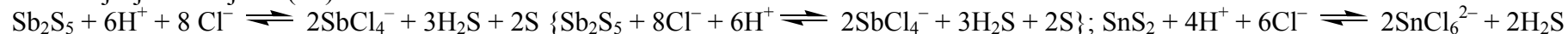


**TABLICA 7. ODJELJIVANJE KATIONA II.b ANALITIČKE SKUPINE**

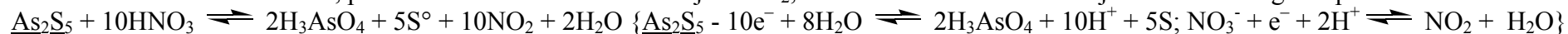
AsS <sub>4</sub> <sup>3-</sup> SbS <sub>4</sub> <sup>3-</sup> SnS <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	+ HCl razr. do kiselog →	<u>As<sub>2</sub>S<sub>5</sub></u> <u>Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub></u> <u>SnS<sub>2</sub></u>	+ HCl konc. →	<u>As<sub>2</sub>S<sub>5</sub></u>	+ HNO <sub>3</sub> konc. + zagrijavanje + NH <sub>3</sub> konc. do lužnatog + Mg-mikstura		→ <u>MgNH<sub>4</sub>AsO<sub>4</sub></u> (bijelo)
				Sb(III)	+ NaNO <sub>2</sub> + Rodamin B (RB) →	Sb(V)-RB kompleks (ljubičasto)	
				Sn(IV)	+ Fe + zagrijavanje →	<u>Sb</u> crno	
				Sn <sup>2+</sup>	+ HgCl <sub>2</sub> →	<u>Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></u> (bijelo)	

Zakiseljavanjem otopine koja sadrži tio anione AsS<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SbS<sub>4</sub><sup>3-</sup> i SnS<sub>3</sub><sup>2-</sup> talože se sulfidi kationa II.b skupine uz izlučivanje elementnog sumpora.  
 $2AsS_4^{3-} + 6H^+ \rightleftharpoons As_2S_5 + 3H_2S$ ;  $SbS_4^{3-} + 6H^+ \rightleftharpoons Sb_2S_5 + 3H_2S$ ;  $SnS_3^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons SnS_2 + H_2S$ ;  $S_2^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2S + S$

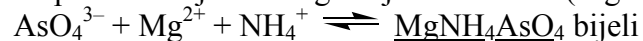
Za otapanje Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub> i SnS<sub>2</sub>, a da se pri tom As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> ne otopi, koncentracija kationa i sulfidnih iona treba zadovoljavati  $[Sb^{5+}]^2 \times [S^{2-}]^5 < K(Sb_2S_5)$ . i  $[As^{5+}]^2 \times [S^{2-}]^5 < K(As_2S_5)$ . Dodatak HCl koncentracije 8 mol dm<sup>-3</sup> smanjuje koncentraciju sulfida ( $S^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2S$ ) te antimonova i kositrova iona ( $Sn^{4+} + 6Cl^- \rightleftharpoons SnCl_6^{2-}$ ;  $Sb^{3+} + 4Cl^- \rightleftharpoons SbCl_4^-$ ) tako de se njihovi sulfidi otapaju, dok As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> ostaje u talogu. Kod otapanja, antimon se reducira u Sb(III) dok kositar ostaje u oksidacijskom stanju Sn(IV).



Za otapanje arsenova sulfida potrebno je smanjiti koncentraciju sulfidnih iona oksidacijom ili koncentraciju arsena stvaranjem kompleksa. U tu svrhu doda se koncentrirana dušična kiselina, pri čemu se nitratni ioni reduciraju u NO<sub>2</sub>, dok se sulfidni ioni oksidiraju do elementnog sumpora.

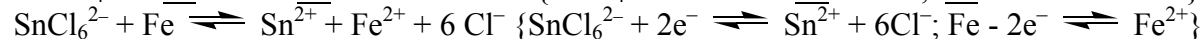


Prisutnost arsena (u obliku arsenatnog iona) dokaže se taloženjem bijelog kristaliničnog magnezijevog amonijevog arsenata koji nastaje dodatkom koncentrirane otopine amonijaka i magnezijeve miksture (MgCl<sub>2</sub> + NH<sub>4</sub>OH + NH<sub>4</sub>Cl) u otopinu koja sadrži arsenatni ion.

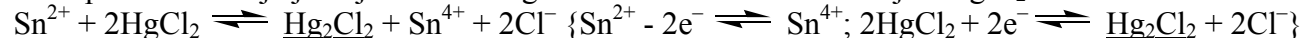


Antimon se može dokazati u prisutnosti kositra s rodaminom B nakon oksidacije s otopinom NaNO<sub>2</sub> pri čemu nastaje ljubičasto obojenje.

Dodatkom metalnog željeza u otopinu koja sadrži SbCl<sub>4</sub><sup>-</sup> i SnCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> antimon se reducira u elementno stanje, a kositar u Sn(II), pa se na taj način odjeljuju.



U otopini nakon odjeljivanja elementnog antimona kositar se dokazuje s HgCl<sub>2</sub>.

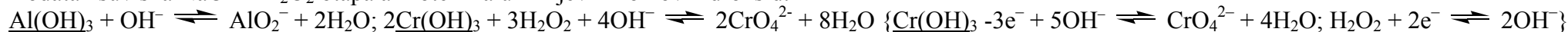


**TABLICA 8. ODJELJIVANJE KATIONA III. ANALITIČKE SKUPINE**

Filtrat iza II. skupine se ispari na mali volumen, doda se 1-2 kapi koncentrirane HNO<sub>3</sub> (za oksidaciju Fe<sup>2+</sup> u Fe<sup>3+</sup>), ugrije se, doda se otopina NH<sub>4</sub>Cl i NH<sub>3</sub> do lužnatog (NH<sub>3</sub> u malom suvišku) i centrifugira.

<b><u>MnO(OH)</u></b> <b><u>Fe(OH)<sub>3</sub></u></b> <b><u>Al(OH)<sub>3</sub></u></b> <b><u>Cr(OH)<sub>3</sub></u></b>	- isprati s malo vode + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + NaOH + zagrijavanje (uklanjanje suviška H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) + centrifugiranje	<b><u>MnO(OH)<sub>2</sub></u></b> <b><u>Fe(OH)<sub>3</sub></u></b>	+ HCl razr.	<b><u>MnO(OH)<sub>2</sub></u></b> (isprati s vodom)	+ HNO <sub>3</sub> konc. + PbO <sub>2</sub> + zagrijavanje	→ HMnO <sub>4</sub> (ljubičasto)
				Fe <sup>3+</sup>	+ K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> →	
		AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup> → I. dio CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> → II. dio	+ HCl do kiselog + NH <sub>3</sub> do lužnatog + Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	→ <b><u>Al(OH)<sub>3</sub></u></b> (bijelo) → <b><u>PbCrO<sub>4</sub></u></b> (žuto)	+ Alizarin S →	ružičasta otopina

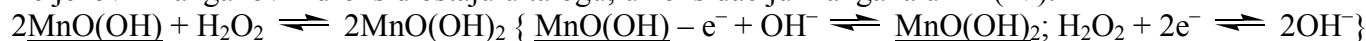
Dodatak suviška NaOH i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> otapa amfoterni aluminijev i kromov hidroksid.



Aluminatni anion se razara zakiseljavanjem otopine s HCl (AlO<sub>2</sub><sup>2-</sup> + 4H<sup>+</sup> ⇌ Al<sup>3+</sup> + 2H<sub>2</sub>O), a ponovnim dodatkom otopine amonijaka taloži se aluminijev hidroksid {Al<sup>3+</sup> + 3OH<sup>-</sup> ⇌ Al(OH)<sub>3</sub>}. Odvajanjem nastalog bijelog taloga i dodatkom Alizarina S nastaje crveno obojenje karakteristično za prisutnost aluminija. (Reakciju je potrebno usporediti sa "slijepim uzorkom"- uzorkom koji ne sadrži aluminij.)

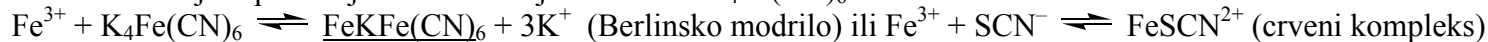
Prisutnost kroma se dokazuje dodatkom olovljeva iona (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + Pb<sup>2+</sup> ⇌ PbCrO<sub>4</sub> žuti).

Željezov i manganov hidroksid ostaju u talogu, uz oksidaciju mangana u Mn(IV).

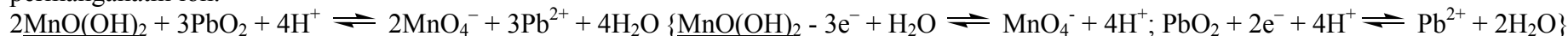


Željezov hidroksid se otapa u razrijeđenoj HCl dok manganov hidroksid ostaje u talogu {Fe(OH)<sub>3</sub> + 3H<sup>+</sup> ⇌ Fe<sup>3+</sup> + 3H<sub>2</sub>O}.

U solno kiseloj otopini željezo se dokazuje dodatkom K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> ili dodatkom KSCN.



Mangan se može dokazati otapanjem manganova hidroksida u koncentriranoj dušičnoj kiselini uz dodatak jakog oksidansa pri čemu nastaje ljubičasto obojen permanganatni ion.



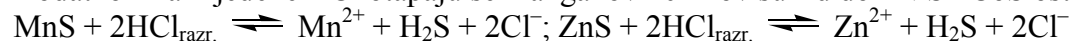


**TABLICA 9. ODJELJIVANJE KATIONA IV. ANALITIČKE SKUPINE**

Filtratu iza III. skupine doda se 1 cm<sup>3</sup> TAA, zagrijava se na vodenoj kupelji 10 minuta, centrifugira i talog ispere vodom.

<b>NiS</b> <b>CoS</b> <b>MnS</b> <b>ZnS</b>	- isprati s malo vode + HCl razr. + centrifugiranje	<b>NiS</b>	+ HNO <sub>3</sub> razr.	Ni <sup>2+</sup>	I. dio →	+ NH <sub>3</sub> + dimetilgliksim (DMG)	→ <b>Ni(II)-DMG</b> (ružičasto)	
		<b>CoS</b>	+ zagrijavanje	Co <sup>2+</sup>	II. dio →	+ NH <sub>4</sub> SCN + aceton	→ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Co(SCN) <sub>4</sub> (modro)	
				Mn <sup>2+</sup> Zn <sup>2+</sup>	+ zagrijavanje (uklanja se H <sub>2</sub> S) + NaOH do lužnatog + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (zagrijavanje do prestanka pjenjenja) + centrifugiranje	<b>MnO(OH)<sub>2</sub></b>	+ HNO <sub>3</sub> konc. + PbO <sub>2</sub> + zagrijavanje	→KMnO <sub>4</sub> (ljubičasto)
					ZnO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	+ TAA (1 kap) + zagrijavanje	→ <b>ZnS</b> (bijelo)	

Dodatkom razrijeđene HCl otapaju se manganov i cinkov sulfid dok NiS i CoS ostaju u talogu.

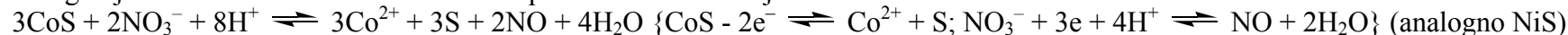


Solno kiseloj otopini koja sadrži manganove(II) ione i cinkove(II) ione doda se NaOH i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Mangan se oksidira u Mn(IV) ( $\text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{OH})_2$ ;  $\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\{\text{Mn}(\text{OH})_2 - 2e^- + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}; \text{H}_2\text{O}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{OH}^-\}$ , a cink se taloži kao hidroksid koji se zbog amfoternih svojstava otapa ( $\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2$ ;  $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ ).

MnO<sub>2</sub> se otopi u koncentriranoj HNO<sub>3</sub> te dodatkom PbO<sub>2</sub> oksidira u ljubičasti MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> ion. Nakon odjeljivanja mangana, cink se dokazuje u filtratu taloženjem sa sulfidnim ionom ( $\text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{ZnS}$  bijeli).

Talog koji sadrži kobaltov i niklov sulfid otopi se dodatkom razrijeđene dušične kiseline.



Prisutnost nikla dokaže se dimetilgliksimom (CH<sub>3</sub>C(NO<sub>2</sub>)C(NO<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub> (DMG)) nakon neutralizacije s otopinom amonijaka pri čemu nastaje ružičasto obojeni kompleks  $\{\text{Ni}^{2+} + 2\text{DMG} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{DMG})_2\}$ . Nastajanje plavog sloja u acetonu nakon dodatka NH<sub>4</sub>SCN, dokaz je za prisutnost kobalta ( $\text{Co}^{2+} + 4\text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$  kobaltov tiocijanat je u vodenoj otopini ružičast dok je u nevodenoj sredini plav).

**TABLICA 10. ODJELJIVANJE KATIONA V. ANALITIČKE SKUPINE U SMJESI**

Filtrat nakon odvajanja IV. skupine zakiseli se s razrijeđenom HCl, zagrijavanjem se ukloni H<sub>2</sub>S i eventualni talog odvoji centrifugiranjem. Potpuno bistrom filtratu doda se otopina NH<sub>4</sub>Cl i NH<sub>3</sub> do lužnatog, zagrije na 60-70 °C, doda (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> do potpunog taloženja i centrifugira.

<b>BaCO<sub>3</sub></b> <b>SrCO<sub>3</sub></b> <b>CaCO<sub>3</sub></b>	- isprati s vodom + CH <sub>3</sub> COOH + zagrijavanje (do potpunog otapanja) + Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> + centrifugiranje	<b>BaCrO<sub>4</sub></b> (žuto)		+ HCl konc. →	otopina boji plamen zeleno			
		Sr <sup>2+</sup>	+ NH <sub>3</sub>	<b>SrCO<sub>3</sub></b>	-oprati vrućom vodom (do nestanka žute boje)	<b>SrSO<sub>4</sub></b> (bijelo) →		+ HCl konc. (crvena boja plamena)
			+ zagrijavanje do ≈ 50 °C			+ CH <sub>3</sub> COOH	Ca <sup>2+</sup>	<b>CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> (bijelo)
Ca <sup>2+</sup>	+ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	<b>CaCO<sub>3</sub></b>	+ zagrijavanje	Ca <sup>2+</sup> + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	↓			
	+ centrifugiranje	+ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+ NH <sub>3</sub> do lužnatog			+ HCl konc. (narančasta boja plamena)		

Prije međusobnog odjeljivanja, karbonate kationa V. analitičke skupine treba otopiti u octenoj kiselini.



Odvajanje barija od stroncija i kalcija temelji se na manjoj topljivosti barijeva kromata ( $K_{\text{BaCrO}_4} = 2 \times 10^{-10}$ ) od stroncijeva kromata ( $K_{\text{SrCrO}_4} = 3,6 \times 10^{-5}$ ) i kalcijeva kromata. Treba voditi računa o kiselosti otopine, kako bi koncentracija kromata bila dovoljna za taloženje barija ( $\text{Ba}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{BaCrO}_4$  žuti). Istaloženi barijev kromat otapa se u koncentriranoj HCl te se prisutnost barija može dokazati taloženjem sulfata (dodatkom H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Dodatno se prisutnost barija može potvrditi "bojenjem plamena". Prisutnost barijevih soli boji plamen žutozeleno.

Nakon odjeljivanja **BaCrO<sub>4</sub>**, otopina osim stroncijevih i kalcijevih iona sadrži i kromatne ione koje treba ukloniti da ne smetaju dokazivanju. To se postiže taloženjem stroncijeva i kalcijeva karbonata te ispiranjem dobivenog taloga prije daljnje obrade. Dodatkom octene kiseline istaloženi karbonati se otope. Stroncij se iz dobivene otopine odijeli od kalcija na temelju različite topljivosti stroncijeva i kalcijeva sulfata ( $K_{\text{SrSO}_4} = 2,8 \times 10^{-7}$ ;  $K_{\text{CaSO}_4} = 2,4 \times 10^{-5}$ ).

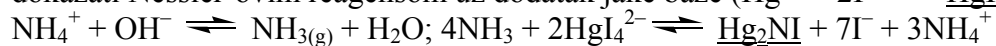
Dodatkom amonijaka i amonijeva sulfata taloži se stroncijev sulfat ( $\text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{SrSO}_4$  bijeli), dok kalcij ostaje u otopini jer koncentracija sulfata nije dovoljna za prekoračenje produkta topljivosti kalcijeva sulfata. Prisutnost stroncija može se potvrditi karmincrvenom bojom plamena.

Nakon odvajanja stroncija otopina sadrži kalcijev ion. Dodatkom amonijeva oksalata taloži bijeli kristalični talog kalcijeva oksalata. ( $\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CaC}_2\text{O}_4$  bijeli). Kalcijevi ioni boje plamen crvenonarančasto.

## DOKAZIVANJE KATIONA VI. ANALITIČKE SKUPINE

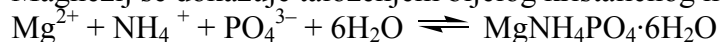
VI. analitička skupina kationa nema zajedničkog taložnog reagensa. Nakon odjeljivanja svih pet skupina kationa, otopina sadrži magnezijeve, natrijeve, kalijeve i amonijeve ione.

Budući da se amonijevi i natrijevi ioni dodaju tijekom sustavne analize potrebno ih je dokazivati u izvornoj otopini uzorka. Amonijevi ioni se dokazuju po karakterističnom mirisu amonijaka koji nastaje dodatkom NaOH ( $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$ ). U otopini koja ne sadrži druge katione amonijevi ioni se mogu dokazati Nessler-ovim reagensom uz dodatak jake baze ( $\text{Hg}^{2+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{HgI}_2$  žuti;  $\text{HgI}_2 + 2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{HgI}_4^{2-}$ ) pri čemu nastaje žutosmeđi talog.

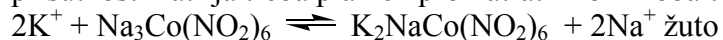


Natrijevi ioni boje plamen karakterističnom žutom bojom. U filtratu koji sadrži V. skupinu natrij se nakon uklanjanja magnezija i amonijevih iona može dokazati taloženjem sa cinkovim uranil acetatom.  $\text{Na}^+ + 3\text{UO}_2^{2+} + \text{Zn}^{2+} + 9\text{CH}_3\text{COO}^- + 9\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \times 9\text{H}_2\text{O}$  žuto

Magnezij se dokazuje taloženjem bijelog kristaličnog magnezijevog amonijevog fosfata u amonijakalnoj sredini.



Kalij se može dokazati u neutralnoj i slabo kiseloj otopini taloženjem žutog kalijevog natrijevog heksanitrokobaltata. Kalijeve soli boje plamen ljubičasto. U prisutnosti natrija treba plamen promatrati kroz "kobaltno staklo" koje apsorbira žuto natrijevo svjetlo.



## KVALITATIVNA ANALIZA ANIONA

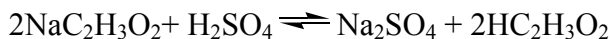
Postupak za odjeljivanje aniona u skupine je mnogo složeniji i nepouzdaniji od onog za analizu kationa. Umjesto sheme za sistematsku analizu aniona koristi se slijed različitih kemijskih reakcija na temelju kojih je moguće utvrditi prisutnost pojedinog aniona. Analiza aniona uključuje slijedeće testove:

### REAKCIJE ANIONA S H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

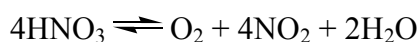
Anioni CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup> i NO<sub>2</sub><sup>-</sup> su anioni slabih kiselina H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S i HNO<sub>2</sub> koji se ponašaju kao baze. Otopine kiselina H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, i HNO<sub>2</sub> su nestabilne te se razgrađuju oslobađajući plin. H<sub>2</sub>S se ne razgrađuje no njegova topljivost u vodi je vrlo mala. Ako solima ovih kiselina dodamo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> koja je jaka kiselina, anioni se ponašaju kao baze, vežu vodik uz oslobađanje plina koji izlazi iz otopine u obliku mjehurića. Ako dodatkom kiseline i blagog zagrijavanja ne dolazi do oslobađanja mjehurića, nisu prisutni navedeni anioni. Ako dolazi do oslobađanja plina, treba uočiti njegov miris i boju, te dodatnim testom dokazati njegovu prisutnost.

anion	zapažanje	jednadžba
Cl <sup>-</sup>	Pjenušanje. Nastaje bezbojni plin oštra mirisa (HCl), u vlažnom zraku nastaje magla, plavi lakmus pocrveni.	$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$
Br <sup>-</sup>	Pjenušanje. Nastaje smeđi plin karakteristična oštra mirisa (Br <sub>2</sub> ), u vlažnom zraku nastaje magla, plavi lakmus pocrveni.	$\text{NaBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{NaHSO}_4 + \text{HBr}$
I <sup>-</sup>	Pjenušanje. Čvrste soli trenutno postanu tamno smeđe, slabo razvijanje plina koji stvara maglu u vlažnom zraku, miris H <sub>2</sub> S, ljubičaste pare joda (I <sub>2</sub> ).	$\text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{NaHSO}_4 + \text{HI}$ $\text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{I}_2$ $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI} \rightleftharpoons \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$
S <sup>2-</sup>	Pjenušanje. Miris (pokvarenih jaja) H <sub>2</sub> S plina, izlučuje se elementni sumpor. Dokazna reakcija: $\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{PbS}$ (filter papirom navlažen s Pb(Ac) <sub>2</sub> stavljen iznad otvora epruvete pocrni)	$\text{ZnS} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S}$ $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{S}$
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Pjenušanje. Nastaje bezbojni plin (CO <sub>2</sub> ) koji se dokazuje замуćenjem baritne vode $\text{CO}_2 + \text{Ba(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Pjenušanje. Nastaje bezbojni plin (SO <sub>2</sub> ) oštro, zagušljivog mirisa.	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Žuta boja (CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) se mijenja u narančasto crvenu (Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> ).	$2\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	HNO <sub>2</sub> (blago plava boja otopine) Nastaje crvenosmeđi plin (NO <sub>2</sub> ) oštro, nadražujućeg mirisa.	$3\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^- + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$

Ako uzorak sadrži acetatni anion dodatkom kiseline razvit će se karakterističan miris po octu.



Uzorak koji sadrži nitratni anion razvijat će crveno smeđi plin NO<sub>2</sub> uz dodatak vruće koncentrirane H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



## ISPITIVANJE REDUKCIJSKOG I OKSIDACIJSKOG DJELOVANJA ANIONA

Za ispitivanje **redukcijskog djelovanja aniona** služe razrijeđene otopine  $\text{KMnO}_4$  (koji je jaki oksidans) i  $\text{I}_2$  (koji je slabi oksidans).

$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ ljubičast                      bezbojan	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$ žuto-smeđ      bezbojan
<ul style="list-style-type: none"> <li>♦ u nekoliko kapi uzorka doda se 1-2 kapi razrijeđene <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> i 1 kap <math>\text{KMnO}_4</math></li> <li>♦ ako se boja odmah ne izgubi potrebno je malo zagrijati</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>♦ u nekoliko kapi uzorka doda se 1-2 kapi otopine <math>\text{I}_2</math> i 1-2 kapi škroba pri čemu nastaje plavo obojenje</li> </ul>
♦ ako boja nestane prisutan je reducens	
Anioni koji obezboje $\text{KMnO}_4$	Anioni koji obezboje $\text{I}_2$
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ $\text{SO}_3^{2-}$ $\text{S}^{2-}$ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ $\text{SCN}^-$ $\text{Br}^-$ $\text{I}^-$ $\text{NO}_2^-$ $\text{Cl}^-$ (uz koncentriranu $\text{H}_2\text{SO}_4$ i zagrijavanje)	Produkt reakcije $\text{CO}_2$ $\text{SO}_4^{2-}$ $\text{S}$ $\text{SO}_4^{2-}$ $\text{SO}_4^{2-}$ $\text{Br}_2$ $\text{I}_2$ $\text{NO}_3^-$ $\text{Cl}_2$
	Produkt reakcije $\text{SO}_3^{2-}$ $\text{S}^{2-}$ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ $\text{SO}_4^{2-}$ $\text{S}$ $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

Pri ispitivanju **oksidacijskog djelovanja aniona** anioni oksidansi oksidiraju  $\text{I}^-$  u kiseloj otopini KI do  $\text{I}_2$  koji sa škrobom daje plavo obojenje.

Anioni koji izlučuju jod iz KI $2\text{I}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}_2$	Produkt reakcije
$\text{NO}_2^-$ $\text{CrO}_4^{2-}$ $\text{ClO}_3^-$ $\text{BrO}_3^-$ $\text{NO}_3^-$ (vrlo slabo)	$\text{NO}$ $\text{Cr}^{3+}$ $\text{Cl}^-$ $\text{Br}^-$ $\text{NO}$

**Ni redukcijska ni oksidacijska svojstva** ne pokazuju neki anioni kao što su  $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{CO}_3^{2-}$ ;  $\text{PO}_4^{3-}$  i  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

### REAKCIJE OTOPINA ANIONA SA ZAJEDNIČKIM TALOŽNIM REAGENSIMA

Neki kationi talože teško topljive taloge s pojedinom skupinom aniona pa je na temelju toga moguće podijeliti anione u nekoliko skupina. Najčešće se anioni dijele prema taloženju s  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Ag}^+$  ionima.

Skupina	Zajednički reagens	Anioni
I	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{CO}_3^{2-}$ *; $\text{PO}_4^{3-}$ ; $\text{SO}_3^{2-}$ ; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ; $\text{AsO}_4^{3-}$ ; $\text{F}^-$ ; ( $\text{SO}_4^{2-}$ )
II	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\text{SO}_4^{2-}$ ; $\text{CrO}_4^{2-}$ ; $\text{IO}_3^-$
III	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	$\text{S}^{2-}$ ; $\text{CN}^-$ ; $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ; $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
IV	$\text{AgNO}_3$	$\text{SCN}^-$ ; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ; $\text{Cl}^-$ ; $\text{Br}^-$ ; $\text{I}^-$ ( $\text{NO}_2^-$ )
V	nema	$\text{NO}_2^-$ ; $\text{NO}_3^-$ ; $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ; $\text{ClO}_4^-$ ; $\text{BrO}_4^-$

- $\text{CO}_3^{2-}$  se dokazuje u izvornom uzorku

## REAKCIJE OTOPINA ANIONA S OTOPINOM AgNO<sub>3</sub>

AgNO<sub>3</sub> je dobro topljiv, Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> je djelomično a AgC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Ostale srebrove soli su netopljive u vodi no mogu se otopiti u razrijeđenoj HNO<sub>3</sub> osim AgCl, AgBr, AgI, Ag<sub>2</sub>S.

sol	boja	topljivost (u razr. HNO <sub>3</sub> )
AgCl	bijela	netopljivo
AgBr	krem	netopljivo
AgI	svjetlo žuta	netopljivo
Ag <sub>2</sub> S	crna	netopljivo
Ag <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	čokoladno smeđa	topljivo, bezbojna otopina
Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	žuta	topljivo, bezbojna otopina
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	smeđe crvena	topljivo, žuta otopina
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	bijela	topljivo, nastaju mjehurići
Ag <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	bijela	topljivo, bezbojna otopina
AgBO <sub>2</sub>	bijela	topljivo, bezbojna otopina

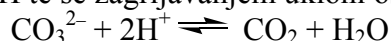
## KARAKTERISTIČNE REAKCIJE NEKIH ANIONA

Skupina	Ion	Reagens	Produkt
I	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>2</sub> plin, замуćenje baritne vode
	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> bijeli, topljiv u jakim kiselinama
	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Ba <sup>2+</sup>	BaSO <sub>3</sub> bijeli, topljiv u kiselinama
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Mg-mikstura	MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> bijeli, topljiv u octenoj kiselini
II	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ba <sup>2+</sup>	BaSO <sub>4</sub> bijeli, topljiv samo u konc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	PbCrO <sub>4</sub> žuti
III	S <sup>2-</sup>	PbO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	PbS crni
	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	FeCl <sub>3</sub>	Fe <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub> berlinsko modriilo
IV	Cl <sup>-</sup>	AgNO <sub>3</sub>	AgCl bijeli, topljiv u NH <sub>3</sub>
	Br <sup>-</sup>	AgNO <sub>3</sub>	AgBr svjetlo žuti, slabo topljiv u NH <sub>3</sub>
	I <sup>-</sup>	AgNO <sub>3</sub>	AgI žuti, netopljiv u NH <sub>3</sub>
	SCN <sup>-</sup>	FeCl <sub>3</sub>	Fe(SCN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> crveni kompleks
	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	AgNO <sub>3</sub>	Ag <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bijeli → Ag <sub>2</sub> S crni
V	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	FeSO <sub>4</sub> kruti + CH <sub>3</sub> COOH	Fe(NO) <sup>2+</sup> smeđi kompleks
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	FeSO <sub>4</sub> kruti + konc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Fe(NO) <sup>2+</sup> smeđi prsten
	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	FeCl <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> Fe → CH <sub>3</sub> COOFe(OH) <sub>2</sub> crvena otopina crvenosmeđi

## PRIPREMA OTOPINE ZA DOKAZIVANJE ANIONA

Postupci za dokazivanje aniona su primjenjivi za soli koje sadrže samo katione alkalijskih metala, a ako su prisutni drugi kationi treba ih odvojiti. Obično se priprema "sodna otopina" zagrijavanjem smjese krutog uzorka (oko 50 mg) i 1-2 cm<sup>3</sup> zasićene otopine Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> na vodenoj kupelji oko 10 min. Amonijevi ioni prelaze u NH<sub>3</sub> koji ispari iz vruće otopine, a karbonati su dodani u suvišku, pa ove ione treba dokazati u izvornom uzorku. Nastali talog, koji sadrži katione u obliku karbonata, hidrogen karbonata, oksida ili hidroksida, odvoji se centrifugiranjem, a za analizu aniona se uzme bistra otopina koja sadrži anione u obliku natrijevih soli.

Prije daljnjih postupaka za dokazivanje aniona, suvišak karbonatnih iona je potrebno ukloniti dodatkom kiseline. U tu svrhu se filtrat podijeli na dva nejednaka dijela, u veći dio doda se HNO<sub>3</sub>, a u manji CH<sub>3</sub>COOH te se zagrijavanjem ukloni oslobođeni CO<sub>2</sub> iz otopine.



U većem dijelu dokazuju se svi anioni osim nitrata (budući da dodatakom  $\text{HNO}_3$  u otopinu unosimo nitrata, a u manjem dijelu nitrat (budući da smo dodatkom  $\text{CH}_3\text{COOH}$  u otopinu unijeli acetat). Ove kiseline su izabrane za uklanjanje karbonata budući da ni nitrat ni acetat ne talože niti s jednim zajedničkim taložnim reagensom za dokazivanje aniona.

Mnogi anioni mogu biti prisutni u smjesi u suhom uzorku no u otopini može doći do njihove međusobne reakcije. Zbog toga je neke anione moguće dokazati samo u svježe pripremljenim otopinama, dok nakon stajanja može doći do njihove razgradnje. Neki anioni odmah reagiraju u alkalnoj sredini dok neki ne mogu biti prisutni u kiseloj sredini. Tako primjerice anioni koji su jaki oksidansi reagiraju nakon zakiseljavanja s anionima koji su jaki reducenski.

## KVALITATIVNA ANALIZA ČVRSTIH UZORAKA

Uzorak za analizu može biti *anorganskog* ili *organskog* porijekla.

Ako se radi o čvrstom anorganskom uzorku analiza obično zahtijeva otapanje uzorka. Topljivost čvrstog uzorka ispituje se tako da se uzorak smrvi u fini prah. Oko 100 mg usitnjenog uzorka prelije se s  $1 \text{ cm}^3$  vode.

Ako se uzorak ne otapa u vodi ni uz zagrijavanje treba pokušati otopiti uzorak u kiselinama, prvo u hladnom, a zatim uz zagrijavanje. Kiseline se primjenjuju redosljedom navedenim u tablici:

Otapalo	Primjedba
$\text{H}_2\text{O}$	Ispitati pH otopine, kiselina ili lužnata otopina ukazuje na <ul style="list-style-type: none"> <li>♦ prisutnost kiseline ili baze topljive u vodi</li> <li>♦ prisutnost soli koja hidrolizira</li> </ul>
HCl razrijeđena i koncentrirana	Kod otapanja može doći do razvijanja plina koji ukazuje na prisutnost odgovarajućih aniona
$\text{HNO}_3$ razrijeđena i koncentrirana	Oksidacijsko otapalo, otapanjem dolazi do promjene oksidacijskog stanja
zlatotopka $V(\text{HCl}) : V(\text{HNO}_3) = 3 : 1$	Kod otapanja u koncentriranim kiselinama može <ul style="list-style-type: none"> <li>♦ zaostati talog zbog zasićenosti otopine</li> <li>♦ nastati novi teško topljivi spoj, što često rezultira promjenom boje (<math>\text{PbS} \rightarrow \text{PbSO}_4</math>)</li> </ul>

Ako se uzorak ne otapa ni u jednom od navedenih otapala potrebno je uzorak prevesti u topljivi oblik taljenjem s odgovarajućim sredstvom. U tu svrhu pomiješa se mala količina uzorka sa 5-7 puta većom količinom sredstva za taljenje te se u odgovarajućem lončiću zagrijava do prestanka pjenjenja i nastanka bistre taline.

Ohladni lončić s talinom stavi se u čašu s vodom te se zagrijava pri čemu dolazi do otapanja taline. U dobivenoj otopini nalaze se topljive soli alkalnih i amfoternih elemenata te suvišak neizreagiranog sredstva za taljenje.

Dio otopine se može upotrijebiti za analizu aniona, a drugi dio se zakiseli s HCl, a zatim zaluži dodatkom  $\text{NH}_3$ . Pojava taloga ukazuje na prisutnost amfoternih elemenata (Al, Sn, Sb, Cr) koje treba dokazati karakterističnim kemijskim reakcijama u otopini dobivenoj otapanjem nastalog taloga u HCl.

Sredstvo za taljenje	Kemijska reakcija	Spoj
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{BaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{BaCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{BaSO}_4$ ; $\text{CaSO}_4$ ; $\text{SrSO}_4$
KHSO <sub>4</sub>	$2\text{KHSO}_4 \rightleftharpoons \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 \rightleftharpoons \text{SO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ ; $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; $\text{Cr}_2\text{O}_3$
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{S}$	$2\text{SnO}_2 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 9\text{S} \rightleftharpoons 2\text{Na}_2\text{SnS}_3 + 3\text{SO}_2 + 2\text{CO}_2$	$\text{SnO}_2$ ; $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ; $\text{Sb}_2\text{O}_5$

Kvalitativna analiza organskih uzoraka obuhvaća elementnu analizu i analizu funkcionalnih skupina. Kvalitativna elementna analiza temelji se na kemijskim metodama i početni je korak u identifikaciji organskih spojeva.

Organski spojevi najčešće sadrže slijedeće elemente C, H, O, P, N, S i halogenide koji termičkom obradom organske tvari karakterističnim kemijskim promjenama prelaze u spojeve ili ione koji se mogu dokazati odgovarajućim kemijskim reakcijama. Osim navedenih elemenata, mogu biti prisutni i metalni ioni, koji kod spaljivanja organskih tvari ostaju kao nehlapljivi ostatak, a dokazuju se prema shemi za sistematsku analizu kationa.

#### DOKAZIVANJE UGLJIKA I VODIKA

Svi organski spojevi sadrže ugljik a većina i vodik, pa se test za dokazivanje ovih elemenata obično koristi za razlikovanje organskih od anorganskih spojeva.

10-20 mg osušenog uzorka pomiješa se sa 100-200 mg izarenog CuO u suhoj epruveti od teško taljivog stakla. Epruveta sa smjesom se zatvori čepom kroz koji prolazi cijev, svinuta pod kutom od 90 ° i pričvrsti na stalak u horizontalnom položaju. Drugi kraj svinute cijevi uroni se u čistu otopinu baritne vode u maloj čaši. Smjesa se polagano zagrijava držeći u početku plamen na udaljenosti od 3 cm, a zatim se plamenik postepeno približava i zagrijava sve jače do usijanja smjese.

Ako uzorak sadrži ugljik, nakon istiskivanja zraka iz epruvete, baritna voda se počinje mutiti od izlučenog BaCO<sub>3</sub>, a pojava kapljica vode na stijenkama epruvete je dokaz za vodik.

#### TALJENJE ORGANSKOG UZORKA

Dokazivanje se temelji na taljenju organskog uzorka sa Middletonovom smjesom pri čemu dušik prelazi u CN<sup>-</sup> ione, sumpor u S<sup>2-</sup> ione, a halogenidi u halogenidne ione.

Oko 10 mg uzorka pomiješa se u maloj epruveti sa oko 100 mg smjese cinka i Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pomiješanih u omjeru 2:1, te se zagrijava plamenom oko 2 minute. Užarena epruveta se uroni u 10 cm<sup>3</sup> vode u čaši od 100 cm<sup>3</sup>, epruveta pukne, talina se istrese u čašu i zagrijava pri čemu dolazi do otapanja nastalih natrijevih soli. U zaostalom talogu, koji se centrifugiranjem odvoji, dokazuje se sumpor, a u otopini dušik, sumpor, fosfor i halogenidi.

#### DOKAZIVANJE SUMPORA

Sumpor se prvo dokazuje u talogu. Ako se dobije pozitivna reakcija nije potrebno dokazivanje u otopini.

Talogu se doda razrijeđena HCl i na otvor epruvete stavi komadić filter papira navlažen otopinom olovljeva acetata. Pojava tamne mrlje na filter papiru koja potječe od izlučenog PbS je dokaz prisutnosti sumpora u uzorku {S<sup>2-</sup> + Pb<sup>2+</sup> ⇌ PbS}. Ako je reakcija na talogu negativna isti test se izvodi s otopinom. U otopini se sulfidni ioni mogu dokazati dodatkom svježe priređene otopine natrijeva nitroprusida pri čemu nastaje crveno obojenje prema reakciji:



#### DOKAZIVANJE DUŠIKA

Nakon taljenja s Middletonovom smjesom i otapanja taline dušik se u otopini nalazi u obliku CN<sup>-</sup> iona. U 2-3 cm<sup>3</sup> dobivene otopine doda se nekoliko zrna krutog FeSO<sub>4</sub> i nekoliko kapi 2M NaOH te se zagrijavanjem prisutni cijanidni ioni prevedu u Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>. Zatim se doda nekoliko kapi FeCl<sub>3</sub> i toliko HCl da se otope prisutni hidroksidi. Pojava plavog taloga dokazuje prisutnost dušika u organskom spoju.



### DOKAZIVANJE FOSFORA

U 2 cm<sup>3</sup> otopine dobivene otapanjem taline doda se 2 cm<sup>3</sup> koncentrirane HNO<sub>3</sub> te se zagrijava pri čemu se prisutni fosforni spojevi oksidiraju u fosfatne ione. Otopina se ohladi, doda se nekoliko kapi otopine amonijeva molibdata te se ponovo zagrije na oko 50 °C. Ako su prisutni fosfati polagano će se pojaviti žuti talog.

### DOKAZIVANJE HALOGENIDA

Ako je u otopini dobivenoj otapanjem taline dokazana prisutnost dušika i sumpora potrebno ih je ukloniti iz otopine prije dokazivanja halogenida. Uklanjanje se vrši dodatkom nekoliko kapi razrijeđene HNO<sub>3</sub> i zagrijavanjem čime izlaze H<sub>2</sub>S i HCN (oprez – vrlo otrovni plinovi).

Nakon uklanjanja sumpora i dušika otopini se doda nekoliko kapi HNO<sub>3</sub> i otopina AgNO<sub>3</sub> koncentracije 0,05 mol dm<sup>-3</sup>. Pojava taloga pokazuje prisutnost halogenida. Talog se odcentrifugira te se na temelju boje i topljivosti taloga u NH<sub>3</sub> odredi koji je halogenid prisutan u uzorku.

Prisutnost halogenida se može dokazati i pomoću bakrene žice koja se zajedno sa organskim uzorkom zagrijava u nesvjetlećem plamenu (metoda prema Beilsteinu). Prije izvođenja testa bakrenu žicu treba očistiti zagrijavanjem u plamenu.

Ako spoj sadrži halogenide plamen će se obojiti zeleno od hlapljivih bakrovih spojeva. Pojava boje nije siguran dokaz za prisutnost halogenida budući da i neki dušikovi spojevi također izazivaju pojavu boje. Ako se boja ne pojavi, može se smatrati da uzorak ne sadrži halogenide.

## TOPLJIVOST SOLI

v. → topljivo u vodi vr.v. → topljivo u vrućoj vodi sl.v. → slabo topljivo u vodi v.r. → razgrađuje se otapanjem u vodi	HNO <sub>3</sub> ; HCl → topljivo u razrijeđenoj kiselini k.HNO <sub>3</sub> ; k.HCl → topljivo u koncentriranoj kiselini zl. → topljivo u zlatotopci net. → netopljivo
--	--

	Ag	Pb	Hg(I)	Hg(II)	Bi	Cu(II)	Cd	As(III)	As(V)	Sn(II)	Sn(IV)	Sb
acetat	sl.v.	v.	HNO <sub>3</sub>	v.	-	v.	v.	-	-	v.r.	v.r.	-
arsenat	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	HCl	HCl	HCl	HCl	-	-	-	-	-
arsenit	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	-	HCl	HCl	HCl	-	-	-	-	-
borat	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	-	-	HCl	HCl	HCl	-	-	-	-	-
bromid	net.	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	v.	k.HCl	v.	v.	v.r.	-	v.	v.	k.HCl
cijanid	net.	HNO <sub>3</sub>	-	v.	-	HCl	HCl	-	-	-	-	-
ferocijanid	net.	net.	-	-	-	net.	HCl	-	-	HCl	net.	-
fericijanid	net.	HNO <sub>3</sub>	-	-	-	net.	HCl	-	-	HCl	-	-
fluorid	v.	HNO <sub>3</sub>	v.r.	HNO <sub>3</sub>	HCl	HCl	v.	v.r.	v.	v.	v.	v.
fosfat	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	HCl	HCl	HCl	HCl	-	-	-	HCl	-
hidroksid	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	-	HCl	HCl	HCl	HCl	-	-	HCl	net.	HCl
jodid	net.	net.	Net.	Net.	HCl	-	v.	v.	v.	v.	v.r.	k.HCl
karbonat	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	-	HCl	HCl	HCl	-	-	-	-	-
klorat	v.	v.	v.	v.	-	v.	v.	-	-	-	-	-
klorid	net.	vr.v.	Net.	v.	k.HCl	v.	v.	v.r.	v.r.	v.	v.	K.HCl
kromat	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	HCl	HCl	v.	HCl	-	-	-	-	-
nitrat	v.	v.	HNO <sub>3</sub>	v.	HNO <sub>3</sub>	v.	v.	-	-	-	-	-
nitrit	vr.v.	v.	v.r.	-	-	v.	v.	-	-	-	-	-
oksalat	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	net.	HCl	HCl	HCl	HCl	-	-	HCl	v.	-
oksid	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	HCl	HNO <sub>3</sub>	HCl	HCl	HCl	v	HCl	net.	k.HCl
tiocijanat	net.	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	Sl.v.	-	HNO <sub>3</sub>	HCl	-	-	-	v.	-
sulfat	sl.v.	net.	sl.v.	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	v.	v.	-	-	v.	v.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
sulfid	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	zl.	zl.	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	k.HNO <sub>3</sub>	k.HNO <sub>3</sub>	HCl	k. HCl	k.HCl
sulfit	k.HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	-	-	-	-	HNO <sub>3</sub>	-	-	-	-	-
tartarat	k.HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	HCl	HNO <sub>3</sub>	HCl	HNO <sub>3</sub>	-	-	-	HCl	-	v.

	Al	Cr	Zn	Mn	Fe(II)	Fe(III)	Ni	Co	Ca	Sr	Ba	Mg
acetat	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.
arsenat	HCl	-	HNO <sub>3</sub>	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl
arsenit	-	-	-	HCl	-	HCl	HCl	HCl	HCl	sl.v.	v.	v.
borat	HCl	-	-	HCl	-	-	HCl	-	HCl	HCl	HCl	HCl
bromid	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.
cijanid	-	-	HCl	-	-	-	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	v.	v.	v.	-
ferocijanid	HCl	-	HCl	HCl	net.	HCl	HCl	net.	vr.v.	v.	HCl	v.
fericijanid	-	-	HCl	-	net.	-	-	net.	v.	-	v.	-
fluorid	v.	v.	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	net.	HCl	HCl	HCl
fosfat	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl
hidroksid	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	v.	HCl
jodid	v.	v.	v.	v.	v.	-	v.	v.	v.	v.	v.	v.
karbonat	-	-	HCl	HCl	HCl	-	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl
klorat	v.	v.	v.	-	-	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.
klorid	v.	v. i net.	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.
kromat	-	-	HCl	-	-	v.	-	HCl	v.	sl.v.	HCl	v.
nitrat	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.
nitrit	v.	-	v.	-	-	-	v.	-	v.	v.	v.	-
oksalat	HCl	vr.v.	HCl	HCl	HCl	v.	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl
oksid	HCl	net.	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	v.	HCl
tiocijanat	v.	-	v.	v.	v.	v.	-	v.	v.	v.	v.	v.
sulfat	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.	sl.v.	net.	net.	v.
sulfid	HCl	HNO <sub>3</sub>	HCl	HCl	HCl	HCl	k.HNO <sub>3</sub>	k.HNO <sub>3</sub>	HCl	v.	vr.v.	HCl
sulfit	-	-	HCl	HCl	HCl	-	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	v.
tartarat	v.	-	HCl	HCl	HCl	v.	-	HCl	HCl	sl.v.	HCl	sl.v.

## GRAVIMETRIJSKO ODREĐIVANJE SULFATA

### Potreban pribor

Čaša od 400 cm<sup>3</sup>  
Stakleni štapić  
Pipeta od 20 cm<sup>3</sup>  
Menzura  
Filter papir (plava vrpca)  
Porculanski lončić  
Lijevak za filtriranje

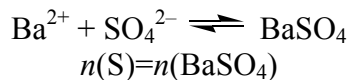
### Potrebne kemikalije

Otopina  $c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol dm}^{-3}$   
Otopina  $w(\text{BaCl}_2) = 5 \%$

### Postupak

U čašu od 400 cm<sup>3</sup> otpipetira se 20,00 cm<sup>3</sup> uzorka, razrijedi sa destiliranom vodom na volumen od oko 150 cm<sup>3</sup> i zakiseli sa 5 cm<sup>3</sup> klorovodične kiseline  $c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol dm}^{-3}$ . Otopina se zagrije do vrenja, a zatim se dodaje iz pipete kap po kap, 3-5 cm<sup>3</sup> otopine barijeva klorida  $w(\text{BaCl}_2) = 5\%$  uz neprestano miješanje staklenim štapićem. Pričeka se nekoliko minuta da se talog slegne i doda se ponovo nekoliko kapi BaCl<sub>2</sub> da se ispita potpunost taloženja. Ako ne nastaje zamućenje, taloženje je potpuno. U tom slučaju čaša se pokrije satnim staklom i zagrijava na vodenoj kupelji jedan sat. Nakon toga se ohladi i filtrira preko filter papira (plava vrpca) uz dekantiranje. Bistri filtrat ispita se dodatkom par kapi BaCl<sub>2</sub> na potpunost taloženja. Ako se pojavi talog, analizu treba ponoviti. Ako otopina ostaje bistra filtrat se baci, čaša se ispere i čista podmetne pod lijevak, a zatim se talog kvantitativno prebaci na filter papir i ispire malim količinama vruće vode do negativne reakcije na kloride (obično je potrebno 8-10 ispiranja). Filter papir sa talogom prenese se u izžareni i izvagani porculanski lončić i oprezno spali, a zatim se žari na 700-800 °C oko 30 minuta. Ohladi se u eksikatoru i važe. Žarenje se ponavlja do konstante mase.

### **Reakcija:**



Odredite masu sumpora u 25 cm<sup>3</sup> (mg S u 25 cm<sup>3</sup>).

## GRAVIMETRIJSKO ODREĐIVANJE FOSFATA

### Potreban pribor

Čaša od 250 cm<sup>3</sup>  
Stakleni štapić  
Pipeta od 20 cm<sup>3</sup>  
Menzura  
Filter papir (bijela vrpca)  
Porculanski lončić  
Lijevak za filtriranje

### Potrebne kemikalije

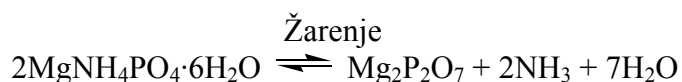
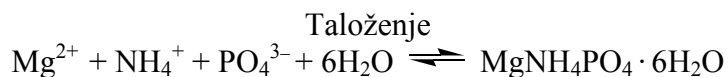
Magnezijeva mikstura (50 g MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O + 100 g NH<sub>4</sub>Cl + 5 cm<sup>3</sup> 3 M HCl 1 u dm<sup>3</sup> otopine)  
w(NH<sub>3</sub>)= 25% (koncentrirana otopina)  
w(NH<sub>3</sub>)= 0,012% (razrijeđena otopina)  
Otopina klorovodične kiseline c(HCl)=2 mol dm<sup>-3</sup>  
Metilno crvenilo (w=0,1 % u 60 %-tnom etanolu)

### Postupak

U čašu od 250 cm<sup>3</sup> otpipetira se 20,00 cm<sup>3</sup> otopine uzorka, doda se oko 50 cm<sup>3</sup> destilirane vode i 10 cm<sup>3</sup> 2 M HCl, te nekoliko kapi metilnog crvenila. Otopini se doda 20 cm<sup>3</sup> magnezijeve miksture i zatim, kap po kap, uz snažno miješanje, koncentriranog NH<sub>3</sub> dok otopina ne postane žuta. Tekućina se miješa još oko 5 minuta, odnosno do pojave taloga i zatim doda još 5 cm<sup>3</sup> konc. NH<sub>3</sub> u suvišku.

Tako istaloženi talog magnezijamonij fosfata ostavi se stajati najmanje 4 sata ili bolje preko noći, a zatim se filtrira preko filter papira (bijela vrpca) i ispire razrijeđenom otopinom NH<sub>3</sub>. Filter papir s talogom se spali, a zatim žari na temperaturi od oko 1000 °C do konstantne mase. Izareni talog treba biti bijel ili svijetlo siv. Nakon što se talog ohladi u eksikatoru, važe se kao magnezijev pirofosfat Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

### Reakcije:



Odredite masu P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u 25 cm<sup>3</sup> otopine (mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / 25 cm<sup>3</sup> otopine).

Literatura:

1. J. J. Lagowski, C. H. Sorum, *Introduction to Semimicro Qualitative Analysis*, 8<sup>th</sup> Ed., Pearson Prentice Hall, New Jersey, 2004.
2. D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, *Osnove analitičke kemije*, prijevod: N. Kujundžić, V. Allegretti Živčić, A. Živković, Školska knjiga, Zagreb 1999.
1. D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 8. izd., Thomson, Brooks/Cole, Belmont CA, 2004.
2. M. Kaštelan-Macan, *Kemijska analiza u sustavu kvalitete*, Školska knjiga, Zagreb, 2003.
3. H.P. Latscha, G.W. Linti, H.A. Klein, *Analytische Chemie*, Springer-Verlag 2004.